UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

TESE DE DOUTORADO

CATALISADORES Ni/MgO-SiO₂ APLICADOS NA REAÇÃO DE
REFORMA A VAPOR DE GLICEROL

VIVIAN VAZQUEZ THYSSEN

SÃO CARLOS – SP

ABRIL, 2016

VIVIAN VAZQUEZ THYSSEN

CATALISADORES Ni/MgO-SiO₂ APLICADOS NA REAÇÃO DE
REFORMA A VAPOR DE GLICEROL

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química
Orientação: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

SÃO CARLOS – SP

ABRIL, 2016

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pela infraestrutura oferecida para a realização do trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas análises de DRX *in situ*.

À professora Elisabete pela orientação, ensinamento, incentivo e dedicação desde o começo do meu trabalho no Laboratório de Catálise Heterogênea, o que foi MUITO tempo.

À Alessandra pela (muita) paciência como técnica e (muita) ajuda de todos os dias.

Ao pessoal do laboratório: Aline, Ana Maria, Augusto, Débora, Francielle, Guilherme, Kariny e Luciano. Aos alunos de IC que eu tive o prazer de orientar e me ajudaram com parte do doutorado: Fernando e Douglas. Ao grupo oficial da gordice: Gabriella e Thaisa (responsável por suprir o grupo).

Aos amigos que “abandonei”, que se mantiveram sempre ao meu lado nos momentos que precisei. Em especial à Fefa, Ká e Paula – que sempre me proporcionaram momentos inesquecíveis ao longo de todos esses (muitos) anos que os conheço e que me fizeram ser a pessoa que sou hoje.

Aos amigos de São Carlos, que me proporcionaram alguns dos melhores momentos da minha vida, e me ensinaram a viver como uma família longe de casa, muitos desde o início da graduação. Em especial à Bife, Jojo, Fer, Daia, Neguinho, Pro, James, Lísias, Brunella, Herbert e nosso açaí mensal.

Ao Love, que me acompanhou desde o início do doutorado juntamente com nossa montanha russa emocional, e tem tido toda paciência do mundo nessa última etapa!!!

À minha família – padrinhos lindos, tios e primos – que sempre foi meu alicerce para que eu continuasse lutando pelo que eu quero na vida.

Ao meu pai e à Maria Eunice que, as vezes, mesmo não concordando com certas escolhas de vida, sempre estiveram ao meu lado.

À minha mãe que mesmo me fazendo surtar de vez em quando (lê-se: sempre), nunca deixou de estar ao meu lado me incentivando a seguir as escolhas que fiz na vida, torcendo por mim e nunca me deixando cair.

Aos meus irmãos, razões do meu viver, Gabriel e Rafael, simplesmente por existirem e estarem ali.

À todos, muito obrigada!

"Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme."

A.L. Lavoisier

RESUMO

Catalisadores de Ni (10% em massa) suportado em matrizes mistas MgO-SiO₂ foram aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. Os efeitos do teor de MgO como aditivo e do método de preparação foram avaliados frente às propriedades físico-químicas e texturais dos materiais; assim como à atividade, seletividade, estabilidade e formação de carbono na reforma a vapor do glicerol. Os catalisadores foram preparados com diferentes teores mássicos de MgO (10%, 30% e 50%) sobre SiO₂ comercial, utilizando processo via seca (mistura física) e via úmida (impregnação sequencial com diferentes solventes: água, etanol e acetona). Foram utilizadas as técnicas de caracterização de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, fisissorção de nitrogênio, difratometria de raios X, termogravimetria, difratometria de raios X *in situ* com O₂, redução a temperatura programada com H₂, difratometria de raios X *in situ* com H₂, dessorção a temperatura programada com H₂ e microscopia eletrônica de varredura. Foi observado que o Ni(II) interage de forma variada com os suportes com diferentes teores de MgO, e que a polaridade do solvente de impregnação utilizado no processo de preparação influencia as propriedades dos catalisadores. A fim de verificar a atividade, seletividade e deposição de carbono; os catalisadores foram testados na reação de reforma a vapor de glicerol a 600°C, por um período de 5h e razão molar água:glicerol de 12:1. Após as reações, os catalisadores foram novamente submetidos às análises de termogravimetria, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, visando a caracterização dos depósitos de carbono obtidos durante o processo catalítico. Os catalisadores de matrizes mistas se mostraram ativos e apresentaram seletividades similares para os produtos gasosos CH₄, CO e CO₂, além de um alto rendimento em H₂. Observou-se que a adição de MgO no suporte, aumentou a dispersão do Ni(II) no material, que por sua vez, influenciou na quantidade de carbono depositado ao longo da reação. A polaridade do solvente de impregnação também teve influência na dispersão metálica, sendo que, quanto menor a polaridade do solvente, maior foi a dispersão obtida no catalisador, e menor a deposição de carbono na reação. O material que apresentou o melhor desempenho catalítico frente ao rendimento de H₂ e à deposição de carbono, foi o catalisador preparado com 30% de MgO com etanol como solvente de impregnação.

ABSTRACT

Ni catalysts (10wt%) supported on MgO-SiO₂ were assessed in glycerol steam reforming reaction. The effects of MgO as additive and preparation method were evaluated on physico-chemical and textural materials properties; as their activity, selectivity, stability and carbon formation in glycerol steam reforming. The catalysts were prepared with different amounts of MgO (10wt%, 30wt% and 50wt%) on commercial SiO₂ by dry process (physical mixture) and wet process (sequential impregnation with water, ethanol and acetone as solvents). Samples were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy, nitrogen physisorption, X-ray diffraction, thermogravimetry, *in situ* X-ray diffraction with O₂, temperature programmed reduction with H₂, *in situ* X-ray diffraction with H₂, temperature programmed desorption with H₂ and scanning electron microscopy. It was observed that the Ni(II) interacts differently with supports with different MgO content, and the polarity of impregnation solvent used in preparation process influences on catalysts properties. In order to evaluate the activity, selectivity and carbon deposition, the catalysts were tested in glycerol steam reforming reaction at 600°C for 5h and water:glycerol molar ratio of 12:1. After reaction, carbon deposits obtained during the catalytic process were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Mixed matrices catalysts were active in glycerol steam reforming and showed similar selectivity for the gaseous products (H₂, CH₄, CO and CO₂), with a high H₂ yield. It was observed that the addition of MgO increased Ni(II) dispersion on material, which influenced on the quantity of carbon deposited during reaction. Polarity of impregnation solvent had also influence on metallic dispersion, and smaller the solvent polarity, higher the dispersion obtained in the catalyst, and lower the carbon deposition on reaction. The material that showed the best catalytic performance in H₂ yield and carbon deposition, was the catalyst prepared with 30wt% of MgO with ethanol as impregnation solvent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissão de CO ₂ no ciclo de queima de combustíveis	17
Figura 2 - Consumo de energia no Brasil	18
Figura 3 - Reação de transesterificação	20
Figura 4 - Consumo global do glicerol sob diferentes aplicações.....	21
Figura 5 - Diferentes reações com glicerol que conduzem a produtos de alto valor agregado	22
Figura 6 - Processo de transformação de uma célula a combustível com H ₂ provindo de gás natural.....	23
Figura 7 - Publicações por tema, de 2005 a 2015	24
Figura 8 - Perfil de RTP-H ₂ do padrão utilizado de Ag ₂ O para a quantificação do consumo de H ₂ nas análises dos catalisadores	43
Figura 9 - Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos	48
Figura 10 - Comportamento da área específica com o teor de MgO no material	55
Figura 11 - DRX dos suportes puros e padrão de difração do MgO.....	56
Figura 12 - DRX dos suportes mistos e padrões de difração do MgO e do MSH.....	57
Figura 13 - DRX dos catalisadores puros e padrões de difração do NiO e do MgNiO ₂	59
Figura 14 - DRX das amostras M e NM.....	60
Figura 15 - Simetria cúbica de face centrada (fcc)	60
Figura 16 - DRX dos catalisadores mistos e padrões de difração do MgNiO ₂ e do MNSH.....	62
Figura 17 - Perfis de perda de massa dos suportes	63
Figura 18 - DRX-O ₂ do suporte 30MS até 1000°C e padrões de difração do MgO, do MSH e do MS	65
Figura 19 - RTP-H ₂ dos suportes	67
Figura 20 - RTP-H ₂ dos catalisadores	67

Figura 21 - DRX-H ₂ do suporte M e padrão de difração do MgO	70
Figura 22 - DRX-H ₂ do suporte 30MS e padrões de difração do MgO e do MS.....	71
Figura 23 - RVG com os catalisadores NS e NM	75
Figura 24 - RVG com os catalisadores N10MS, N30MS e N50MS	76
Figura 25 - DRX dos catalisadores pós-RVG e padrões de difração do carbono e do Ni ⁰	79
Figura 26 - MEV do catalisador NS	80
Figura 27 - MEV do catalisador NS pós-RVG.....	80
Figura 28 - MEV do catalisador N10MS	81
Figura 29 - MEV do catalisador N10MS pós-RVG.....	81
Figura 30 - MEV do catalisador N30MS	82
Figura 31 - MEV do catalisador N30MS pós-RVG.....	82
Figura 32 - MEV do catalisador N50MS	83
Figura 33 - MEV do catalisador N50MS pós-RVG.....	83
Figura 34 - MEV do catalisador NM.....	84
Figura 35 - MEV do catalisador NM pós-RVG	84
Figura 36 - Esquema de formação de C filamentososo num catalisador com Ni como fase ativa.....	86
Figura 37 - RVG de estabilidade com os catalisadores N30MS e N50MS	87
Figura 38 - Comportamento da área específica com os diferentes solventes de impregnação.....	90
Figura 39 - Ilustração do depósito de precursor nos poros pela taxa de secagem...	91
Figura 40 - DRX dos suportes e padrões de difração do MgO e do MSH	93
Figura 41 - DRX dos catalisadores e padrões de difração do MgNiO ₂ e do MNSH	95
Figura 42 - DRX das amostras 30MS-AC, N30MS-AC, 30MS-MF e N30MS-MF	96
Figura 43 - RTP-H ₂ dos suportes	97
Figura 44 - RTP-H ₂ dos catalisadores	97

Figura 45 - RTP-H ₂ dos catalisadores em função do tempo de análise e temperatura	99
Figura 46 - DRX-H ₂ do catalisador N30MS-ET e padrão de difração do Ni ⁰	100
Figura 47 - DRX-H ₂ do catalisador N30MS-AG e padrão de difração do Ni ⁰	101
Figura 48 - RVG com os catalisadores N30MS-ET, N30MS-AG*, N30MS-AC e N30MS-MF	104
Figura 49 - DRX dos catalisadores pós-RVG e padrão de difração do carbono e do Ni ⁰	106
Figura 50 - MEV do catalisador N30MS-MF	107
Figura 51 - MEV do catalisador N30MS-MF pós-RVG	108
Figura 52 - RVG de estabilidade com o catalisador N30MS-ET	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das amostras	53
Tabela 2 - Área superficial específica das amostras.....	54
Tabela 3 - Porcentagem de perda de massa total dos suportes.....	64
Tabela 4 - Dados obtidos a partir dos perfis de redução dos catalisadores.....	69
Tabela 5 - Dados obtidos a partir dos perfis de dessorção dos catalisadores	72
Tabela 6 - Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos, carbono formado na reação de 5h e atividade.....	74
Tabela 7 - Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos, carbono formado na reação de 5h e de 10h e atividade.....	87
Tabela 8 - Composição química das amostras	89
Tabela 9 - Área superficial específica das amostras.....	90
Tabela 10 - Dados obtidos pela análise de RTP- H_2	99
Tabela 11 - Dados obtidos pela análise de DTP- H_2	102
Tabela 12 - Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos e carbono formado na reação de 5h	103
Tabela 13 - Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos e carbono formado na reação de 5h e de 10h	109

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	$n_{H_2} = \frac{A \cdot n_{H_2-Ag_2O}}{A_{Ag_2O}} = 5,2 \times 10^{-6} \cdot A$	43
Equação 2	$n_{H_2-T} = n_{\text{óxido}} \cdot n_{H_2-Ni(II)}$	44
Equação 3	$\%R = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2-T}} \cdot 100$	44
Equação 4	$S_M = \frac{n_m^a \cdot N \cdot n}{n_s}$	45
Equação 5	$\%D_M = \left(\frac{n_m^a \cdot M \cdot n}{y} \right) \cdot 100$	46
Equação 6	$H_2 = \frac{H_{2 \text{ mol produzido}}}{n_{\text{total}}}$	49
Equação 7	$C_i = \frac{C_{i \text{ mol produzido}}}{n_{\text{total}}}$	49
Equação 8	$A = \frac{\sum C_{\text{mol gás}}}{t_{\text{reação}} \cdot S_M \cdot m_{\text{cat}} \cdot n_s}$	49
Equação 9	$\%T = \left(\frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot 100$	50
Equação 10	$\%G = \left(\frac{\sum C_{\text{mol gás}}}{3 \cdot n_{\text{total}}} \right) \cdot 100$	50
Equação 11	$\%L = \%T - \%G$	50

LISTA DE REAÇÕES

1)	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_{3(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightleftharpoons 3\text{CO}_{2(\text{g})} + 7\text{H}_{2(\text{g})}$	23
2)	$\text{CO}_{(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{v})}$	25
3)	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})}$	25
4)	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_{3(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{CH}_{4(\text{g})} + \text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})}$	25
5)	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_{3(\text{g})} \rightleftharpoons 3\text{CO}_{(\text{g})} + 4\text{H}_{2(\text{g})}$	26
6)	$\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$	26
7)	$2\text{CO}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$	30
8)	$\text{CH}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$	30
9)	$\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$	30
10)	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$	30
11)	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{H}_2\text{O}$	42
12)	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + 2\text{H}^+$	43
13)	$2\text{Ni}^0 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ni-H}$	45
14)	$8\text{MgO} + 8\text{SiO}_2 + 16\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	58
15)	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2$	64
16)	$2\text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{CH}_{4(\text{g})}$	77

SUMÁRIO

Agradecimentos

Epígrafe

Resumo

Abstract

Lista de figuras

Lista de tabelas

Lista de equações

Lista de reações

1. Introdução	17
2. Revisão Bibliográfica	25
2.1. Os desafios da RVG	25
2.2. Influência de diferentes parâmetros termodinâmicos na RVG.....	26
2.3. Ni como fase ativa do catalisador	30
2.4. SiO ₂ como suporte do catalisador.....	32
2.5. MgO como aditivo do catalisador.....	34
2.6. Método de preparação do catalisador.....	35
3. Objetivos	37
4. Parte Experimental	38
4.1. Efeito do teor de MgO como aditivo	38
4.1.1. Preparação dos materiais	38
4.1.2. Caracterização dos materiais	39
4.1.2.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	39
4.1.2.2. Fisissorção de nitrogênio	40
4.1.2.3. Difratometria de raios X	40
4.1.2.4. Análise termogravimétrica.....	41
4.1.2.5. Difratometria de raios X <i>in situ</i> com O ₂	41
4.1.2.6. Redução a temperatura programada com H ₂	42
4.1.2.7. Difratometria de raios X <i>in situ</i> com H ₂	44

4.1.2.8.	Dessorção a temperatura programada com H ₂	45
4.1.2.9.	Microscopia eletrônica de varredura	46
4.1.3.	Ensaio Catalítico	47
4.1.3.1.	Análise da fase gasosa	48
4.1.3.2.	Análise do glicerol não reagido na fase líquida	49
4.1.3.3.	Análise dos produtos na fase líquida	50
4.1.3.4.	Caracterização dos catalisadores pós reação	50
4.2.	Efeito do método de preparação	51
4.2.1.	Preparação dos materiais	51
4.2.2.	Caracterização dos materiais	52
4.2.3.	Ensaio catalítico	52
5.	Resultados e Discussão	53
5.1.	Efeito do teor de MgO como aditivo	53
5.1.1.	Caracterização dos materiais	53
5.1.1.1.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	53
5.1.1.2.	Fisissorção de nitrogênio	54
5.1.1.3.	Difratometria de raios X	55
5.1.1.4.	Análise termogravimétrica	63
5.1.1.5.	Difratometria de raios X <i>in situ</i> com O ₂	64
5.1.1.6.	Redução a temperatura programada com H ₂	66
5.1.1.7.	Difratometria de raios X <i>in situ</i> com H ₂	69
5.1.1.8.	Dessorção a temperatura programada com H ₂	72
5.1.2.	Ensaio Catalítico	73
5.1.2.1.	Difratometria de raios X	78
5.1.2.1.	Microscopia eletrônica de varredura	80
5.1.2.2.	Teste catalítico de estabilidade	87
5.2.	Efeito do método de preparação	88
5.2.1.	Caracterização dos materiais	88
5.2.1.1.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	88
5.2.1.2.	Fisissorção de nitrogênio	89
5.2.1.3.	Difratometria de raios X	92
5.2.1.4.	Redução a temperatura programada com H ₂	96
5.2.1.1.	Difratometria de raios X <i>in situ</i> com H ₂	100
5.2.1.2.	Dessorção a temperatura programada com H ₂	102
5.2.2.	Ensaio catalítico	103
5.2.2.1.	Difratometria de raios X	105
5.2.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura	107
5.2.2.3.	Teste catalítico de estabilidade	108

6. Considerações finais.....	111
7. Conclusões	114
Referências Bibliográficas	115
APÊNDICE A – Catálise heterogênea	123
APÊNDICE B – Catalisadores heterogêneos	126
APÊNDICE C – Caracterização.....	132
Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	132
Fisissorção de nitrogênio	133
Difratometria de raios X	135
Análise termogravimétrica.....	137
Redução a temperatura programada com H ₂	138
Dessorção a temperatura programada com H ₂	139
Microscopia eletrônica de varredura	139
APÊNDICE D – Ensaios catalíticos	141
Análise da fase gasosa	141
Análise dos produtos na fase líquida	141

1. INTRODUÇÃO

Derivados de biomassa renovável, os biocombustíveis podem substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural na geração de energia. Devido a sua compatibilidade com os combustíveis fósseis, utilizados desde o início do século XX, o uso de biocombustíveis como fonte de energia tem atraído grande interesse mundial, aumentando a busca por fontes renováveis como alternativas estratégicas ao petróleo. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Acesso à informação ANP)

Diferente da queima de combustíveis fósseis, considerada principal fonte de gases do efeito estufa, os gases gerados na queima de biocombustíveis são reabsorvidos no crescimento da safra seguinte de sua fonte, havendo um equilíbrio entre a emissão e a absorção de poluentes, como ilustrado na Figura 1. Considerada uma fonte de energia limpa, os biocombustíveis causam um impacto muito menor no meio ambiente do que os combustíveis fósseis, sendo este o seu principal papel na matriz energética.

Figura 1 - Emissão de CO₂ no ciclo de queima de combustíveis

Fonte: SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1187-1213, 2015a.

Cerca de 62% da energia consumida em residências, 56% da energia consumida em indústrias e 17% dos combustíveis consumidos em transportes em território nacional já são providos de fontes renováveis (Figura 2). (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Acesso à informação ANP; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA)

Figura 2 - Consumo de energia no Brasil

Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional:** BEN 2015. [S.I.], Ano Base 2014. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/>>. Acesso em: 23 fev. 2016.

Atualmente, considerado líder mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Acesso à informação ANP; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). Em 2013, o total de emissões antrópicas associadas à matriz energética brasileira atingiu 459 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente (t CO₂-eq), alta de 6,9% em relação a 2012, sendo a maior parte (215,3t CO₂-eq) gerada no setor de transporte. Mesmo assim, a economia brasileira continua sendo, em média, 1,25 vezes menos intensa em carbono que a economia europeia, 2 vezes menos que a economia americana e 4 vezes menos que a economia chinesa. (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA)

Os dois principais biocombustíveis usados no Brasil são o etanol, produzido a partir da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais e utilizado em motores a diesel em qualquer concentração de mistura com o diesel mineral. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Acesso à informação ANP)

Desde novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém, obrigatoriamente, 7% de biodiesel. O CNPE (Conselho Nacional de Política Energética) tem elevado continuamente o percentual de adição de biodiesel ao óleo diesel, demonstrando o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo país na produção e no uso de biocombustíveis em larga escala. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Acesso à informação ANP)

A crescente produção e uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social além de diminuir a dependência do diesel importado. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Acesso à informação ANP)

Diferentes espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-mansão. Porém, para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação (Figura 3), realizado nas instalações produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP (Agência

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Acesso à informação ANP)

Figura 3 - Reação de transesterificação

Fonte: SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1187-1213, 2015a.

Existem, atualmente, 53 plantas produtoras de biodiesel por transesterificação autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total de cerca de 20mil m³ de biodiesel por dia. No mês de dezembro de 2015, foram produzidos por volta de 300mil m³ de biodiesel no país. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Boletim Mensal do Biodiesel)

Para cada 90m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados aproximadamente 10m³ de glicerol. Somente no mês de janeiro de 2016, gerou-se, no Brasil, aproximadamente 33mil m³ de glicerol como subproduto da obtenção do biodiesel. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: Boletim Mensal do Biodiesel)

De acordo com a ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), em 2008, o consumo nacional de glicerol não passou de 28mil m³, valor este muito inferior ao produzido naquele ano, de 42mil m³. (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JÚNIOR, 2013)

Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerol, sendo necessária a busca de novas aplicações de aproveitamento deste subproduto para a obtenção de produtos químicos de valor agregado.

Atualmente, o glicerol (1,2,3-propanotriol) possui ampla aplicação industrial (Figura 4) com destaque para a fabricação de cosméticos, detergentes e fármacos etc. (LOPES; CECHINEL; WENTZ, 2011)

Figura 4 - Consumo global do glicerol sob diferentes aplicações

Fonte: LOPES, A. N.; CECHINEL, C. A.; WENTZ, A. P. Co-produto do biodiesel – novas aplicações para glicerina. *Diálogos & Ciência – Revista da Faculdade de Tecnologia e Ciências – Rede de Ensino FTC*, v. 9, n. 27, p. 1-14, 2011.

O glicerol pode ser convertido em promissoras *commodities* químicas e também em combustíveis por meio de processos químicos catalíticos, tais como oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação catalítica, pirólise e gaseificação, entre outros processos (Figura 5). Assim, a busca por novas

aplicações de baixo custo para esta matéria-prima tem sido um amplo campo de pesquisa nos últimos anos. (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JÚNIOR, 2013; SAD et al., 2015)

Figura 5 - Diferentes reações com glicerol que conduzem a produtos de alto valor agregado

Fonte: SAD, M. E.; DUARTE, H. A.; VIGNATTI, C. H.; PADRÓ, C. L.; APESTEGUÍA, C. R. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 6097-6106, 2015.

Uma promissora possibilidade de utilização do glicerol seria a sua aplicação no processo de produção de hidrogênio (H_2) para células a combustível. A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que combina H_2 e O_2 para produzir eletricidade e água (Figura 6), podendo ser empregada em aplicações móveis ou estacionárias, para uso residencial, comercial e industrial. Este dispositivo destaca-se dentre as diferentes tecnologias para a geração de energia sustentável, pois produz energia elétrica a partir de fontes renováveis com emissões de poluentes praticamente nulas. (FIERRO et al., 2005)

Atualmente, os principais processos de produção de H_2 incluem as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e álcoois. Entre os hidrocarbonetos, encontram-se o metano (CH_4) - principal componente do gás natural e, atualmente, principal

rota de obtenção de H_2 - e a nafta - subproduto do refino do petróleo. Já entre os álcoois, pode-se citar o metanol e o etanol, que já foram bastante estudados para este fim, além do glicerol que tem surgido como atrativo reagente no processo de reforma a vapor (Figura 5 e Figura 7).

Figura 6 - Processo de transformação de uma célula a combustível com H_2 provindo de gás natural

Fonte: WIKIPEDIA - A enciclopédia viva. **Célula de combustível.** [S.l.], 2016. Disponível em: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/86/Fuel_cell_PT.svg/2000px-Fuel_cell_PT.svg.png. Acesso em: 27 jan. 2016.

A reação de reforma a vapor de glicerol (RVG – 1) ainda é pouco estudada, como observado na Figura 7, mas tem sido apresentada como uma promissora alternativa energética, visto que a partir de 1 mol de glicerol pode-se chegar a produzir 7 mols de H_2 .

Além disso, o glicerol apresenta características diferenciais, como ausência de cor e odor, e baixa toxicidade, sendo considerado um reagente interessante para esse processo. (LOPES; CECHINEL; WENTZ, 2011)

Figura 7 - Publicações por tema, de 2005 a 2015

Fonte: ELSEVIER. Science Direct: Plataforma de busca Science Direct. [S.l.], [20--]. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 24 jan. 2016.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. OS DESAFIOS DA RVG

A RVG, assim como qualquer outro processo químico, apresenta desafios que precisam ser superados para que sua aplicação seja industrialmente viável. Um dos principais pontos a serem abordados é o fato de ser uma reação endotérmica (1) que requer altas temperaturas e assim, custos operacionais elevados.

Além da necessidade de altas temperaturas, a RVG, assim como outras reações de reforma a vapor, carrega consigo reações paralelas em seu processo, que afetam tanto a produção, quanto a pureza do H₂ formado. As principais reações paralelas (2-4) levam a formação de metano (CH₄), tanto via monóxido de carbono (CO), quanto via dióxido de carbono (CO₂), e também pela reação de hidrogenólise do glicerol.

Embora, teoricamente, 7 mols de H₂ possam ser produzidos a partir de 1 mol de glicerol (1), estudos mostram que o rendimento de H₂ na RVG apresenta um limite máximo menor que 7, e que esse rendimento, assim como o rendimento dos subprodutos, depende das condições reacionais utilizadas no processo. (IRIONDO et al., 2009; DIEUZEIDE et al., 2012; DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013; THYSSEN; ASSAF, 2014; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2015)

Outro obstáculo apresentado por reações de reforma a vapor é a formação de coque ao longo da reação. A deposição de carbono na superfície do catalisador utilizado pra a RVG pode levar a desativação do material, afetando assim a pureza e

o rendimento de H₂, além da estabilidade do sistema. (THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2015)

Tendo em vista os desafios apresentados pela aplicação da RVG para a produção de H₂, estudos têm sido realizados a fim de minimizar ao máximo a dificuldade de tornar esse processo industrialmente viável. (THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013; THYSSEN; ASSAF, 2014; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2015)

2.2. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NA RVG

A RVG (1) é um processo químico limitado pelo equilíbrio termodinâmico que envolve a decomposição direta do glicerol (5) seguida da reação de deslocamento gás-água (6).

É importante entender quais são e como os diferentes parâmetros termodinâmicos interferem neste equilíbrio, sendo que, diversos estudos publicados têm como foco principal a termodinâmica da RVG (ADHIKARI et al., 2007; ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008; ROSSI et al., 2008).

Um dos principais parâmetros que afetam qualquer sistema reacional é a temperatura. Uma vez que a decomposição direta do glicerol (5) é altamente endotérmica e a reação de deslocamento gás-água (6) apresenta uma entalpia negativa e baixa (sendo então, pouco exotérmica), a reação global da RVG (1) é endotérmica e como já mencionado anteriormente, altas temperaturas beneficiam a reforma do glicerol e assim, a produção de H₂.

Assim como o H₂, a produção de CO, CO₂ e CH₄ também é afetada pela temperatura. Visto que as reações de metanação (2-4) e de deslocamento gás-água

(6) são reações exotérmicas, em baixas temperaturas têm-se principalmente o favorecimento dessas reações paralelas. (WANG et al., 2013)

Muitos autores têm estudado a variação de temperatura na RVG para se determinar uma temperatura ideal, na qual a conversão do glicerol e a produção de H_2 sejam máximas, e chegaram a um intervalo entre 550°C e 700°C. (SWAMI; ABRAHAM, 2006; ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007; BUFFONI et al., 2009; CHEN et al., 2009; CHIODO et al., 2010; DOU et al., 2010; MANFRO et al., 2011; DIEUZEIDE et al., 2012; SANCHEZ; COMELLI, 2014; THYSSEN; ASSAF, 2014) Porém, altas temperaturas não são interessantes do ponto de vista econômico, já que aumentam o custo do processo na indústria. Assim, é necessário encontrar alternativas para maximizar a produção de H_2 que não sejam em temperaturas muito elevadas.

Shao et al. (2014) aplicaram o catalisador Ni/CeZrO na RVG a 500°C, 600°C e 700°C a fim de observar o efeito da temperatura de reação na conversão do glicerol. Os autores concluíram que com o aumento da temperatura de reação a conversão do glicerol aumenta, sendo que a 700°C a conversão do reagente é completa. Os estudos mostraram também que em altas temperaturas a reação reversa de deslocamento gás-água (6) é favorecida. Observou-se também que o catalisador se manteve estável todo o tempo de reação de 12h a 500°C e a 600°C, enquanto que a 700°C, houve um decaimento contínuo na seletividade para H_2 e CO_2 , ao mesmo tempo que a seletividade para CO aumentou.

Catalisadores Ni/La₂O₃-SiO₂ preparados por diferentes métodos foram aplicados na RVG por Thyssen e Assaf (2014) nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C. Observou-se que a temperatura é um parâmetro termodinâmico que influencia nos resultados das reações, sendo que, dependendo do equilíbrio termodinâmico das reações paralelas, há uma maior formação de produtos indesejáveis ou desejáveis. No caso deste trabalho, observou-se uma menor formação de carbono ao longo da reação com o aumento da temperatura. O catalisador avaliado apresentou o melhor desempenho a 600°C numa reação de 12h, com a maior parte da conversão do glicerol em produtos gasosos, enquanto que a 700°C, a conversão do glicerol foi maior para produtos líquidos.

Sanchez e Comelli (2014) aplicaram catalisadores Co-Ni/Al₂O₃ na RVG a 300°C, 500°C e 700°C. Os autores observaram que a produção majoritária, em

todas as temperaturas, foi de H_2 seguida de CO_2 , CO e CH_4 em pequenas proporções. Observaram também que a produção de CH_4 foi favorecida em maiores temperaturas.

Thyssen, Maia e Assaf (2015) estudaram catalisadores baseados em Cu-Ni suportados em $\gamma-Al_2O_3$ e SiO_2 aplicados na RVG a $500^\circ C$, $600^\circ C$ e $700^\circ C$. Os autores observaram que com o aumento da temperatura há um favorecimento na reação da decomposição térmica do glicerol (5), havendo uma maior formação de CO e H_2 a $700^\circ C$ do que a $500^\circ C$ e a $600^\circ C$.

O desempenho catalítico de materiais Ni/Al_2O_3 frente à RVG em diferentes condições operacionais foi estudado por Go et al. (2015). Os catalisadores foram aplicados em testes catalíticos numa faixa de temperatura de $350^\circ C$ a $650^\circ C$, e se mostraram mais seletivos para H_2 em altas temperaturas, ao mesmo tempo que a conversão do glicerol foi maximizada e a deposição de carbono inibida. Os autores concluíram que os produtos majoritários na fase gasosa da RVG (H_2 , CO_2 e CO) são fortemente influenciados pela temperatura de reação; enquanto a produção de H_2 e de CO é favorecida em maiores temperaturas (dentro da faixa estudada), a produção de CO_2 é desfavorecida.

A pressão é também um importante parâmetro termodinâmico a ser considerado, tendo uma grande influência no desempenho de sistemas reacionais. Sabendo que a RVG (1) apresenta uma variação no número total de mol, a pressão afetaria o seu equilíbrio termodinâmico pelo princípio de *Le Chatelier*. Neste caso, o aumento da pressão no meio reacional levaria a uma baixa produção de H_2 no equilíbrio. Estudos mostram que seria vantajoso realizar o processo em pressões baixas, pois deslocaria o equilíbrio da reação para uma maior produção de H_2 , além de ser industrialmente mais viável (CHEN et al., 2011). Pressões abaixo da atmosférica seriam interessantes, porém inviáveis economicamente, assim, a alternativa para se chegar a pressões baixas que sejam aceitáveis para a indústria química seria o emprego de gás de arraste para diluir os reagentes, diminuindo assim suas pressões parciais.

Chen et al. (2011) estudaram o efeito do gás de arraste na RVG e chegaram à conclusão de que aumentando a quantidade de gás de arraste na reação, não só se

aumenta a produção de H_2 como também se consegue uma temperatura ótima de reação mais baixa.

O efeito da pressão (1-5 atm) no rendimento de H_2 e CH_4 na RVG foi analisado por Silva, Soria e Madeira (2015b). Os autores observaram que em altas pressões o rendimento do H_2 sofre um efeito negativo, já que, com uma alta pressão aplicada, o equilíbrio termodinâmico das reações de metanação (2-3) é deslocado no sentido da produção do menor número total de mol; sendo assim, há um aumento na geração de CH_4 enquanto o rendimento do H_2 decai.

Go et al. (2015) estudaram também, além do efeito da temperatura, o efeito da pressão na RVG. Os autores mostraram que a seletividade em H_2 cai de 64% para 50% quando a pressão é elevada de 1 para 8 bar. As seletividades em CO_2 e em CH_4 aumentam, já que uma alta pressão favorece reações de metanação (2-3). A conversão do glicerol também é afetada com a pressão, uma vez que foi observada uma queda da conversão de 94% para 75% com o aumento da pressão. Os autores também analisaram o tamanho de cristalito de NiO em diferentes pressões e observaram que, com o aumento da pressão, há o aumento do tamanho do cristalito, que pode ser explicado pelo fenômeno da sinterização.

Considerando novamente o princípio de *Le Chatelier*, a razão molar água/glicerol também seria de grande influência na produção de H_2 no equilíbrio da reação. É esperado que, quanto maior a razão molar água/glicerol utilizada na reação, maior será a produção de H_2 no equilíbrio. Isso ocorre devido ao descolamento do equilíbrio da reação para o consumo do excesso de água no meio reacional, aumentando assim a produção de H_2 . De fato, muitos estudos mostram que a razão molar água/glicerol entre 9 e 12 apresenta os melhores desempenhos reacionais com uma máxima produção de H_2 . (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008; CHEN et al., 2011; BOBADILLA et al., 2015; SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015b)

Estudos realizados por Hajjaji et al. (2014) mostraram que o rendimento em H_2 aumenta com o aumento da razão água/glicerol de 4 para 15 em qualquer temperatura de reação. Para razões molares acima de 9, o aumento no rendimento em H_2 ocorre numa baixa taxa, especialmente em altas temperaturas.

Bobadilla et al. (2015) mostraram que maiores razões água/glicerol, além de levarem a maiores rendimentos em H₂, e previnem a formação de coque. Os autores selecionaram uma concentração ótima de glicerol em 30% em massa na alimentação, ou seja, uma razão água/glicerol de 12/1, em que um máximo de H₂ seria produzido segundo análises termodinâmicas.

Todos os parâmetros termodinâmicos apresentados acima influenciam também a formação de coque durante a reação. Pesquisadores têm estudado a formação de coque na RVG e chegaram à conclusão de que o carbono pode ser formado principalmente pelas reações 7-10. (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Estudos mostram que, a fim de evitar a formação de carbono ao longo da reação, o que levaria a uma possível desativação do material catalítico, altas temperaturas e elevada razão molar água/glicerol devem ser aplicadas (WANG et al., 2013), assim como a seleção de materiais catalíticos que minimizem esse problema.

2.3. Ni COMO FASE ATIVA DO CATALISADOR

Segundo estudos realizados por Adhikari et al. (2007), a conversão catalítica do glicerol a H₂, CO₂ e CO envolve a clivagem preferencial das ligações C-C em oposição à quebra das ligações C-O; e pesquisadores sugerem que catalisadores contendo Ni favorecem a quebra da ligação C-C dos álcoois formando CH₄, CO, CO₂ e H₂ (GALVITA et al., 2001; MARIÑO et al., 2003; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013).

Os catalisadores de Ni suportados em diferentes matrizes têm mostrado atividade e seletividade apropriadas para a produção de H_2 por reforma a vapor de álcoois (VELU et al., 2002; MARIÑO et al., 2003; COMAS et al., 2004, 2006; MAIA; NAVARRO; ASSAF, 2013; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013). Apesar de muitos metais se mostrarem ativos para esse processo, o Ni parece ser o principal ingrediente ativo para essas reações de reforma, devido ao seu baixo custo e alta atividade.

Carrero, Calles e Vizcaíno (2007), que estudaram sistemas de Cu/Ni suportados, afirmam ter escolhido o Ni como um dos metais ativos para seus catalisadores devido a sua boa atividade nos processos de reforma a vapor. Porém, foi mostrado que o Ni desativa rapidamente devido a formação de carbono.

Chen et al. (2010) defendem que a grande utilização do Ni como metal ativo em catalisadores é, com certeza, devido à sua excelente propriedade de clivagem da ligação C-C e seu baixo custo. No entanto, os autores afirmam que esses catalisadores são também altamente ativos frente à deposição de carbono. Para evitar a formação de carbono, os autores sugerem que cristalitos de Ni em tamanho reduzido sejam sintetizados. Eles relatam que o tamanho das partículas metálicas de Ni é um fator importante para a formação de carbono.

Catalisadores de Ni suportado em alumina modificada foram estudados por Ochoa et al. (2010). Neste estudo, os autores analisaram o efeito da porcentagem de Ni, La, Ce e Pr na composição final dos catalisadores, que foram aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. O catalisador com 20% de Ni e 5% de cério apresentou a maior seletividade em H_2 e favoreceu uma maior proporção de formação de produtos gasosos (CH_4 , CO, CO_2 e H_2). Os autores concluíram que a concentração de Ni no catalisador afeta a seletividade em H_2 na reação de reforma a vapor de glicerol. Além disso, no geral, os autores observaram que a adição de La, Ce e Pr favorece a conversão de glicerol em produtos gasosos e evita o envenenamento do catalisador ao longo da reação.

O comportamento catalítico de um óxido misto de lantânio-zircônio com Ni, Co, Rh-Ni e Rh-Co como fase ativa foi estudado por Bespalko, Roger e Bussi (2010). Os óxidos mistos costumam ser eficientes precursores dos catalisadores utilizados para obtenção de H_2 a partir da conversão de álcoois, e o Ni é o metal mais utilizado como fase ativa por ser o mais seletivo em H_2 . Foi observado, neste trabalho, que a

adição de Rh nos sistemas favoreceu a redutibilidade dos catalisadores em uma temperatura mais baixa. A maior produção de H_2 para os catalisadores baseados em Ni pode ser devido ao favorecimento da reação de reforma do álcool e da menor formação de CH_4 pela reação de metanação (2-3), sendo que, para os catalisadores de Co ocorreu uma maior formação de CH_4 .

Catalisadores de Cu e Ni suportados em $\gamma-Al_2O_3$ e SiO_2 comerciais foram estudados frente a reforma a vapor de glicerol por Thyssen, Maia e Assaf (2015). A caracterização dos catalisadores mostrou a presença de espécies com diferentes interações com os suportes: CuO, NiO e $NiAl_2O_4$. Os testes catalíticos mostraram que a presença de $NiAl_2O_4$ desfavorece a deposição de carbono, provavelmente devido à maior dispersão do Ni na superfície do catalisador. Observou-se também que o catalisador NiSi foi o que apresentou a maior atividade para a formação de H_2 , porém, apresentou a maior deposição de carbono ao longo da reação.

Além da fácil deposição de carbono ao longo da reação em catalisadores que levam Ni como fase ativa, as partículas de Ni em altas temperaturas podem passar por processos de sinterização; e, visto que, a atividade catalítica depende da fase ativa do catalisador e da área de superfície, o processo de sinterização deve ser evitado para que o catalisador apresente boa atividade e seletividade ao longo da reação. (CHEN et al., 2010)

Estudos sugerem que o desempenho de catalisadores de Ni pode ser melhorado utilizando materiais adequados como suporte. (GALVITA et al., 2001; MARIÑO et al., 2003; THYSEN; MAIA; ASSAF, 2013) Desta maneira, é importante selecionar suportes que evitem a sinterização do Ni e a deposição de carbono ao longo da reação para que o sistema catalítico seja otimizado e os resultados satisfatórios.

2.4. SiO_2 COMO SUPORTE DO CATALISADOR

Carrero, Calles e Vizcaíno (2007) estudaram catalisadores de Ni utilizando peneiras moleculares de sílica (SBA-15) como suporte. Estes catalisadores exibiram

um bom desempenho catalítico na reforma a vapor de etanol a 600°C, mesmo a sílica sendo considerada inerte frente a essa reação (THYSSEN; ASSAF, 2014).

Nichele et al. (2012) estudaram a atividade de catalisadores de Ni suportado em TiO₂, SBA-15 e ZrO₂ na reforma a vapor de glicerol a 500°C e a 650°C por 20h. Neste trabalho, os autores avaliaram o efeito do suporte sobre o desempenho catalítico do Ni, e chegaram à conclusão de que o suporte influencia muito a atividade do metal utilizado como fase ativa. Baseado nos resultados experimentais, foi evidenciado que a natureza do suporte afeta sobretudo a estabilidade da fase ativa. Em particular, a forte interação entre a fase metálica e o suporte assegura a atividade, estabilidade e seletividade do catalisador nas reações de reforma a vapor de glicerol. O ZrO₂ provou ser o melhor suporte dentre os estudados por possuir todas as características necessárias: área superficial elevada, estabilidade nas condições de reação utilizadas no trabalho e interações fortes com a fase metálica; ao contrário da sílica que apresentou fracas interações com o Ni, mesmo com uma elevada área superficial.

Catalisadores baseados em Cu-Ni suportados em γ -Al₂O₃ e SiO₂ foram estudados por Thyssen, Maia e Assaf (2015). Na caracterização dos catalisadores, foram observadas diferentes interações entre metal e suporte, os catalisadores suportados em alumina mostraram interações mais fortes do que os suportados em sílica. Essas interações refletiram no desempenho catalítico dos materiais, e como foi observado neste trabalho, a maior interação metal-suporte, como a formação de aluminato de níquel, impediu a desativação do catalisador por deposição de carbono e sinterização.

Fica evidente que a natureza do suporte afeta muito a estabilidade da fase ativa do material. Para que se alcance uma fase ativa altamente estável, fortes interações entre a fase metálica e o suporte são necessárias. Essas fortes interações também levam a uma maior atividade e seletividade dos catalisadores.

Dentre os suportes utilizados em reações de reforma, a SiO₂ sintética amorfa destaca-se devido a sua elevada área superficial e sua propriedade de fraca acidez (CHEN et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013). Porém, como observado em muitos estudos, a SiO₂ não apresenta uma boa interação com a fase ativa do catalisador, o que poderia facilitar a sinterização do metal, assim como a deposição

de carbono ao longo da reação; sendo, talvez, necessária uma modificação no material com a adição de algum promotor e/ou aditivo que melhore essa propriedade do suporte. (NICHELE et al., 2012; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2015)

2.5. MgO COMO ADITIVO DO CATALISADOR

Em muitos estudos reportados na literatura, promotores/aditivos têm sido usados em catalisadores baseados em Ni a fim de melhorar seu desempenho catalítico frente a RVG, principalmente, visando a minimização de depósitos de carbono nesses materiais.

Trimm (1997) afirma que a gaseificação do coque (reações reversas 9-10) pode ser acelerada pelo uso de metal alcalino ou suporte contendo metal alcalino, pois o uso de aditivos básicos facilita a interação do oxigênio com espécies de carbono adsorvidas, acelerando a oxidação do carbono a CO ou CO₂.

Vizcaíno et al. (2008) observaram que a adição de pequenas quantidades de MgO em catalisadores de Ni/Al₂O₃ provocou uma significativa redução na deposição de coque na reação de reforma a vapor de etanol devido a diminuição da acidez do suporte e, conseqüentemente, foi observado um aumento da atividade catalítica.

A adição de MgO em catalisadores Ni/Al₂O₃ foi estudada também por Dieuzeide, Jobbagy e Amadeo (2013) para prevenir a formação de coque pelo favorecimento da adsorção de fragmentos de H₂O, O₂, CO₂ ou –OH na superfície dos catalisadores, que facilita a gaseificação do carbono (reações reversas 9-10). Neste mesmo estudo, foi observado também que a utilização de pequenas quantidades de MgO como aditivo levou a um aumento na dispersão do Ni, favorecendo assim a conversão do glicerol em produtos gasosos, enquanto que um elevado teor de Mg(II) resultou numa menor deposição de coque.

Além do importante papel do MgO frente a inibição de formação do coque devido a sua basicidade, o MgO apresenta também uma alta estabilidade térmica (sua temperatura de fusão é 2.850°C), podendo assim ser usado como suporte e/ou aditivo em reações que exijam elevadas temperaturas, e tem também um baixo

custo, tornando-o mais atrativo do ponto de vista econômico. (ZANGANEH et al., 2013)

2.6. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O método de preparação dos catalisadores também tem forte influência em suas propriedades finais. Busca-se sempre encontrar o método que resulte numa maior interação entre fase ativa e suporte, para favorecer a seletividade e atividade dos catalisadores para a formação dos produtos desejados nas reações estudadas (HO; HOUALLA; HERCULES, 1990; ECHEGOYEN et al., 2007; ZHANG et al., 2007; LUCRÉDIO; ASSAF; ASSAF, 2011; RICO-PÉREZ et al., 2011, 2013; SAHEBDELFAR et al., 2012).

Os principais métodos de preparação de catalisadores incluem a síntese tanto por via seca, como a mistura física, onde os sais dos metais precursores são triturados e homogeneizados na ausência de solvente; quanto por via úmida, em que se destacam os métodos da impregnação úmida, precipitação e coprecipitação, nos quais é feita a dissolução dos sais precursores dos metais e posterior eliminação do solvente, por evaporação ou filtração.

Pesquisadores observaram que o tipo de solvente utilizado no processo de preparação dos materiais via úmida interfere na atividade do catalisador. As condições ótimas de infiltração dos sais precursores no suporte dependem principalmente de sua polaridade superficial e da densidade e polaridade do solvente utilizado no processo de impregnação da fase ativa. Para suportes com superfície de alta densidade de grupos funcionais polares, um solvente polar será o mais adequado para que se tenha uma boa difusão da fase ativa através dos poros do suporte. (ZHANG et al., 2007; ROGGENBUCK; WAITZ; TIEMANN, 2008)

Zhang et al. (2007) prepararam catalisadores de Co suportado em SiO₂, para a síntese *Fischer-Tropsch* pelo método da impregnação via úmida utilizando água deionizada, etanol desidratado e etanol 95% como solventes. O catalisador preparado com etanol desidratado apresentou a maior atividade catalítica e a menor seletividade para CH₄, maior conversão de CO e ainda menores cristalitos de Co⁰.

Quando se utilizou etanol 95% na preparação, obteve-se um catalisador cuja atividade catalítica era muito menor. Os diferentes solventes utilizados determinaram as espécies formadas entre o Co e a SiO_2 , resultando em variações na dispersão, morfologia e grau de redução das partículas de Co.

Ho, Houalla e Hercules (1990) observaram que, utilizando etanol ao invés de água com precursores de nitrato de Co, houve uma melhora na dispersão e aumento no grau de redução do Co da fase ativa. Os autores observaram também que os grupos etóxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) na superfície da sílica ou do Co_3O_4 , durante a impregnação com solução etanólica, dificultam a agregação do Co_3O_4 , interferindo fisicamente na decomposição térmica do nitrato de Co, além de afetar os processos de sinterização durante a redução do metal da fase ativa.

Resultados obtidos por Sahebdehfar et al. (2012) com catalisadores $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraram que o catalisador preparado por impregnação com etanol apresentou desempenho superior aos demais, preparados com água e acetona, quando aplicados na reação de desidrogenação do propano. Os autores afirmam que a polaridade dos solventes pode resultar na formação de partículas de Pt de tamanhos diferentes, e, embora etanol e água possuam momentos dipolares similares, o uso da água poderia levar à sinterização das partículas durante a ativação do catalisador. Isso se deve ao fato de que a presença de umidade (camada aquosa na superfície do catalisador) durante a redução do PtO_2 enfraquece a interação entre a Pt e a alumina, aumentando as taxas de migração da Pt podendo levar à sua sinterização.

3. OBJETIVOS

Tendo em vista a necessidade de se encontrar rotas alternativas para a geração de energia e conhecendo as vantagens obtidas pelo uso do H_2 , assim como a necessidade de se propor novas aplicações para o excesso de glicerol que há no mercado; sabendo da propriedade do Ni em clivar ligações C-C, da alta área superficial da SiO_2 e da propriedade do MgO de evitar a deposição de C na superfície do catalisador; o objetivo deste trabalho foi preparar, caracterizar e estudar o desempenho de catalisadores de Ni suportado em matrizes mistas MgO- SiO_2 na aplicação do processo de obtenção de H_2 via reforma a vapor de glicerol; e estudar:

- o efeito de diferentes teores de MgO como aditivo; e
- diferentes métodos de preparação do catalisador, tanto via seca por mistura física, quanto via úmida por impregnação com diferentes solventes (água, etanol e acetona).

4. PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi abordado de duas maneiras, nas quais os catalisadores foram avaliados frente a reação de reforma a vapor do glicerol levando em consideração diferentes variáveis no processo.

No primeiro estudo, foram utilizados suportes mistos MgO-SiO₂ com variados teores de MgO como aditivo e Ni como fase ativa. No segundo estudo, métodos de preparação dos catalisadores foram avaliados, tanto via seca, quanto via úmida com diferentes solventes de impregnação.

4.1. EFEITO DO TEOR DE MgO COMO ADITIVO

4.1.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

O esquema geral de preparação dos catalisadores suportados compreende as seguintes etapas: preparação do suporte ou uso de um suporte comercial, incorporação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação (etapa que precede o ensaio catalítico, normalmente realizada *in situ*).

Para o estudo do efeito do teor de MgO como aditivo foram preparados suportes mistos MgO-SiO₂ com teores mássicos de 10%, 30% e 50% de MgO em SiO₂ – nomeados 10MS, 30MS e 50MS, respectivamente. Esses materiais foram obtidos a partir da impregnação aquosa de Mg(NO₃)₂.6H₂O em SiO₂ comercial (Aerosil 200) previamente tratada a 600°C por 2h sob fluxo de ar sintético. O excesso de água foi removido por rota-evaporação a 70°C, seguido de secagem em estufa por 12h a 70°C. Os suportes mistos foram então obtidos pelo tratamento térmico a 600°C por 2h com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de ar sintético e pressão atmosférica.

Para fins comparativos, SiO_2 comercial e MgO previamente tratados a 600°C por 2h sob fluxo de ar sintético foram utilizados como suportes puros – S e M, respectivamente.

Os catalisadores, com 10% em massa de Ni, foram também obtidos pelo método da impregnação aquosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sobre os suportes preparados, seguindo os mesmos passos já descritos. O tratamento térmico dos catalisadores foi realizado a 600°C , com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, por 3h sob fluxo de ar sintético e pressão atmosférica. Os catalisadores foram então nomeados como NS, N10MS, N30MS, N50MS e NM.

4.1.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades catalíticas. (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

Por meio da caracterização dos materiais, é possível identificar estruturas e morfologias presentes, podendo-se assim adquirir informações relevantes que possam ajudar na compreensão do fenômeno catalítico.

4.1.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

Após a preparação de um catalisador, é necessário conhecer a sua composição química, podendo-se utilizar os mais variados métodos, dentre eles a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

A análise de EDX foi utilizada para identificar a composição química dos catalisadores a partir da emissão de raios X, que indica a variação da massa atômica das espécies presentes no material, fornecendo assim informações qualitativa e semi-quantitativa dos sólidos (GOLDSTEIN, 1992).

As amostras dos catalisadores foram trituradas e levadas para análise na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV à 5,9keV e área de 10mm², acoplado a um microscópio eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20kV, distância focal de 25mm, dead time de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 2,5nA.

4.1.2.2. FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Sendo a catálise heterogênea um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica de um catalisador é importante na interpretação de sua atividade catalítica, pois a área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. (CARDOSO, 1987)

A medida para se obter a área superficial específica das amostras foi realizada na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C) com o equipamento Quantachrome NOVA 1000e. Colocou-se a amostra em um porta-amostra e tratada a vácuo na temperatura de 190°C por 2h para eliminação de água e gases adsorvidos no material. A amostra então foi transferida para a unidade de adsorção, na qual o nitrogênio líquido entrou em contato com o porta-amostra e a análise se iniciou com a passagem do gás adsorbato (N₂). As pressões foram variadas enquanto o fenômeno de adsorção ocorria.

4.1.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Conhecida a composição química dos catalisadores, é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. A identificação das estruturas

cristalinas dos componentes pode ser determinada por meio da difração dos raios X produzida quando uma amostra é irradiada.

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para identificação dos óxidos cristalinos formados nas amostras preparadas. As análises foram realizadas no equipamento Difratorômetro Rigaku Multiflex operando nas seguintes condições:

Potência: 40kV/40mA

Tubo de Cu: $\lambda.k.\alpha = 1,5406\text{\AA}$

Intervalo de varredura: 2θ de 20° a 80°

Velocidade de varredura: $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

4.1.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Denominam-se métodos termogravimétricos de análise, as técnicas em que as variações de propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura. A termogravimetria (TG) é uma dessas técnicas, na qual se mede a mudança de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo.

A análise TG foi realizada para identificar espécies que apresentam perdas de massa em faixas de temperaturas diferentes, contribuindo assim com a caracterização físico-química dos materiais. O aparelho utilizado foi o METTLER TOLEDO, modelo TGA/DSC1, com o software STAR[®] System com atmosfera de ar sintético ($50\text{mL}.\text{min}^{-1}$) sob faixa de temperatura de 25°C a 1100°C e rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

4.1.2.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X *IN SITU* COM O₂

Para complementar os resultados de DRX e de TG realizados com os suportes, foi realizada a análise de DRX *in situ* em atmosfera oxidante (DRX-O₂) com a

amostra 30MS, usando um difratômetro (Huber) na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. A metodologia de análise é detalhada por Ferreira et al. (2006).

O comprimento de onda usado para a análise foi de 1,5498Å. A amostra foi colocada em um porta-amostra dentro de um forno de temperatura programável. Neste sistema, o material foi colocado em contato com um fluxo de O₂ (10%O₂/He em 100mL.min⁻¹) com uma rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 1000°C.

4.1.2.6. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA COM H₂

A técnica de redução a temperatura programada com H₂ (RTP-H₂) pode ser utilizada tanto para o estudo da distribuição de espécies de compostos óxidos presentes na amostra, como para o estudo dos mecanismos e temperaturas de redução, sendo que o processo pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes e tem sido largamente aplicada na caracterização de catalisadores metálicos.

O perfil de RTP-H₂ consiste em um ou uma série de picos, que representam um processo de redução envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H₂. (CARDOSO, 1987)

Sendo a área (A) sob o pico proporcional à quantidade total de H₂ consumida na redução da espécie em questão, foi possível calcular o consumo de H₂, n_{H2}, para cada espécie reduzida e a redutibilidade das amostras utilizando-se a redução de um padrão de Ag₂O (Figura 8). Pela reação 11, verifica-se que 1 mol de H₂ é necessário para promover a redução de 1 mol de Ag₂O a 2Ag⁰.

11)

A área sob a curva de redução do Ag₂O (A_{Ag2O}) de 25,15558 equivale ao consumo de 1,3x10⁻⁴ mol de H₂ (n_{H2-Ag2O}), e assim pôde-se calcular o consumo de H₂, n_{H2}, da redução dos catalisadores (Equação 1):

Equação 1

$$n_{H_2} = \frac{A \cdot n_{H_2-Ag_2O}}{A_{Ag_2O}} = 5,2 \times 10^{-6} \cdot A$$

Figura 8 - Perfil de RTP-H₂ do padrão utilizado de Ag₂O para a quantificação do consumo de H₂ nas análises dos catalisadores

Para o cálculo do grau de redução (%R) dos catalisadores, é necessário saber o consumo teórico de H₂ (n_{H₂-T}) na redução dos óxidos de cada amostra. Como mostra a semi-reação 12, para a redução de 1 mol de Ni(II) é necessário 1 mol de H₂.

12)

Desta maneira, o consumo teórico de H₂ para o Ni(II) presente nas amostras pode ser descrito pela Equação 2:

Equação 2

$$n_{\text{H}_2\text{-T}} = n_{\text{óxido}} \cdot n_{\text{H}_2\text{-Ni(II)}}$$

onde $n_{\text{óxido}}$ é o número de mol de óxidos presente na amostra analisada e $n_{\text{H}_2\text{-Ni(II)}}$ é 1, que é o número de mol de H_2 estequiométrico da reação de redução de Ni(II) a Ni^0 (12).

Assim, sabendo os valores teóricos e reais de consumo de H_2 na redução dos óxidos presentes nos catalisadores, o grau de redução ou redutibilidade (%R) das amostras é dado pela Equação 3.

Equação 3

$$\%R = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{-T}}} \cdot 100$$

As análises de RTP- H_2 dos materiais foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics Chemisorb 2750 com um DCT. Em um reator de quartzo com formato de “U”, foi colocada uma pequena quantidade da amostra e este introduzido em um forno no qual foi feita a programação de temperatura. O sistema foi aquecido a uma taxa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sob fluxo de $25\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de $10\%\text{H}_2/\text{Ar}$ até a temperatura de 1000°C .

4.1.2.7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X *IN SITU* COM H_2

Para observar o comportamento dos suportes M e 30MS durante a etapa de ativação que precede às reações, foram realizadas análises de DRX *in situ* em atmosfera redutora (DRX- H_2) usando um difratômetro (Huber) na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. A metodologia de análise é detalhada por Ferreira et al. (2006).

O comprimento de onda usado para cada análise foi de $1,5498\text{\AA}$. Os suportes foram colocados em um porta-amostra dentro de um forno de temperatura

programável, onde entram em contato com um fluxo de H₂ (5%H₂/He em 100mLmin⁻¹) na temperatura de ativação que é utilizada na reação (600°C) com uma rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

4.1.2.8. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA COM H₂

No caso de catalisadores metálicos suportados, a área de superfície específica tem um interesse relativo, sendo muito mais importante se determinar a área metálica acessível aos reagentes, bem como a dispersão do metal no suporte.

As análises de dessorção a temperatura programada com H₂ (DTP-H₂) foram obtidas utilizando-se o equipamento Micromeritics Chemisorb 2750. As amostras foram reduzidas a 600°C por 30min sob fluxo de 25mL.min⁻¹ de 10%H₂/Ar. A quimissorção do H₂ foi efetuada a 25°C com um fluxo de 25mL.min⁻¹ de H₂ ultrapuro por 30min. Após a etapa de quimissorção do H₂ na amostra, o sistema foi limpo com Ar ultrapuro a 5mL.min⁻¹ por 15h para que somente o H₂ quimissorvido permanecesse na amostra, e então foi realizada a dessorção do H₂ até 800°C numa taxa de 10°Cmin⁻¹ com Ar em 20mL.min⁻¹.

Calculou-se a quantidade de H₂ quimissorvido no catalisador da mesma maneira que o consumo de H₂ foi calculado na análise de RTP-H₂ (seção 4.1.2.6).

Conhecendo-se a estequiometria da reação de quimissorção do H₂ no Ni⁰ (13), calculou-se a área metálica pela Equação 4:

Equação 4

$$S_M = \frac{n_m^a \cdot N \cdot n}{n_s}$$

onde S_M é dada em m².g⁻¹, n_m^a é a quantidade de H₂ adsorvida (mol.g⁻¹) correspondente à formação da monocamada, N é o número de Avogadro

($6,02 \times 10^{23}$ átomos.mol⁻¹), n é o número de átomos metálicos por molécula adsorvida ($2\text{Ni}^0:1\text{H}_2$) e n_s é o número de átomos de Ni na superfície por unidade de área ($1,54 \times 10^{19}$ átomosNi.m⁻²).

A dispersão metálica (D_M) define-se como a razão entre o número de átomos de metal expostos na superfície e o número total de átomos de metal no catalisador (FARRAUTO; BARTHOLOMEW, 1997), e é dada pela Equação 5:

Equação 5

$$\%D_M = \left(\frac{n_m^a \cdot M \cdot n}{y} \right) \cdot 100$$

onde M é a massa atômica do Ni (58,6934u) e y é a fração ponderal do metal no catalisador, no caso dos catalisadores estudados y é 0,10 (10% em massa).

4.1.2.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX) é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos e foi utilizada para visualizar a morfologia dos catalisadores antes das reações e depois das reações para analisar os tipos de depósitos carbonáceos.

As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 20kV. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. As condições de metalização foram: pressão na câmara de $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente de 60mA e taxa de deposição de $0,60 \text{ nm.s}^{-1}$. O aparelho utilizado foi o mesmo da análise de EDX já citado acima, operando com feixes eletrônicos de 20kV e para a análise, a amostra foi recoberta com ouro por pulverização catódica (sputtering).

4.1.3. ENSAIOS CATALÍTICOS

As técnicas de caracterização já descritas visam estabelecer uma identidade morfológica e estrutural das amostras. Os ensaios catalíticos pretendem elucidar os fenômenos reacionais, que foram expressos como rendimento em produtos gasosos (mol produzido/mol de glicerol alimentado).

A Figura 9 apresenta a linha de ensaios catalíticos utilizada e seus componentes. A mistura água/glicerol da alimentação é conduzida por uma bomba de baixa vazão até o vaporizador. Após sair do vaporizador, na fase gasosa, os reagentes seguem para o reator (tubular de leito fixo, de quartzo) que fica situado dentro do forno de aquecimento, já a temperatura de reação. A mistura efluente do reator passa por um condensador em banho de gelo, onde ocorre a separação da fase líquida e gasosa. A fase líquida fica retida até o final da reação, quando é coletada para análise dos produtos formados. A fase gasosa atravessa primeiramente um filtro empacotado com sílica, cuja função é reter possíveis vestígios da fase líquida. A análise desta fase gasosa é realizada em linha por um cromatógrafo a gás. O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual por meio de um software adequado realiza a injeção da amostra a ser analisada automaticamente, pelo acionamento pneumático da válvula de injeção e a integração dos picos do cromatograma.

Inicialmente, os catalisadores foram ativados a 600°C, com uma rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, por 30min com uma corrente de 30mLmin⁻¹ de H₂ ultrapuro. Após a ativação, o sistema foi limpo com fluxo de gás N₂ ultrapuro por 30min.

Os ensaios foram realizados numa razão água:glicerol de 12:1, com vazão de entrada de 5,0mLh⁻¹ obtida a partir de uma bomba dosadora de alta precisão, vaporizador a 220°C e N₂ utilizado como gás de arraste a 30mLmin⁻¹. Para cada reação, foi utilizada uma massa de 150mg de catalisador e os testes foram realizados a 600°C por 5h. Sendo que, para os catalisadores com os melhores resultados catalíticos, foram realizados testes de 10h de modo a avaliar a estabilidade dos materiais em longo período.

Figura 9 - Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos

4.1.3.1. ANÁLISE DA FASE GASOSA

A análise da fase gasosa foi realizada em linha em um cromatógrafo a gás VARIAN CHROMPACK modelo GC-3800, com dois canais. O primeiro canal possui duas colunas em série, uma Porapak-N de 2m de comprimento e uma Peneira Molecular 13X de 3m de comprimento, ambas de 1/8" de diâmetro interno e utilizam He como gás de arraste. A Porapak-N é destinada a separação do CO_2 , enquanto que a peneira molecular 13X é utilizada para a separação de N_2 , CO e CH_4 . No segundo canal, utiliza-se apenas a Peneira Molecular 13X e esta é destinada exclusivamente para separação do H_2 , sendo N_2 o gás de arraste deste canal. Em cada canal, o detector utilizado foi um DCT. Para a análise desses produtos, foram feitas curvas analíticas utilizando padrões de H_2 , CO, CO_2 e CH_4 . O rendimento médio em H_2 foi calculado pela Equação 6, e os rendimentos médios nos demais produtos gasosos pela Equação 7:

Equação 6

$$H_2 = \frac{H_2 \text{ mol produzido}}{n_{\text{total}}}$$

Equação 7

$$C_i = \frac{C_{i \text{ mol produzido}}}{n_{\text{total}}}$$

onde n_{total} é o número total de mol de glicerol alimentado na reação.

As atividades dos catalisadores (A) foram estimadas pela Equação 8:

Equação 8

$$A = \frac{\sum C_{\text{mol gás}}}{t_{\text{reação}} \cdot S_M \cdot m_{\text{cat}} \cdot n_S}$$

onde A é dado em $\text{molC}_{\text{prod}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $\sum C_{\text{mol gás}}$ é a somatória de C em produtos gasosos gerados na reação ($\text{molC}_{\text{prod}}$), $t_{\text{reação}}$ é o tempo de reação (h), S_M é a área metálica do catalisador ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), m_{cat} é a massa de catalisador utilizada no teste catalítico e n_S é o número de átomos de Ni na superfície por unidade de área ($1,54 \times 10^{19} \text{ átomos Ni} \cdot \text{m}^{-2}$).

4.1.3.2. ANÁLISE DO GLICEROL NÃO REAGIDO NA FASE LÍQUIDA

Os efluentes líquidos, contendo reagentes não convertidos e produtos obtidos, foram condensados e analisados em um cromatógrafo a gás (Shimadzu) com H_2 como gás de arraste e coluna capilar FFAP, operando entre 60°C e 220°C para a obtenção da conversão do glicerol.

Baseando-se em curvas analíticas, a concentração do glicerol não reagido foi determinada em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, multiplicando essa concentração pelo volume de efluente coletado ao final da reação, determinou-se o número de mol de glicerol não reagido (n_{residual}) e a conversão total do glicerol (%T) pela Equação 9.

Equação 9

$$\%T = \left(\frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot 100$$

A conversão do glicerol para produtos gasosos foi calculada pela Equação 10:

Equação 10

$$\%G = \left(\frac{\sum C_{\text{mol gás}}}{3 \cdot n_{\text{total}}} \right) \cdot 100$$

onde 3 é a relação estequiométrica da reação de RVG (1), onde 1 mol de glicerol origina 3 mols de gás C₁.

A conversão do glicerol para produtos líquidos foi calculada pela Equação 11.

Equação 11

$$\%L = \%T - \%G$$

4.1.3.3. ANÁLISE DOS PRODUTOS NA FASE LÍQUIDA

Para se obter a composição qualitativa do efluente líquido, a análise foi realizada num sistema GCMS-QP20105 (Shimadzu), equipado com coluna rtx-wax 30m x 1µm x 0,32mm, a corrida foi feita com a temperatura da coluna de 40°C a 200°C e a temperatura do injetor de 280°C.

4.1.3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES PÓS REAÇÃO

Após as reações, os catalisadores foram caracterizados por:

- análise termogravimétrica (ATG) para a quantificação do carbono depositado na reação;

- difratometria de raios X (DRX) para a identificação de picos referentes ao carbono formado durante a reação; e
- microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a comparação da superfície dos catalisadores antes e depois das reações, já que é possível observar a deposição do carbono no material.

4.2. EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

4.2.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Os suportes foram preparados com teor mássico de 30% de MgO em SiO₂ comercial, 30%MgO-SiO₂, que foi definido baseando-se nos resultados do estudo do teor de MgO (seção 4.1). Sob esse suporte, impregnou-se o Ni(II), sempre utilizando teor mássico de 10%.

A incorporação do MgO e do Ni(II) na sílica previamente tratada foi realizada por via seca (método da mistura física) e também por via úmida (método da impregnação úmida) utilizando os solventes água (catalisador preparado no estudo do teor de MgO), etanol e acetona.

Para a mistura física, com auxílio de gral e pistilo, macerou-se a sílica (tratada termicamente) com o sal de Mg(NO₃)₂.6H₂O, formando o suporte misto. Após o preparo, esse suporte foi mantido em estufa a 70°C por 12h e depois calcinado por 2h a 600°C sob fluxo de ar sintético. Ao suporte misto recém-preparado, adicionou-se o sal de Ni(NO₃)₂.6H₂O e a mistura foi macerada até a homogeneização e mantida em estufa a 70°C por 12h e posteriormente calcinada por 3h a 600°C sob fluxo de ar.

Para a impregnação úmida, seguiu-se os passos de preparação descritos na seção 4.1.1, utilizando como solvente de impregnação etanol e acetona, além da água.

Os catalisadores preparados foram nomeados como: N30MS-AG, N30MS-ET, N30MS-AC e N30MS-MF; para os catalisadores preparados com água, etanol, acetona e mistura física, respectivamente. Lembrando que o catalisador preparado com água (N30MS-AG) é o mesmo catalisador preparado no estudo do teor de MgO (N30MS).

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Com o objetivo de identificar e caracterizar as espécies presentes nos catalisadores, a caracterização dos materiais foi realizada seguindo os procedimentos já descritos na seção 4.1.2, pelos métodos de:

- espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX);
- fisissorção de nitrogênio;
- difratometria de raios X (DRX);
- redução a temperatura programada com H₂ (RTP-H₂);
- difratometria de raios X *in situ* com H₂ (DRX-H₂);
- dessorção a temperatura programada com H₂ (DTP-H₂) e
- microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2.3. ENSAIOS CATALÍTICOS

Os ensaios foram realizados numa razão água:glicerol de 12:1, com uma vazão de 5,0mL.h⁻¹, a 600°C por 5h. Para cada reação, foi utilizada uma massa de 150mg de catalisador e N₂ como gás de arraste a 30mL.min⁻¹. Os procedimentos e cálculos realizados nos ensaios catalíticos são os já descritos na seção 4.1.3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. EFEITO DO TEOR DE MgO COMO ADITIVO

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

As análises de EDX foram feitas selecionando-se 5 pontos distintos das amostras. A Tabela 1 apresenta a média das quantidades mássicas de MgO nos suportes e de Ni(II) nos catalisadores.

Tabela 1 - Composição química das amostras

Amostra	Quantidade mássica (%)			
	MgO		Ni(II)	
	Nominal	Real	Nominal	Real
NS	-	-	10	11 ± 1
N10MS	10	11 ± 1	10	13 ± 1
N30MS	30	29 ± 1	10	12 ± 2
N50MS	50	48 ± 1	10	12 ± 1
NM	-	-	10	12 ± 1

A composição mássica real obtida para Ni(II) e MgO foi próxima da esperada e pequenas diferenças podem ser decorrentes da manipulação dos reagentes durante a preparação das amostras, além da possível pouca homogeneidade da superfície das amostras devido ao método de preparo.

5.1.1.2. FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Na Tabela 2, são apresentadas as áreas superficiais específicas, S , das amostras.

Tabela 2 - Área superficial específica das amostras

Amostra	S (m ² .g ⁻¹)	
	Suporte	Catalisador
NS	324	212
N10MS	129	206
N30MS	56	110
N50MS	40	64
NM	13	41

É possível observar que a impregnação de MgO ou de Ni(II) sobre a SiO₂ reduz sua área específica, que decresce à medida que se aumenta o teor mássico de MgO (Figura 10).

Fases óxidas, como é o caso do NiO e MgO, não contribuem para o aumento da superfície quando o suporte já possui uma área superficial significativa, como é o caso da SiO₂. A redução na área específica pode ser devido a obstrução parcial dos poros do suporte com a incorporação do metal ou pela possível aglomeração de partículas na superfície durante a impregnação. (CHICA; SAYAS, 2009)

No entanto, a impregnação de Ni(II) sobre os suportes mistos e o suporte puro M levou a um aumento da área específica.

O aumento na área específica desses materiais com a impregnação do Ni(II) pode ser explicado por uma possível interação entre o Ni(II) e o MgO que modifica a já existente entre o MgO e a SiO₂, que pode estar favorecendo a dispersão do Ni(II) e elevando a área superficial das amostras.

Figura 10 - Comportamento da área específica com o teor de MgO no material

5.1.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas das amostras são apresentados na Figura 11, Figura 12,

Figura 13 e Figura 16. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com a literatura e pela base de dados do software Crystallographica. (CRYSTALLOGRAPHICA, 1997; RUCKENSTEIN; HU, 1996; CUI et al., 2007; GAO et al., 2008; ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013; JIN; AL-TABBAA, 2014)

Para materiais amorfos, que não apresentam ordenamento regular na estrutura a longa distância, é esperada a presença de picos alargados e pouco definidos, esse é o caso do suporte S (Figura 11), indicando que a SiO₂ (s – PDF 12-0708) utilizada apresenta um comportamento amorfo. (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

A fase MgO (m – PDF 45-0946) do suporte M apresentou picos intensos e bem definidos indicando uma alta cristalinidade do óxido. (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Figura 11 - DRX dos suportes puros e padrão de difração do MgO

(s – SiO₂ amorfa; m – MgO)

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

Para o suporte 10MS (Figura 12), nenhum pico referente a fases contendo Mg foi identificado, sugerindo uma boa dispersão do MgO sobre a sílica. (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013) Para este catalisador, somente foi observado o pico alargado referente a presença da SiO_2 amorfa.

Figura 12 - DRX dos suportes mistos e padrões de difração do MgO e do MSH

(s – SiO_2 amorfa; m – MgO; msh – silicato de magnésio hidratado, MSH)

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, p. 418-419, 1997.

Para os suportes mistos 30MS e 50MS, além de um único pico representativo da fase MgO, foram identificados picos referentes à fase de silicato de magnésio hidratado, MSH (msh – PDF 84-1402). (ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011; JIN; AL-TABBAA, 2014) A presença de fases hidratadas pode ocorrer quando há exposição do MgO com SiO₂ amorfa na presença de ar por um curto período de tempo, desta maneira, espécies como MSH podem ser formadas (14).

No difratograma do catalisador NS (Figura 13), além do pico largo referente à SiO₂ amorfa, é possível observar picos referentes à estrutura cristalina do NiO (n – PDF 65-6920).

Para o catalisador NM, foram identificados picos da fase MgNiO₂ (mn – PDF 24-0712) que se sobrepõem aos picos de MgO do suporte. MgNiO₂ é uma solução sólida, na qual o Ni(II) passa a ocupar sítios nos quais se encontravam antes espécies de Mg(II), ou seja, uma solução sólida substitucional.

Analizando a sobreposição dos difratogramas do M e do NM (Figura 14), percebe-se que há um pequeno deslocamento para maiores ângulos de Bragg quando o Ni(II) é incorporado ao suporte M. Este fato evidencia a formação da solução sólida MgNiO₂.

Esta solução sólida é passível e favorecida de ser formada visto que o Ni(II) e o Mg(II) possuem raios atômicos próximos, a eletronegatividade de ambos não é consideravelmente diferente, ambos têm a mesma valência e a estrutura de seus óxidos é cúbica de face centrada (Figura 15). (BRADFORD; VANNICE, 1996)

Com o uso dos softwares Crystallographica (CRYSTALLOGRAPHICA, 1997) e Checkcell (CHECKCELL, 2000), calculou-se o parâmetro de rede para o catalisador NM a fim de avaliar a formação da solução sólida MgNiO₂. O valor calculado para o parâmetro de rede do catalisador NM foi de 4,2039Å. Levando em consideração que o valor teórico para o MgO é de 4,2112Å (CHECKCELL, 2000), o valor calculado evidencia a formação da solução sólida e que houve incorporação dos átomos de Ni(II) na rede cristalina do MgO, já que o catalisador apresentou menor valor do que

o esperado para o MgO (BRADFORD; VANNICE, 1996; KITAYAMA; SATOH; KODAMA, 1996). Como o raio atômico do Ni (124pm) é menor que o raio atômico do Mg (160pm), é esperada a diminuição observada no valor do parâmetro de rede calculado, já que há uma contração na rede cristalina, fazendo com que os picos sejam deslocados para maiores ângulos de Bragg, como evidencia a Figura 14.

Figura 13 - DRX dos catalisadores puros e padrões de difração do NiO e do MgNiO₂

(n – NiO; mn – MgNiO₂)

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

Figura 14 - DRX das amostras M e NM **Figura 15** - Simetria cúbica de face centrada (fcc)

Fonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO. Centro de Ciências Exatas.

Image002. Vitória, 2012. Disponível em:

<http://www.cce.ufes.br/jair/fisb2/exercicios_2012_02_arquivos/image002.jpg> Acesso em: 05 de mar. 2015.

As reações que ocorrem entre a fase ativa e o suporte durante a calcinação geralmente determinam as propriedades estruturais e superficiais, e também a reatividade do óxido suportado no catalisador. Quando a matriz do suporte é capaz de incorporar íons de metais de transição em soluções sólidas, o entendimento da interação metal-suporte torna-se bastante complexo. Neste contexto, o sistema NiO-MgO (MgNiO_2) constitui um modelo muito interessante, já que o NiO e o MgO

formam uma solução sólida “ideal” e apresentam propriedades catalíticas singulares. (ARENA et al., 1996)

A ausência de qualquer pico referente ao NiO no difratograma do catalisador NM (Figura 13) confirma que o Ni é bastante difundido na matriz MgO, evidenciando então a formação da solução sólida MgNiO_2 .

Para o catalisador N50MS (Figura 16), além dos picos referentes ao suporte, foi possível observar um pico do MgNiO_2 , sugerindo então que a dispersão do Ni(II) é ligeiramente maior no catalisador de suporte misto. (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013; OLIVEIRA et al., 2014)

Com a ausência dos picos relacionados ao NiO nos catalisadores de suportes mistos é possível sugerir que a adição do MgO no suporte comercial SiO_2 melhora a dispersão de Ni(II) no material. (RUCKENSTEIN; HU, 1996; CUI et al., 2007; GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Para os catalisadores de suportes mistos, além dos picos referentes aos seus suportes, foram observados picos referentes à fase cristalina de um silicato de Mg-Ni hidratado, MNSH (mnsh – PDF 79-0782). (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

A ausência de picos da fase NiO nos difratogramas dos catalisadores suportados nas matrizes mistas é então atribuída a difusão do íon Ni^{2+} na rede cristalina do silicato de Mg hidratado (MSH), com a formação do MNSH, como observado. (KITAYAMA; SATOH; KODAMA, 1996) Sabendo que a formação da solução sólida MgNiO_2 é prevista, como mencionado anteriormente, fica fácil compreender a difusão do Ni(II) na rede do silicato de Mg, já que este e o Ni possuem propriedades atômicas semelhantes.

A formação de espécies de Ni fortemente interagido com o suporte explicaria o aumento na área específica que foi observado na Tabela 2, para os catalisadores de suportes mistos e para o catalisador NM.

Figura 16 - DRX dos catalisadores mistos e padrões de difração do MgNiO_2 e do MNSH

(mn – MgNiO_2 ; mnsh – silicato de magnésio-níquel hidratado, MNSH)

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

5.1.1.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises de TG foram feitas para a determinação da perda de massa dos suportes. Em especial, para a confirmação da presença de fases hidratadas de MgO, como foi previamente observado pelas análises de DRX (Figura 12). A Figura 17 mostra os perfis de perda de massa dos suportes.

Figura 17 - Perfis de perda de massa dos suportes

Para os suportes 10MS, 30MS e 50MS, observa-se perdas de massa nas faixas de temperatura de 80°C a 300°C e de 450°C a 900°C, nas quais a espécie MSH perde H₂O molecular, o que corrobora com os difratogramas das amostras 30MS e 50MS. O difratograma do suporte 10MS (Figura 12) não apresentou picos referentes a essa fase pois possui uma menor quantidade de MgO na superfície da SiO₂ dificultando assim a observação dessa estrutura cristalina. (ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011; JIN; AL-TABBAA, 2014)

É possível observar uma perda de massa entre 300°C e 450°C para os suportes M e 50MS, faixa relacionada à decomposição do Mg(OH)_2 . A presença desta fase pode ocorrer quando da exposição do MgO ao ar por um curto período de tempo, desta maneira, Mg(OH)_2 pode ser formado pela reação 15.

15)

Observa-se que os suportes de matrizes mistas apresentaram uma maior perda de massa total (Tabela 3) quando comparados aos suportes puros. Esta perda de massa foi maior conforme aumentou-se o teor de MgO no suporte. Visto que nesses suportes mistos há a possibilidade de formação da espécie MSH, que apresenta elevada perda de massa, essa tendência entra em total concordância com o esperado.

Tabela 3 - Porcentagem de perda de massa total dos suportes

Amostra	Perda de massa total (%)
S	0,0
10MS	9,6
30MS	10,2
50MS	16,0
M	2,6

5.1.1.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X *IN SITU* COM O_2

A difratometria de raios X *in situ* em meio oxidante (DRX- O_2) foi realizada para o suporte 30MS a fim de simular um tratamento térmico (até 1000°C) e observar o comportamento da amostra. O perfil da análise é mostrado na Figura 18.

Figura 18 - DRX-O₂ do suporte 30MS até 1000°C e padrões de difração do MgO, do MSH e do MS

(m – MgO; msh – silicato de magnésio hidratado, MSH; ms – silicato de magnésio, MS)

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

Pode ser observado que, a partir de 800°C, a intensidade dos picos de MSH começa a diminuir enquanto que a intensidade do pico relativo ao MgO (m), já presente no difratograma do 30MS (Figura 12), aumenta drasticamente. Na mesma temperatura, é possível observar o aparecimento de um pico intenso referente a um silicato de magnésio, MS (ms – PDF 87-2030) em aproximadamente 52°.

Em 1000°C, nota-se a ausência de picos de MSH e a presença apenas de picos referentes às estruturas cristalinas de MgO e MS, o que sugere o total consumo do MSH em altas temperaturas, enquanto MgO e MS altamente cristalinos são formados. Este comportamento está em total concordância com o observado na análise de TG (Figura 17), já que o suporte apresenta uma perda de massa referente ao consumo de H₂O molecular do MSH até 900°C, que pode estar formando o MS observado aqui.

5.1.1.6. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA COM H₂

A redução a temperatura programada com H₂ (RTP-H₂) é uma ferramenta poderosa para se estudar o comportamento da redução de fases óxidas em catalisadores suportados, e em alguns casos, é possível obter também o grau de interação do óxido com o suporte (VOS; POELS; BLIEK, 2001). Os perfis de redução das amostras são mostrados na Figura 19 e Figura 20.

Como observado na Figura 19, os suportes não apresentam picos de redução na faixa de temperatura analisada.

A Figura 20 mostra os perfis de redução dos catalisadores. Os picos na faixa de 200°C a 300°C, observados para os catalisadores N30MS, N50MS e NM, podem ser atribuídos a redução de oxigênio superficial (DAMYANOVA et al., 2002), possivelmente devido a fácil hidratação que esses materiais sofrem em contato com a atmosfera, como observado nas análises de DRX (Figura 16) e TG (Figura 17). Os picos acima de 300°C representam reduções de espécies de Ni(II) ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$) na superfície catalítica com diferentes interações com o suporte.

Figura 19 - RTP-H₂ dos suportes **Figura 20 - RTP-H₂ dos catalisadores**

Picos entre 300°C e 550°C, ausente somente para o catalisador N10MS, podem ser atribuídos a espécies de Ni(II) com fraca interação com o suporte, na fase NiO. (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013) Este tipo de NiO é conhecido como NiO “microcristalito” e tem sido relatado como *free state* da fase ativa de Ni devido a sua alta mobilidade. Esta mobilidade pode levar a agregação, migração e crescimento de partículas em altas temperaturas de modo que a dispersão da fase ativa diminua rapidamente, sendo uma das principais razões pelas quais os catalisadores a base de Ni são facilmente desativados. Este tipo de NiO pode ser reduzido facilmente, por isso apresenta uma baixa temperatura de redução. (THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Os picos que aparecem acima de 600°C, para os catalisadores NM, N50MS, N30MS e N10MS, referem-se ao Ni(II) com uma moderada/forte interação com o suporte. Percebe-se que, à medida que se aumenta o teor de MgO no suporte, os picos referentes a redução dessa espécie se deslocam para maiores temperaturas - de 660°C para o N10MS até 830°C para o NM. Esta fase de Ni é relatada como *bound state* devido a sua forte interação com o suporte de SiO₂ modificado com MgO, o que dificulta a agregação e a migração das partículas de Ni reduzidas e facilita a maior dispersão destas. Pode-se então atribuir o deslocamento do pico para maiores temperaturas à maior interação entre o Ni(II) e o MgO, que aumenta com o teor de MgO no suporte, que entra em concordância com os dados de DRX (Figura 16 e Figura 17), os quais mostraram o surgimento da espécie MNSH ou da solução sólida MgNiO₂ nos catalisadores N30MS, N50MS e NM (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013).

Pelas áreas dos picos de redução, foi possível estimar quantos mols de H₂ foram necessários para reduzir o Ni(II) e qual o grau de redutibilidade da amostra. A Tabela 4 mostra esses resultados. O grau de redução foi calculado para a temperatura de 600°C, que foi a temperatura utilizada na etapa de ativação dos catalisadores antes das reações.

A diminuição no grau de redução a 600°C quando se adiciona MgO no suporte se deve ao fato de haver uma maior quantidade de espécies MNSH ou MgNiO₂ para teores de MgO mais altos. Como pode ser observado no perfil de redução dos catalisadores (Figura 20), quanto maior o teor de MgO, maior a força de interação do Ni(II) com o suporte e maior é a temperatura necessária para que este seja reduzido

e desta maneira, uma menor quantidade da espécie é reduzida a 600°C. (ROMERO et al., 2014)

Tabela 4 - Dados obtidos a partir dos perfis de redução dos catalisadores

Amostra	Consumo de H ₂ (x10 ⁻⁵ mol)		%R 600°C
	Real 600°C	Teórico	
NS	27	27	100
N10MS	9	27	33
N30MS	10	27	37
N50MS	6	27	22
NM	4	27	15

5.1.1.7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X *IN SITU* COM H₂

Como observado na Figura 19, os suportes não apresentaram redução na faixa de temperatura de 100°C a 1000°C, porém, foi feita uma análise de difratometria de raios X *in situ* em atmosfera redutora até 600°C (DRX-H₂) para os suportes M e 30MS para observar o comportamento desses materiais na etapa de ativação que precede a reação. A Figura 21 e a Figura 22 mostram os difratogramas obtidos.

A Figura 21 mostra os difratogramas do suporte M de 20°C a 600°C. Observa-se que a estrutura cristalina dessa amostra não foi alterada com o aumento da temperatura, porém os picos referentes ao MgO foram todos deslocados para menores ângulos de Bragg.

A presença de H₂ no meio não alterou a rede cristalina do MgO, mas o aumento da temperatura fez com que o parâmetro de rede do MgO sofresse uma alteração de 4,2176Å a 20°C para 4,2253Å a 600°C. O aumento no parâmetro de rede com o aumento da temperatura pode ser explicado pela expansão da rede cristalina do MgO, já que o aumento da temperatura causa uma maior vibração dos

átomos, fazendo com que a rede cristalina do MgO expanda, e seus picos sejam deslocados para menores ângulos de Bragg.

Figura 21 - DRX-H₂ do suporte M e padrão de difração do MgO

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

Já para o suporte 30MS (Figura 22), pode-se observar, além do deslocamento para menores ângulos de Bragg dos picos identificados no DRX da amostra (Figura 12), o aparecimento de um pico referente a um silicato de magnésio, MS.

Figura 22 - DRX- H_2 do suporte 30MS e padrões de difração do MgO e do MS

(m – MgO; ms – silicato de magnésio, MS)

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

O surgimento do MS pode ser explicado pelo consumo de parte do MSH presente nessa amostra, como observado na análise de TG (Figura 17), em que a espécie MSH perde H₂O molecular na faixa entre 100°C e 300°C, podendo formar o MS.

Nota-se que todos os picos se tornam mais intensos com o aumento da temperatura, indicando que as estruturas se tornam mais cristalinas.

5.1.1.8. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA COM H₂

Pela análise de DTP-H₂, pode-se calcular a dispersão (%D_M) e área metálica (S_M) dos catalisadores, apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados obtidos a partir dos perfis de dessorção dos catalisadores

Amostra	%D_M	S_M (m²g⁻¹)
NS	0,7	0,5
N10MS	1,6	1,1
N30MS	1,8	1,2
N50MS	1,3	0,9
NM	1,6	1,0

O catalisador NS possui a menor área e dispersão metálicas, mesmo apresentando o maior grau de redução de Ni(II) (Tabela 4). Isso pode estar relacionado a uma possível sinterização durante o processo de redução das espécies NiO *free state* presentes – como foi observado no DRX e no RTP-H₂ desta amostra (Figura 13 e Figura 20) – que modifica o tamanho de partículas e, conseqüentemente, sua área metálica.

Quando da adição de teores de MgO na SiO₂, observa-se que os valores da dispersão metálica aumentam, assim como as áreas metálicas dos catalisadores. A presença de espécies com maior interação com o suporte favorece a dispersão do

Ni(II), ao mesmo tempo que desfavorece o processo de sinterização que poderia ocorrer na superfície do material, levando o catalisador a uma desativação ao longo da reação. (ROMERO et al., 2014)

5.1.2. ENSAIOS CATALÍTICOS

Análises termodinâmicas predizem que altas temperaturas, baixas pressões e elevada razão molar água/glicerol favorecem a produção catalítica de H_2 . De acordo com Adhikari et al. (2007), as condições ótimas para a produção de H_2 a partir da reforma a vapor do glicerol são temperaturas acima de $600^\circ C$ e razão molar água/glicerol a partir de 9/1. Nessas condições, os pesquisadores concluíram que a produção de CH_4 é minimizada e a formação de coque é inibida. Sabe-se que o excesso de H_2O é vantajoso também, pois favorece uma alta seletividade em H_2 . (BOBADILLA et al., 2014)

Os ensaios catalíticos frente à reação de reforma a vapor de glicerol foram realizados a $600^\circ C$ com uma razão molar água/glicerol de 12/1 e pressão atmosférica, visando avaliar o rendimento em H_2 e a distribuição dos produtos gasosos, assim como a conversão do glicerol e a formação de carbono ao longo da reação de 5h (Tabela 6).

Um teste sem catalisador foi realizado a fim de comparação. O glicerol, na ausência de catalisador, apresentou uma conversão total de 42%, porém somente 3% foi convertido em produtos gasosos, indicando que a maior parte do glicerol foi convertido em produtos líquidos (39%).

Entre os produtos líquidos analisados, da reação sem catalisador e das reações com os catalisadores, foram identificados: ácido propanoico, 2-propanona, ciclopropanol, 1,2,3-butanotriol, 2-hexanona entre outros produtos mais complexos. Isso mostra a dificuldade em identificar produtos líquidos formados ao longo desta reação, já que a possibilidade de formação de produtos complexos a partir do glicerol, que contém 3 carbonos e 3 oxigênios, é muito grande.

Tabela 6 - Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos, carbono formado na reação de 5h e atividade

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2/CO_2	CO_2/CO	%T	%G	%L	C	A ($\times 10^{-19}$)
NS	6,5	t	0,9	1,3	5,0	1,4	89	73	16	5,0	5,7
N10MS	5,5	0,1	1,1	1,2	4,6	1,1	98	80	18	3,4	2,9
N30MS	5,7	t	0,5	1,3	4,4	2,6	97	64	33	2,1	2,0
N50MS	5,5	0,1	0,4	1,3	4,2	3,3	98	65	33	2,8	2,8
NM	3,9	t	0,5	0,9	4,3	1,8	96	46	50	2,8	1,8
Sem catalisador	0,2	-	0,1	-	-	-	42	3	39	-	-

Rendimento médio em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol alim.), razão H_2/CO_2 (molmol⁻¹), razão CO_2/CO (mol.mol⁻¹), conversão total do glicerol (%T - %), conversão do glicerol em produtos gasosos (%G - %), conversão do glicerol em produtos líquidos (%L - %), carbono formado na reação (C - mmol) e atividade (A – mol_{Cprod.}átomosNi⁻¹.h⁻¹). t – traços (<0,05).

Observa-se a ausência de CO_2 entre os produtos gasosos da reação sem catalisador e um rendimento em H_2 de 0,2mol prod./mol glicerol alim. e em CO de 0,1mol prod./mol glicerol alim., sugerindo que o glicerol se decompôs termicamente (5) em excesso de água, a 600°C e pressão atmosférica, porém sua reforma não foi favorecida. (THYSSEN; ASSAF, 2014)

A Figura 23 apresenta o rendimento ao longo da reação para os produtos gasosos formados com os catalisadores NS e NM.

Os ensaios mostraram que, mesmo se mostrando estável nas 5h de reação e com quase total conversão do glicerol, o catalisador NM foi o menos ativo para a reação de reforma, com 50% de conversão em produtos líquidos e 46% em produtos gasosos.

Sabe-se que a fase ativa para que a reação de reforma a vapor do glicerol aconteça é o Ni na sua forma metálica, que favorece o rompimento da ligação C-C. Dessa maneira, quanto mais disperso estiver o Ni, espera-se, mais ativo será o catalisador. Porém, observa-se que, mesmo o NM apresentando uma maior dispersão e área metálica que o NS (Tabela 5), este mostrou baixa atividade na reação (Tabela 6). Ao contrário do catalisador NS, que apresentou boa atividade,

mesmo com uma menor dispersão e área metálica. Isto pode ser devido a atividade específica dos sítios ativos, ou seja, o “turnover frequency” (TOF) do catalisador.

Figura 23 - RVG com os catalisadores NS e NM

Mesmo com sua maior dispersão e área metálica, o NM apresentou um baixo valor de TOF, sugerindo que, mesmo apresentando um maior número de sítios ativos que o NS, estes sítios não foram tão ativos (menor TOF) quanto os poucos sítios do catalisador suportado em SiO₂ pura, NS, que por sua vez apresentou um valor de TOF elevado em comparação aos outros catalisadores.

Os catalisadores de matrizes mistas se mostraram estáveis ao longo da reação de reforma a vapor do glicerol, com elevado rendimento em H₂, como mostra a Figura 24, visto que o rendimento máximo seria de 7mol de H₂.

A razão H₂/CO₂ calculada para todos os catalisadores (Tabela 6) foi maior que a razão estequiométrica da reação de reforma a vapor de glicerol (1 - 2,3molmol⁻¹). O excesso de água no meio da reação favoreceu a reforma do glicerol, aumentando assim o rendimento em H₂, e a razão H₂/CO₂ dentre os produtos. (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007)

Para todos os catalisadores o rendimento em CO₂ foi maior que em CO, sendo que as razões CO₂/CO (Tabela 6) ficaram sempre acima da razão estequiométrica (1mol.mol⁻¹). Isto pode ser explicado pela reação de deslocamento gás-água (6), já

que, quando em excesso de água, a reação favorece o consumo de CO para a formação de H_2 e CO_2 . (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008)

Figura 24 - RVG com os catalisadores N10MS, N30MS e N50MS

Um pequeno rendimento em CH_4 é observado para os catalisadores, e pode ser explicado com base nas reações inversas da metanação via CO ou CO_2 (2-3), em que o CO ou o CO_2 são consumidos para a formação de CH_4 . No entanto, em excesso de água, o equilíbrio das reações de metanação é deslocado para a esquerda, em que o CH_4 é consumido para produzir CO ou CO_2 e H_2 .

Assim, a formação de CH_4 para as reações com catalisadores pode ser explicada via hidrogenação do CO (16) (SILVA; SORIA, MADEIRA, 2015b), em que o CO reage com o H_2 produzido no meio, liberando CO_2 e CH_4 .

16)

O baixo rendimento em CH_4 também pode ser explicado pela sua decomposição térmica formando H_2 e C (8), visto que essa reação é favorecida a 600°C , temperatura na qual ocorreram as reações.

Outro meio provável em que C pode ter sido produzido é pela reação de *Boudouard* (7), que é uma reação de equilíbrio redox em que ocorre a decomposição do CO levando a formação de CO_2 e C, ou o reverso, em determinadas temperaturas.

Em temperaturas acima de 900°C , o CO é muito mais estável que o CO_2 , sendo o equilíbrio da reação deslocado para a formação do CO. Abaixo de 700°C , CO_2 e C dominam a reação e pouco CO é formado. (Boudouard reaction spreadsheet). Assim, a reação de *Boudouard* explica tanto a formação de C durante as reações como o menor rendimento em CO com relação ao CO_2 .

A ocorrência da reação de *Boudouard* para os catalisadores com Ni como fase ativa deve ser considerada, visto que a presença de espécies de Ni em forma de grandes cristalitos (NiO) – observada nos ensaios de DRX e RTP- H_2 (Figura 13 e Figura 20) – favorece a difusão de átomos de C. Essa difusão ocorre mais facilmente na presença de Ni^0 provindo de espécies de Ni(II) que não interagem tão fortemente com o suporte, sendo os átomos de carbono mais facilmente distribuídos na superfície entre o metal e o suporte, como é o caso do catalisador NS que apresentou elevada formação de C. Na presença de espécies de Ni(II) que interagem mais fortemente com o suporte, como é o caso da formação da espécie MNSH e da solução sólida MgNiO_2 , essa difusão é dificultada. (THYSSEN; ASSAF, 2014)

Outros meios possíveis em que C poderia ser formado seriam pelas reações de CO ou CO_2 com H_2 produzindo C e H_2O (9-10), porém, em excesso de água, essas reações são muito pouco prováveis de ocorrer, já que o equilíbrio termodinâmico seria deslocado para a formação de CO ou CO_2 e H_2 .

A deposição de C está intimamente relacionada à dispersão da fase metálica no caso de reações de reforma a vapor, e espera-se que, quanto maior a dispersão da fase metálica no suporte, menor seja a deposição de C ao longo da reação

(TRIMM, 1999). A dispersão do Ni nos catalisadores estudados foi discutida em relação aos seus dados de DTP-H₂ (Tabela 5), e observou-se que, com a adição de MgO nos suportes, a dispersão metálica aumenta, tendo um máximo para o catalisador N30MS; e pela Tabela 6, observa-se a redução da quantidade de coque formado na reação com a adição do MgO no suporte, tendo um mínimo para o catalisador N30MS.

Estudos mostram que a adição de MgO no catalisador tende a favorecer a gaseificação do coque formado, facilitando a interação do oxigênio com as espécies carbonáceas adsorvidas, acelerando a oxidação do C às espécies gasosas CO e CO₂ (TRIMM, 1997). Isso ocorre devido à alta afinidade que o MgO tem com a água, como já dito anteriormente, assim, a água, em excesso no meio reacional, interage com o MgO na superfície do catalisador onde o C se encontra depositado, facilitando a reação entre o C e H₂O formando CO e CO₂ (reações reversas 9-10).

Dessa maneira, nota-se que, tanto o excesso de água no meio reacional, quanto a presença de MgO no suporte dificultaram a deposição de C na superfície dos catalisadores, que poderia levar a desativação do material; sendo observada uma menor deposição para os catalisadores com MgO no suporte, com uma formação mínima para o catalisador N30MS, que apresentou a maior dispersão metálica na análise de DTP-H₂ (Tabela 5).

5.1.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Foram realizadas análises de DRX com os catalisadores pós-RVG (Figura 25).

No difratograma dos catalisadores pós reação, foi possível identificar picos referentes ao Ni⁰ (* – PDF 04-0850) e ao carbono grafite (C – PDF 26-1077) formado ao longo da reação, além dos picos já encontrados nos difratogramas dos catalisadores referentes às fases cristalinas dos suportes e do Ni(II) (Figura 11, Figura 12, Figura 13 e Figura 16). O catalisador NM apresentou somente um pico largo referente ao carbono grafite (THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013).

Figura 25 - DRX dos catalisadores pós-RVG e padrões de difração do carbono e do Ni^0

(C – carbono; * – Ni^0)

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

Os picos relacionados ao carbono são menos intensos à medida que se aumenta o teor de MgO no suporte. Desta forma, os resultados estão de acordo com os obtidos por ATG para a quantidade de carbono formado na reação já que com a adição de MgO no suporte a formação de carbono foi diminuída (Tabela 6).

5.1.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 26, Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 33, Figura 34 e na Figura 35, são mostradas as imagens de MEV dos catalisadores antes (Figura 26, Figura 28, Figura 30, Figura 32 e Figura 34) e após a reação (Figura 27, Figura 29, Figura 31, Figura 33 e Figura 35).

Figura 26 - MEV do catalisador NS

Figura 27 - MEV do catalisador NS pós-RVG

Figura 28 - MEV do catalisador N10MS

Figura 29 - MEV do catalisador N10MS pós-RVG

Figura 30 - MEV do catalisador N30MS **Figura 31 - MEV do catalisador N30MS pós-RVG**

Figura 32 - MEV do catalisador N50MS **Figura 33 - MEV do catalisador N50MS pós-RVG**

Figura 34 - MEV do catalisador NM **Figura 35 - MEV do catalisador NM pós-RVG**

Ao analisar as figuras dos catalisadores antes da reação (Figura 26, Figura 28, Figura 30, Figura 32 e Figura 34), foi possível observar a presença de aglomerados de partículas com diferentes tamanhos na superfície dos materiais com uma maior heterogeneidade para os catalisadores de suportes mistos.

E é possível visualizar nitidamente a formação de coque ao longo das reações de RVG ao comparar as imagens dos catalisadores após os testes (Figura 27, Figura 29, Figura 31, Figura 33 e Figura 35).

Coque é o conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas (FIGUEIREDO; RIBEIRO,1989). O coqueamento consiste na deposição dessas substâncias carbonadas sobre a superfície do catalisador, podendo causar bloqueio dos sítios ativos e levar à desativação do material.

De acordo com Figueiredo e Ribeiro (1989), a formação de coque sobre a superfície do catalisador ocorre com a adsorção e dissociação de substâncias carbonadas sobre a superfície metálica, que produz espécies de carbono altamente reativas ($C\alpha$). A maioria dos $C\alpha$ pode ser gaseificada, mas alguns são convertidos a $C\beta$ provavelmente por polimerização ou rearranjo do $C\alpha$.

O $C\beta$ pode ser gaseificado ou se dissolver e difundir através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal/suporte. Desta forma, cristalitos metálicos são destacados da superfície e transportados na ponta dos filamentos em crescimento. Este processo contínuo conduz à formação de carbonos filamentosos e mantém a superfície ativa disponível, porém, o contínuo crescimento dos filamentos tem como consequência a fragmentação do catalisador com perda de fase ativa, como mostrado no esquema da Figura 36.

É possível também que ocorra a nucleação do $C\beta$ sobre a superfície, conduzindo a formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador, chamados carbono “encapsulante”. Dessa maneira, filamentos fibrosos de carbono permitem um maior tempo de exposição da fase ativa, fazendo com que o catalisador se mantenha ativo no decorrer da reação mesmo com uma grande quantidade de carbono formada. Os demais depósitos carbonáceos não

filamentosos encapsulam o metal, obstruindo a fase catalítica decrescendo a conversão com o tempo e desativando o catalisador.

Figura 36 - Esquema de formação de C filamentoso num catalisador com Ni como fase ativa

De acordo com Lee e Li (2008), para catalisadores de Ni, partículas de Ni mais dispersas levariam a formação de carbono filamentoso com baixa taxa de crescimento devido à baixa força motriz para a difusão do carbono através dos cristalitos (PASETYO; DO, 1999; LEE; LI, 2008). As imagens de MEV dos catalisadores pós-RVG (Figura 27, Figura 29, Figura 31, Figura 33 e Figura 35) confirmam a formação deste tipo de carbono, como esperado para catalisadores com Ni como fase ativa.

5.1.2.2. TESTE CATALÍTICO DE ESTABILIDADE

Os catalisadores N30MS e N50MS se mostraram ativos e estáveis ao longo das 5h de reação (Tabela 6 e Figura 24), assim como apresentaram a menor formação de C em suas superfícies. Dessa maneira, foram realizados testes de 10h para averiguar a estabilidade destes materiais em um período mais longo (Tabela 7 e Figura 37).

Tabela 7 - Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos, carbono formado na reação de 5h e de 10h e atividade

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2/CO_2	CO_2/CO	%T	%G	%L	C	A ($\times 10^{-19}$)
N30MS-5h	5,7	t	0,5	1,3	4,4	2,6	97	64	33	2,1	2,0
N50MS-5h	5,5	0,1	0,4	1,3	4,2	3,3	98	65	33	2,8	2,8
N30MS-10h	5,2	t	0,7	1,1	4,7	1,6	96	60	36	3,1	2,0
N50MS-10h	5,4	0,1	0,5	1,3	4,2	2,6	98	67	31	5,4	2,7

Rendimento médio em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol alim.), razão H_2/CO_2 (mol.mol⁻¹), razão CO_2/CO (mol.mol⁻¹), conversão total do glicerol (%T - %), conversão do glicerol em produtos gasosos (%G - %), conversão do glicerol em produtos líquidos (%L - %), carbono formado na reação (C - mmol) e atividade (A – mol_{Cprod.}átomosNi⁻¹.h⁻¹). t – traços (<0,05).

Figura 37 - RVG de estabilidade com os catalisadores N30MS e N50MS

Ambos os catalisadores se mostraram igualmente ativos na reforma de 5h e na de 10h, com os rendimentos em produtos gasosos similares e conversão elevada do glicerol.

A formação de C foi equivalente ao tempo, já que a taxa de deposição de C para o catalisador N30MS foi de $0,4\text{mmol.h}^{-1}$ em 5h e de $0,3\text{mmol.h}^{-1}$ em 10h; e para o catalisador N50MS em 5h foi de $0,6\text{mmol.h}^{-1}$ e em 10h foi de $0,5\text{mmol.h}^{-1}$.

Porém, nota-se pela Figura 37 que após 5h de reação com o catalisador N30MS, há um decaimento no rendimento de CO_2 , ao mesmo tempo que o rendimento em CO aumenta enquanto os rendimentos em CH_4 e H_2 se mantiveram constantes.

Assim, este catalisador se manteve estável durante 5h de reação, e apresentou uma mudança na seletividade após esse período, com a queda no rendimento do CO_2 e o aumento no rendimento do CO.

O fato do rendimento em CO aumentar enquanto o rendimento do CO_2 diminui pode ser explicado pela reação de *Boudouard* (7), pois com o acúmulo de depósito de C na superfície do catalisador, a reação pode ser deslocada de forma que o C e o CO_2 sejam consumidos liberando CO.

5.2. EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

5.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.2.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

Pela análise de EDX, foram determinadas as frações mássicas dos componentes dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos.

Como se observa na Tabela 8 existe grande similaridade entre os valores nominais das composições mássicas e os valores reais determinados pela análise.

Tabela 8 - Composição química das amostras

Amostra	Quantidade mássica (%)			
	MgO		Ni(II)	
	Nominal	Real	Nominal	Real
N30MS-ET	30	28 ± 1	10	11 ± 2
N30MS-AG*	30	29 ± 1	10	12 ± 2
N30MS-AC	30	32 ± 2	10	12 ± 1
N30MS-MF	30	35 ± 2	10	10 ± 2

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

A similaridade entre os valores esperados e os reais indica que o método de preparação foi bastante satisfatório e não houve perda de massa significativa. Os desvios observados devem ser atribuídos às medições de massa, além da possível baixa homogeneidade superficial conseguida para as amostras preparadas já que foram utilizados 5 pontos diferentes da mesma amostra na determinação de sua composição.

5.2.1.2. FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Os dados obtidos para a área específica dos diferentes suportes e catalisadores preparados nessa parte do projeto são exibidos na Tabela 9.

Em todos os casos, com a adição de MgO, houve uma diminuição da área superficial específica da SiO₂ comercial utilizada. Entretanto, a adição do Ni(II) causou aumento da área superficial específica dos suportes mistos, sendo que com o etanol atingiu-se maior incremento no valor da área, como ilustrado na Figura 38.

As áreas específicas foram medidas após a calcinação das amostras, em que os sais precursores tanto do MgO como do Ni(II) são decompostos dando origem aos respectivos óxidos ou espécies interagidas, e a espécie de Ni(II) formada durante a calcinação levou ao aumento no valor da área dos suportes.

Tabela 9 - Área superficial específica das amostras

Amostra	S (m ² g ⁻¹)	
	Suporte	Catalisador
NS*	324	212
N30MS-ET	57	136
N30MS-AG*	56	110
N30MS-AC	59	72
N30MS-MF	68	86

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Figura 38 - Comportamento da área específica com os diferentes solventes de impregnação

A diferença que se observa no acréscimo do valor da área específica com os diferentes solventes (Figura 38) pode ser explicada em termos da velocidade de secagem do material ao longo da preparação deste. A velocidade de secagem é determinada pela temperatura e pela velocidade de escoamento do solvente dos poros do material, e afeta a deposição do sal precursor do material ativo, e por

consequência, suas propriedades superficiais. (FARRAUTO; BARTHOLOMEW, 1997)

Para uma velocidade de secagem lenta, a evaporação do solvente ocorre no menisco do poro e a maior parte do precursor é depositada na extremidade mais profunda dos poros, como ilustrado na Figura 39. Já para uma velocidade de secagem elevada, que normalmente ocorre em altas temperaturas, um gradiente de temperatura é criado e a evaporação do solvente ocorre profundamente nos poros forçando o depósito do precursor nas paredes das entradas dos poros. (FARRAUTO; BARTHOLOMEW, 1997; RICO-PÉREZ; LECEA; BUENO-LÓPEZ, 2014)

Figura 39 - Ilustração do depósito de precursor nos poros pela taxa de secagem

Fonte: FARRAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. London: Chapman & Hall, 1997. 337 p.

No caso de diferentes solventes, deve-se observar a temperatura de ebulição destes, assim como a temperatura de secagem utilizada no processo de preparo do material. A temperatura utilizada para a secagem no processo de impregnação dos materiais foi de 70°C, e sabe-se que a temperatura de ebulição dos solventes utilizados segue a seguinte ordem crescente: acetona (56°C) < etanol (78°C) < água (100°C). Considerando então ambas as temperaturas, nota-se que a água

apresentaria uma taxa de secagem mais baixa e a acetona uma taxa de secagem mais elevada, enquanto que o etanol estaria no intermédio das duas.

A velocidade de secagem do solvente no processo de impregnação pode interferir na área específica final do material. Tem-se que, com uma velocidade mais baixa, que seria o caso da água, o precursor da fase ativa se depositaria majoritariamente nos fundos dos poros, fazendo com que estes sejam em parte obstruídos. No caso da acetona, que apresentaria uma velocidade mais elevada, o depósito do precursor da fase ativa seria preferencialmente nas paredes das entradas dos poros, fazendo com que estes sejam parcialmente obstruídos também. O ideal seria o depósito gradual do precursor da fase ativa das paredes das entradas dos poros para o fundo destes, o que poderia estar acontecendo com o etanol, e por isso o acréscimo na área final do material foi maior com este solvente.

5.2.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas dos suportes e dos catalisadores preparados são apresentados na Figura 40 e na Figura 41, respectivamente. A identificação das estruturas cristalinas foi feita por comparação com dados da literatura (CUI et al., 2007; GAO et al., 2008; JIN; AL-TABBAA, 2014; RUCKENSTEIN; HU, 1996; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013; ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011).

O pico da fase MgO (m) foi identificado em todos os suportes, porém, com grande intensidade no suporte 30MS-MF (preparado pela mistura física). Nos outros suportes, preparados por impregnação úmida, observaram-se picos representativos dessa espécie, porém, com intensidade muito menor, o que sugere a boa dispersão dessa fase sobre a sílica e uma baixa cristalinidade nessas amostras. (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Durante o preparo do suporte via mistura física, houve possivelmente um contato moderado entre o sal de Mg do precursor e o suporte SiO₂, conferindo ao MgO uma maior mobilidade e estruturas mais cristalinas. Ao se preparar os suportes via impregnação úmida, o solvente utilizado promoveu a infiltração do sal no suporte,

resultando em uma maior área de contato do sal precursor e o suporte SiO_2 e assim uma possível maior dispersão do MgO .

Figura 40 - DRX dos suportes e padrões de difração do MgO e do MSH

(s – SiO_2 amorfa; m – MgO ; msh – silicato de magnésio hidratado, MSH)

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

Para todos os suportes, foram identificados picos referentes à fase de silicato de magnésio hidratado, MSH (msh) (JIN; AL-TABBAA, 2014; ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011). A presença dessas fases hidratadas pode ocorrer pela exposição do MgO e da SiO₂ amorfa à umidade do ar, que mesmo à temperatura ambiente, leva à formação do MSH, como mencionado anteriormente (14).

Como a fase NiO (n) não foi identificada em nenhum dos catalisadores (Figura 41), pode-se dizer que há uma boa dispersão de Ni(II) sobre o material. (CUI et al., 2007; GAO et al., 2008; RUCKENSTEIN; HU, 1996; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Para os catalisadores N30MS-MF e N30MS-AC, foram identificados picos referentes à espécie MgNiO₂ (mn), que se sobrepõem aos picos de MgO encontrados nos respectivos suportes. A espécie MgNiO₂, como mencionado anteriormente (Figura 15), é uma solução sólida onde o Ni(II) passa a pertencer a sítios onde antes se encontravam as espécies de Mg(II). Quando o Ni(II) é incorporado ao suporte, há um pequeno deslocamento para maiores ângulos de Bragg (cerca de 0,15° para o N30MS-MF e 0,24° para o N30MS-AC, Figura 42) do pico referente ao MgO, o que evidencia a formação da solução sólida.

Com o uso dos softwares Crystallographica (CRYSTALLOGRAPHICA, 1997) e Checkcell (CHECKCELL, 2000), calculou-se o parâmetro de rede para os catalisadores N30MS-MF e N30MS-AC a fim de avaliar a formação da solução sólida MgNiO₂. Os valores calculados para os catalisadores N30MS-MF e N30MS-AC foram 4,1990Å e 4,1901Å, respectivamente. Levando em consideração que o valor teórico de parâmetro de rede para o MgO é de 4,2112Å e de 4,1926Å para a solução sólida de MgNiO₂ (CHECKCELL, 2000), como mencionado anteriormente (Figura 14), os valores calculados para esses catalisadores evidenciam a formação dessa solução sólida, e a incorporação dos átomos de Ni(II) na rede cristalina do MgO, já que os catalisadores apresentam valores menores do que o esperado para o MgO.

A ausência de picos da fase NiO nos difratogramas confirma que o Ni é bastante difundido na matriz MgO, evidenciando a formação da solução sólida MgNiO₂. A ausência desses picos também pode ser atribuída a formação do Mg-Ni hidratado, MNSH (mnsh) (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013),

Figura 42 - DRX das amostras 30MS-AC, N30MS-AC, 30MS-MF e N30MS-MF

5.2.1.4. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA COM H_2

Os perfis de redução dos suportes e dos catalisadores são apresentados na Figura 43 e na Figura 44. Os dados da Tabela 10 foram obtidos considerando as análises até 600°C, temperatura usada nos processos de ativação e reação dos catalisadores.

Como se observa na Figura 43, os suportes não apresentaram redução na faixa de temperatura analisada.

Os picos aparentes na faixa de 200°C a 300°C, observados para os catalisadores N30MS-ET, N30MS-AG e N30MS-AC (Figura 44), podem ser atribuídos a redução de oxigênio superficial (DAMYANOVA et al., 2002), possivelmente, devido a fácil hidratação que esses materiais sofrem em contato com a atmosfera, como observado nas análises de DRX (Figura 41).

Figura 43 - RTP-H₂ dos suportes

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Figura 44 - RTP-H₂ dos catalisadores

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Todos os picos observados acima de 300°C representam reduções de espécies de Ni(II) ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$) com diferentes forças de interação com o suporte. (XU, 2013)

O pico entre 300°C e 550°C, presente para o catalisador N30MS-AG, é atribuído à redução da espécie Ni(II) com fraca interação com o suporte (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013), identificada como *free state* da fase ativa de Ni, como explicado anteriormente (Figura 20). (THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Os picos de redução na região acima de 600°C estão presentes para todos os catalisadores, e são atribuídos à redução do Ni(II) com uma moderada/forte interação com o suporte, denominado *bound state*. (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

O surgimento dos picos de redução em temperaturas maiores, na região acima dos 800°C, presente para os catalisadores N30MS-AC e N30MS-MF, é devido à maior interação entre o Ni(II) com o MgO presente no suporte pela formação da solução sólida MgNiO_2 (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013), que como explicado anteriormente ocorre pelas semelhanças atômicas do Mg e do Ni. Esses dados estão em concordância com os dados de DRX dessas amostras (Figura 41).

É interessante ressaltar que os catalisadores N30MS-ET e N30MS-AG apresentam perfis de redução bastante similares entre si, assim como os catalisadores N30MS-AC e N30MS-MF. Os catalisadores N30MS-ET e N30MS-AG foram ambos preparados com solventes próticos polares (etanol e água, respectivamente), capazes de formar ligações de hidrogênio com o suporte durante o processo de impregnação dos sais precursores. Já o catalisador N30MS-AC foi preparado com um solvente aprótico polar, que não é capaz de formar ligações de hidrogênio durante a impregnação. O fato da acetona apresentar uma taxa de secagem elevada ao longo da impregnação, como foi discutido anteriormente, também faz com que o catalisador se comporte mais similarmente com o catalisador N30MS-MF, que foi preparado por via seca, sem emprego de solvente. A natureza dos solventes explicaria então os perfis de RTP- H_2 semelhantes entre as duplas de catalisadores mencionadas.

Com base no consumo de H_2 na redução dos catalisadores, calculou-se o grau de redução dos mesmos a 600°C, os resultados são exibidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados obtidos pela análise de RTP-H₂

Amostra	Consumo de H ₂ (x10 ⁻⁵ mol)		%R 600°C
	Real	Teórico	
N30MS-ET	9	27	33
N30MS-AG*	10	27	37
N30MS-AC	2	27	7
N30MS-MF	4	27	15

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Observa-se que a redução a 600°C dos catalisadores N30MS-AG e N30MS-ET foi maior que dos outros catalisadores. Isso porque esses catalisadores apresentaram os maiores picos de redução na faixa próxima aos 600°C (Figura 45), referente às espécies de Ni(II) em moderada/forte interação com o suporte; diferente dos catalisadores N30MS-AC e N30MS-MF, que apresentaram os maiores picos de redução na faixa acima dos 800°C, que não foi avaliada nesse experimento, conferindo à esses materiais os menores graus de redução.

Figura 45 - RTP-H₂ dos catalisadores em função do tempo de análise e temperatura

5.2.1.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X *IN SITU* COM H₂

Foi feita uma análise de difratometria de raios X *in situ* em atmosfera redutora até 600°C (DRX-H₂) para os catalisadores N30MS-ET e N30MS-AG para se observar o comportamento desses materiais na etapa de ativação que precede a reação. A Figura 46 e a Figura 47 mostram os difratogramas obtidos no intervalo de 40-48°, que surgiria o pico característico do Ni⁰ da ativação das amostras.

Figura 46 - DRX-H₂ do catalisador N30MS-ET e padrão de difração do Ni⁰

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

Observa-se o aparecimento do pico característico do Ni^0 em aproximadamente 44° . O pico começa a se formar em aproximadamente 400°C , o que condiz com o perfil de redução deste catalisador (Figura 44).

A Figura 47 mostra os difratogramas do catalisador N30MS-AG de 20°C a 600°C .

Figura 47 - DRX- H_2 do catalisador N30MS-AG e padrão de difração do Ni^0

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

Observa-se o mesmo comportamento que o catalisador N30MS-ET, porém o pico do Ni^0 começa a surgir em aproximadamente 500°C , concordando com o perfil de redução deste material (Figura 44).

O aparecimento do pico de Ni^0 para essas amostras evidencia a redução a 600°C , pelo menos em parte, das espécies de Ni presentes nos catalisadores.

5.2.1.2. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA COM H_2

A Tabela 11 apresenta os dados obtidos pela análise de DTP- H_2 .

Tabela 11 - Dados obtidos pela análise de DTP- H_2

Amostra	%D_M	S_M (m²g⁻¹)
N30MS-ET	2,1	1,4
N30MS-AG*	1,8	1,2
N30MS-AC	1,2	0,8
N30MS-MF	1,1	0,7

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Com os valores obtidos, é possível observar o efeito da polaridade do solvente, já que a dispersão e a área metálica variaram de acordo com as características do solvente utilizado na impregnação. Levando em conta a ordem de polaridade para os solventes, tem-se: etanol (1,69D) < água (1,85D) < acetona (2,88D); observa-se que tanto a dispersão, quanto a área metálica variaram de maneira inversa com o aumento da polaridade dos solventes de impregnação.

Geralmente, o uso de solventes com menor polaridade (etanol) durante a impregnação causa um aumento na força de interação entre o sal precursor e a superfície do suporte. Quando se utiliza o solvente aquoso, por exemplo, forma-se uma camada de água imobilizada sobre a superfície da sílica pelas ligações de hidrogênio (ANTONIOU, 1964). Como o etanol é menos polar, ele forma ligações de

hidrogênio mais fracas com a sílica, dessa forma, os grupos silanóis podem interagir diretamente com os ligantes aqua do sal precursor. Essa interação direta da sílica com o ligante aqua do sal precursor promove melhor fixação do precursor do metal na superfície do suporte e tende a aumentar a dispersão do material. (ZHANG et al., 2007)

5.2.2. ENSAIOS CATALÍTICOS

Os ensaios catalíticos frente à reação de reforma a vapor de glicerol foram realizados a 600°C com uma razão molar água/glicerol de 12/1, sob pressão atmosférica, visando avaliar o rendimento dos produtos gasosos, a conversão do glicerol e a formação de carbono, ao longo da reação de 5h, que são exibidos na Tabela 12 e na Figura 48.

Tabela 12 - Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos e carbono formado na reação de 5h

Catalisador	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CO	%T	%G	%L	C
N30MS-ET	6,0	t	0,6	1,3	4,6	2,2	92	67	25	2,1
N30MS-AG*	5,7	t	0,5	1,3	4,4	2,6	97	64	33	2,1
N30MS-AC	5,5	t	0,5	1,2	4,6	2,4	97	60	37	3,2
N30MS-MF	5,1	t	0,7	1,1	4,6	1,6	94	60	34	3,6

Rendimento médio em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol alim.), razão H_2/CO_2 (mol.mol⁻¹), razão CO_2/CO (mol.mol⁻¹), conversão total do glicerol (%T - %), conversão do glicerol em produtos gasosos (%G - %), conversão do glicerol em produtos líquidos (%L - %) e carbono formado na reação (C - mmol). t – traços (<0,05). *Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Assim como para os catalisadores preparados com diferentes teores de MgO, dentre os produtos líquidos analisados foram encontrados: ácido propanoico, 2-propanona, ciclopropanol, 1,2,3-butanotriol, 2-hexanona entre outros produtos mais complexos.

Figura 48 - RVG com os catalisadores N30MS-ET, N30MS-AG*, N30MS-AC e N30MS-MF

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Todos os catalisadores apresentaram elevado rendimento em H₂, visto que o máximo que pode ser produzido chega a 7mol, e uma pequena variação nos rendimentos dos produtos gasosos ao longo das 5h de reação (Figura 48), o que ilustra a boa estabilidade de todas as amostras preparadas.

A razão H₂/CO₂ (Tabela 12) foi calculada, e todos os catalisadores apresentaram essa razão maior do que a razão estequiométrica da RVG (1 - 2,3mol.mol⁻¹). Isso mostra que o excesso de água no meio da reação favorece a reforma do glicerol, aumentando o rendimento em H₂. (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007)

Calculou-se também a razão CO₂/CO, e para todos os catalisadores essa razão novamente foi maior que a razão estequiométrica da reação de deslocamento

gás-água ($6 - 1 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) que, em excesso de água, favorece o consumo de CO para a formação de H_2 e CO_2 . (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008)

Um pequeno rendimento em CH_4 ($< 0,05 \text{ mol}$ produzido/mol glicerol alimentado) foi observado para os catalisadores e pode ser explicado com base nas reações de metanação (2 e 3), onde CO e CO_2 seriam consumidos para a formação de CH_4 . Entretanto, nas condições de excesso de água, as reações de metanação são deslocadas para a esquerda, com o CH_4 sendo consumido para produzir CO e CO_2 .

O baixo rendimento em CH_4 pode também ser explicado pela sua decomposição térmica (8), formando H_2 e C, tendo em vista que essa reação é favorecida a 600°C , temperatura na qual se processaram as reações.

Observa-se também pela Tabela 12 que, assim como para os catalisadores preparados com diferentes teores de MgO , a formação de carbono para os catalisadores preparados com diferentes solventes de impregnação apresentou o mesmo comportamento com relação à dispersão das amostras. Os catalisadores N30MS-ET e N30MS-AG, que apresentaram as maiores dispersões e áreas metálicas, apresentaram também a menor deposição de carbono na reação.

5.2.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas obtidos para os catalisadores pós-RVG são exibidos na Figura 49. Os demais picos dos difratogramas referem-se às estruturas já identificados na análise de DRX dos catalisadores antes da reação (Figura 41).

Nos difratogramas pós-RVG de todos os catalisadores, foi possível identificar picos referentes ao carbono grafite (C) formado ao longo da reação.

Foi possível identificar também picos referentes ao Ni^0 . Visto que os catalisadores N30MS-ET e N30MS-AG apresentaram o maior grau de redução (%R – Tabela 10) a 600°C , a baixa intensidade dos picos referentes ao Ni metálico nos catalisadores N30MS-AC e N30MS-MF pode ser explicada pelos seus menores graus de redução.

Figura 49 - DRX dos catalisadores pós-RVG e padrão de difração do carbono e do Ni^0

(C – carbono; * – Ni^0)

*Dados obtidos do estudo do teor de MgO

Fonte: CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

5.2.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 50 e a Figura 51 apresentam as imagens de MEV do catalisador N30MS-MF antes e após o processo catalítico de RVG, respectivamente.

Pela Figura 50, nota-se a presença de aglomerados de partículas de diferentes tamanhos na superfície do catalisador, mostrando a heterogeneidade obtida na superfície do material pelo processo de impregnação via seca.

Figura 50 - MEV do catalisador N30MS-MF

Comparando as duas figuras, é possível visualizar nitidamente a formação do C filamentososo sobre a superfície catalítica N30MS-MF após a aplicação no processo de RVG, provando que há acúmulo de C ao longo da reação que pode levar à desativação do catalisador.

A formação de carbono filamentososo já é esperada para catalisadores que têm o Ni como fase ativa, como explicado anteriormente.

Figura 51 - MEV do catalisador N30MS-MF pós-RVG

5.2.2.3. TESTE CATALÍTICO DE ESTABILIDADE

O catalisador N30MS-ET mostrou-se ativo e estável ao longo das 5h de reação (Tabela 12 e Figura 48), assim como apresentou uma baixa formação de C em sua superfície. Dessa maneira, foi realizado um teste de 10h para averiguar a estabilidade deste material em um período mais longo (Tabela 13 e Figura 52).

O catalisador se mostrou igualmente ativo na reforma de 5h e na de 10h, com os rendimentos em produtos gasosos similares e conversão elevada do glicerol.

A formação de C foi equivalente ao tempo, já que a taxa de deposição de C para o catalisador foi de $0,4\text{mmol.h}^{-1}$ nas duas reações.

Porém, assim como foi observado para o catalisador N30MS-AG (Figura 37), nota-se pela Figura 52, que após 5h de reação com o catalisador N30MS-ET, há um decaimento no rendimento de CO_2 , ao mesmo tempo que o rendimento em CO aumenta, enquanto os rendimentos em CH_4 e H_2 se mantiveram constantes.

Tabela 13 - Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos e carbono formado na reação de 5h e de 10h

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2/CO_2	CO_2/CO	%T	%G	%L	C
N30MS-ET-5h	6,0	t	0,6	1,3	4,6	2,2	92	67	25	2,1
N30MS-ET-10h	5,9	t	0,8	1,2	4,9	1,5	91	67	24	4,0

Rendimento médio em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol alim.), razão H_2/CO_2 (molmol⁻¹), razão CO_2/CO (molmol⁻¹), conversão total do glicerol (%T - %), conversão do glicerol em produtos gasosos (%G - %), conversão do glicerol em produtos líquidos (%L - %) e carbono formado ao longo da reação (C - mmol). t – traços (<0,05).

Figura 52 - RVG de estabilidade com o catalisador N30MS-ET

Este catalisador se manteve estável durante 5h de reação, e apresentou uma mudança na seletividade após esse período, com a queda do rendimento de CO_2 e o aumento no rendimento do CO.

O fato do rendimento em CO aumentar enquanto o rendimento em CO_2 diminui pode ser explicado pelo deslocamento da reação de *Boudouard* (7), que ocorre com

o acúmulo de depósito de C na superfície do catalisador, de forma que o C e o CO_2 sejam consumidos liberando CO.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com as técnicas de caracterização realizadas no estudo do efeito do teor de MgO como aditivo foi possível observar, para os suportes, que quando da ausência de MgO, a SiO₂ comercial utilizada (suporte S) apresenta um comportamento amorfo, enquanto que o suporte de MgO puro (M) apresenta uma alta cristalinidade. Ao adicionar MgO à SiO₂ comercial (suportes mistos 10MS, 30MS e 50MS), foi observada a presença de espécies hidratadas do MgO, como o silicato de magnésio hidratado (MSH) e o Mg(OH)₂, que se formam quando o MgO juntamente com a sílica amorfa entra em contato com o ar.

Quando o Ni(II) é adicionado aos suportes, observa-se que este se encontra na forma de NiO com fraca interação no catalisador NS, e à medida que se adiciona o MgO, ocorre a formação do silicato de magnésio-níquel hidratado (MNSH) e da solução sólida MgNiO₂, situações nas quais o Ni(II) se encontra em forte interação com o suporte. Verificou-se que, quando o Ni(II) se encontra em fraca interação com o suporte, as espécies NiO podem sofrer sinterização mais facilmente, como foi observado pelo baixo valor de área e dispersão metálica para o catalisador NS, enquanto que para os catalisadores contendo MgO (N10MS, N30MS, N50MS e NM), foi observado uma maior área e dispersão metálica, sendo que o catalisador N30MS mostrou os maiores valores.

Os catalisadores mostraram-se ativos e estáveis frente à RVG, com exceção do catalisador NM que apresentou uma baixa atividade devido ao seu baixo valor de TOF. Ao contrário do catalisador NS, que mesmo com uma menor dispersão e área metálica apresentou um valor de TOF elevado em comparação aos outros catalisadores, sendo ativo frente à RVG.

Os catalisadores de suportes mistos apresentaram rendimentos em produtos gasosos similares, com um alto rendimento de H₂, porém, foi possível observar uma queda na formação de carbono na reação com a adição de MgO. Isto pode ser explicado pela maior dispersão do Ni(II) na superfície desses catalisadores e pela propriedade do MgO em facilitar a oxidação de espécies carbonáceas depositadas no catalisador, sendo que o catalisador N30MS apresentou a mínima deposição de carbono.

Com as menores formações de carbono e um bom desempenho frente ao rendimento em produtos gasosos, os catalisadores N30MS e N50MS foram testados também num período de 10h na RVG para que suas estabilidades fossem avaliadas. Os catalisadores apresentaram atividade e seletividade equivalente às reações de 5h, assim como a formação de carbono. Uma mudança na seletividade após as 5h de reação com o catalisador N30MS foi observada, e pode ser devido ao acúmulo de filamentos de carbono em sua superfície, que levaria ao consumo do carbono e de CO₂ e à produção de CO, pela reação de *Boudouard* (7).

O catalisador N30MS, que apresentou a maior dispersão metálica e a menor deposição de carbono na reação dentre os catalisadores estudados com diferentes teores de MgO, foi então preparado com diferentes solventes de impregnação para dar continuidade ao projeto.

Com as preparações do catalisador N30MS por via seca (N30MS-MF) e por via úmida com diferentes solventes (N30MS-ET, N30MS-AG e N30MS-AC), foi possível concluir que o solvente de impregnação interfere nas propriedades físico-químicas do material. Nas caracterizações dos materiais, observaram-se comportamentos similares entre os catalisadores N30MS-AG e N30MS-ET (solventes próticos) e entre os catalisadores N30MS-AC e N30MS-MF (solvente aprótico e ausência de solvente).

Observou-se ainda a relação entre a polaridade dos solventes utilizados na impregnação úmida e as características finais dos catalisadores. Os dados mostraram que com o aumento da polaridade do solvente de impregnação obtêm-se menores valores de dispersão metálica do Ni(II) e também da área metálica, sugerindo que solventes menos polares levam à melhores resultados dessas variáveis.

Todos os catalisadores preparados pelos diferentes métodos mostraram-se ativos e estáveis frente à RVG durante as 5h. O catalisador preparado com etanol (N30MS-ET), solvente menos polar, resultou no maior rendimento em H₂ e na menor deposição de carbono na reação, o que pode estar relacionado com sua maior dispersão metálica.

Na reação de 10h, o catalisador N30MS-ET teve atividade e seletividade semelhantes à reação de 5h, mas, assim como observado no estudo do teor de

MgO, o CO_2 apresentou uma queda no rendimento enquanto que o rendimento em CO aumentou, o que pode estar relacionado com o acúmulo de carbono na superfície do material que seria consumido juntamente com o CO_2 pela reação de *Boudouard* (7).

7. CONCLUSÕES

De maneira geral, com o estudo do teor de MgO como aditivo, pôde-se concluir que a adição de MgO no catalisador favoreceu a dispersão do Ni(II), o que levou a uma menor deposição de carbono na superfície do material durante a reação de reforma a vapor de glicerol. Sendo que, o catalisador com 30% de MgO, N30MS, que apresentou a maior dispersão metálica, obteve a menor deposição de carbono na reação.

Pôde-se concluir também, com os diferentes métodos de preparo dos catalisadores, que a polaridade do solvente utilizado na impregnação interferiu nas propriedades físico-químicas dos materiais, e o catalisador preparado com etanol, N30MS-ET, que é o solvente menos polar, apresentou a maior dispersão metálica, assim como a menor deposição de carbono na reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S. R.; FILIP TO S. D.; BRICKA, R. M., STEELE, P. H.; HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2875-2880, 2007.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, v. 33, n. 5, p. 1097-1100, 2008.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 355-364, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Acesso à informação ANP**. [S.l.], [20--]. Disponível em: <<https://anp.gov.br>>. Acesso em: 18 mar. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim Mensal do Biodiesel (dez. 2015)**. [S.l.], 2016. Disponível em: <<https://anp.gov.br>>. Acesso em: 04 fev. 2016.

ANTONIOU, A. A. Phase transformation of water in porous glass. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 10, p. 2754-2763, 1964.

ARENA, F.; FRUSTERI, F.; PARMALIANA, A.; PLYASOVA, L.; SHMAKOV, A. N. Effect of calcination on the structure of Ni/MgO catalyst: An X-ray diffraction study. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, n. 3, p. 469-471, 1996.

BESPALKO, N.; ROGER, A. C.; BUSSI, J. Estudio de la actividad catalítica para catalizadores MeLaZr (Me: Ni, Co) en la producción de hidrógeno por reformado de etanol: Comparación Ni/Co y presencia de Rh / Efecto de la adición de CO₂. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 22., 2010, Chile. **Anais...** Chile: Federación Iberoamericana de Sociedades de Catálisis (FISoCat), 2010. ref. CICAT-13.

BIOENERGY Discussion List. **List maintained**. TR Miles Technical Consultants Inc. United States of America, 2006. Disponível em: <<http://bioenergylist.org>>. Acesso em: 11 mar. 2015.

BOBADILLA, L. F.; PENKOVA, A.; ÁLVAREZ, A.; DOMÍNGUEZ, M. I.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Glycerol steam reforming on bimetallic NiSn/CeO₂-MgO-Al₂O₃ catalysts: Influence of the support, reaction parameters and deactivation/regeneration processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 38-47, 2015.

BOBADILLA, L. F.; PENKOVA, A.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Influence of the acid e base properties over NiSn/MgO e Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 5704-5712, 2014.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 142, n. 1, p. 73-96, 1996.

BUFFONI, I. N.; POMPEO, F.; SANTORI, G. F.; NICHIO, N. N. Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 13, p. 1656-1660, 2009.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: UFSCar, 1987. 226 p.

CARRERO, A.; CALLES, J. A.; VIZCAÍNO, A. J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, n. 1, p. 82-94, 2007.

CHECKCELL Graphical powder indexing helper, bleeding edge beta test version: software for Windows. Laboratoire des Materiaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble, 2000.

CHEN, H.; DING, Y.; CONG, N. T.; DOU, B.; DUPONT, V.; GHADIRI, M.; WILLIAMS, P. T. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. **Renewable Energy**, v. 36, p. 779-788, 2011.

CHEN, H.; YU, H.; PENG, F.; YANG, G.; WANG, H.; YANG, J.; TANG, Y. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 333-339, 2010.

CHEN, H.; ZHANG, T.; DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P.; GHADIRI, M.; DING, Y. Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 17, p. 7208-7222, 2009.

CHEN, L. F.; GUO, P. J.; QIAO, M. H.; YAN, S. R.; LI, H. X.; SHEN, W.; XU, H. L.; FAN, K. N. Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 172-180, 2008.

CHICA, A.; SAYAS, S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. **Catalysis Today**, v. 146, p. 37-43, 2009.

CHIODO, V.; FRENI, S.; GALVAGNO, A.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, n. 1-2, p. 1-7, 2010.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.

COMAS, J.; DIEUZEIDE, M. L.; BARONETTI, G.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 11-15, 2006.

COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, n. 1-2, p. 61-68, 2004.

CRYSTALLOGRAPHICA – a software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 418-419, 1997.

CUI, Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. The CO₂ reforming of CH₄ over Ni/La₂O₃/α-Al₂O₃ catalysts: The effect of La₂O₃ contents on the kinetic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 60-69, 2007.

DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 271-282, 2002.

DIEUZEIDE, M. L.; IANNIBELLI, V.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of calcination temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 14926-14930, 2012.

DIEUZEIDE, M. L.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Glycerol steam reforming over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content. **Catalysis Today**, v. 213, p. 50-57, 2013.

DOU, B.; RICKETT, G. L.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P. T.; CHEN, H.; DING, Y.; GHADIRI, M. Steam reforming of crude glycerol with in situ CO(2) sorption. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2436-42, 2010.

DROGUETT, S. E. **Elementos de catalisis heterogenea**. Washington, D.C.: Secretaria General de Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983. 115 p.

ECHEGOYEN, Y.; SUELVE, I.; LÁZARO, M. J.; SANJUÁN, M. L.; MOLINER, R. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts: Effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, n. 2, p. 229-237, 2007.

ELSEVIER. **Science Direct**: Plataforma de busca Science Direct. [S.l.], [20--]. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 24 jan. 2016.

FARRAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. London: Chapman & Hall, 1997. 337 p.

FERREIRA, F. F.; GRANADO, E.; CARVALHO JÚNIOR, W.; KYCIA, S. W.; BRUNO, D.; DROPPA JÚNIOR, R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, p. 46-53, 2006.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 2, p. 659-666, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 359 p.

GALVITA, V. V.; SEMIN, G. L.; BELYAEV, V. D.; SEMIKOLENOV, V. A.; TSIKARAS, P.; SOBYANIN, V. A. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 220, p. 123-127, 2001.

GAO, J.; HOU, Z.; GUO, J.; ZHU, Y.; ZHENG, X. Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 278-284, 2008.

GO, Y. J.; GO, G. S.; LEE, H. J.; MOON, D. J.; PARK, N. C.; KIM, Y. C. The relation between carbon deposition and hydrogen production in glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 11840-11847, 2015.

GOLDSTEIN, J. I. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum, 1992. 820 p.

HAJJAJI, N.; CHAHBANI, A.; KHILA, Z.; PONS, M. N. A comprehensive energy-exergy-based assessment and parametric study of a hydrogen production process using steam glycerol reforming. **Energy**, v. 64, p. 473-483, 2014.

HO, S. W.; HOUALLA, M.; HERCULES, D. M. Effect of particle size on carbon monoxide hydrogenation activity of silica supported cobalt catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 16, p. 6396-6399, 1990.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GUEMEZ, M. B.; NAVARRO, R. M.; SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; FIERRO, J. L. G. Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1275-1278, 2009.

JIN, F.; AL-TABBAA, A. Strength and hydration products of reactive MgO – silica pastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 52, p. 27-33, 2014.

KITAYAMA, Y.; SATOH, M.; KODAMA, T. Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion of ethanol into buta-1,3-diene. **Catalysis Letters**, v. 36, n. 1-2, p. 95-97, 1996.

LEE, W. J.; LI, C. Z. Opposite effects of gas flow rate on the rate of formation of carbon during the pyrolysis of ethane and acetylene on a nickel mesh catalyst. **Carbon**, v. 46, p. 1208-1217, 2008.

LOPES, A. N.; CECHINEL, C. A.; WENTZ, A. P. Co-produto do biodiesel – novas aplicações para glicerina. **Diálogos & Ciência – Revista da Faculdade de Tecnologia e Ciências** – Rede de Ensino FTC, v. 9, n. 27, p. 1-14, 2011.

LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1-2, p. 156-165, 2011.

MAIA, T.; NAVARRO, R. M.; ASSAF, E. M. Performance of bimetallic M-Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts (M:Pt or Au) in the steam reforming of ethanol for hydrogen production. In: EUROPEAN CONGRESS ON CATALYSIS – EUROPACAT, 11., 2013, Lyon. **Anais...** France: EFCATS - European Federation of Catalysis Societies, 2013. p. 5-6.

MANFRO, R. L.; DA COSTA, A. F.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 330-335, 2011.

MARIÑO, F.; BARONETTI, G.; JOBBAGY, M.; LABORDE, M. Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 238, n. 1, p. 41-54, 2003.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional: BEN 2015**. [S.l.], Ano Base 2014. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/>>. Acesso em: 23 fev. 2016.

NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; GALLO, A.; DAL SANTO, V.; CRUCIANI, G.; CERRATO, G. Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, p. 225-232, 2012.

OCHOA, J.; GALLEGÓ, J.; MORENO, J.; MONDRAGÓN, F. Reformado de glicerol com vapor de água usando catalizadores do tipo Ni/M-Al₂O₃ (M: La, Ce y Pr). In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 22., 2010, Chile. **Anais...** Chile: Federación Iberoamericana de Sociedades de Catálisis (FISoCat), 2010. ref. CICAT-2.

OLIVEIRA, M. B.; LLOVELL, F.; CRUZ, M.; VEGA, L. F.; COUTINHO, J. P. Phase equilibria description of biodiesels with water and alcohols for the optimal design of the production and purification process. **Fuel**, v. 129, p. 116-128, 2014.

PASETYO, I.; DO, D. D. Pore structure alteration of porous carbon by catalytic coke deposition. **Carbon**, v. 37, p. 1909-1918, 1999.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JÚNIOR., J. A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.

RICO-PÉREZ, V.; BELTRÁN, M. A. V.; HE, Q.; WANG, Q.; DE LECEA, C. S. M.; LÓPEZ, A. B. Preparation of ceria-supported rhodium oxide sub-nanoparticles with improved catalytic activity for CO oxidation. **Catalysis Communication**, v. 33, p. 47-50, 2013.

RICO-PÉREZ, V.; LECEA, C. S. M.; BUENO-LÓPEZ, A. Preparation of $\text{RhO}_x/\text{Ce}_y\text{Pr}_{1-y}\text{O}_{2\text{N}2\text{O}}$ decomposition catalysts by rhodium nitrate impregnation with different solvents. **Applied Catalysis A: General**, v. 472, p. 134-142, 2014.

RICO-PÉREZ, V.; PARRES-ESCLAPEZ, S.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J.; DE LECEA, C. S. M.; BUENO-LÓPEZ, A. Preparation, characterisation and N_2O decomposition activity of honeycomb monolith-supported $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 18-25, 2011.

ROGGENBUCK, J.; WAITZ, T.; TIEMANN, M. Synthesis of mesoporous metal oxides by structure replication: Strategies of impregnating porous matrices with metal salts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 575-582, 2008.

ROMERO, A.; JOBBÁGY, M.; LABORDE, M.; BRAONETTI, G.; AMADEO, N. $\text{Ni(II)}-\text{Mg(II)}-\text{Al(III)}$ catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 398-404, 2014.

ROSSI, C. C. R. S.; ALONSO, C. G.; ANTUNES, O. A. C.; GUIRARDELLO, R.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-10, 2008.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. Interactions between Ni and La_2O_3 in $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$: Catalysts Prepared Using Different Ni Precursors. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 1, p. 55-61, 1996.

SAD, M. E.; DUARTE, H. A.; VIGNATTI, C. H.; PADRÓ, C. L.; APESTEGUÍA, C. R. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 6097-6106, 2015.

SAHEBDELFAR, S.; RAVANCHI, M. T.; ZANGENEH, F. T.; MEHRAZMA, S.; RAJABI, S. Kinetic study of propane dehydrogenation and side reactions over $\text{Pt}-\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 8, p. 1090-1097, 2012.

SANCHEZ, E. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 8650-8655, 2014.

SHAO, S.; SHI, A. W.; LIU, C. L.; YANG, R. Z.; DONG, W. S. Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 1-7, 2014.

SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1187-1213, 2015a.

SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Thermodynamic analysis of glycerol steam reforming for hydrogen production with in situ hydrogen and carbon dioxide separation. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 423-430, 2015b.

SWAMI, S. M.; ABRAHAM, M. A. Integrated catalytic process for conversion of biomass to hydrogen. **Energy & Fuel**, v. 20, p. 2616-2622, 2006.

THYSSEN, V. V.; ASSAF, E. M. Ni/La₂O₃-SiO₂ catalysts applied in glycerol steam reforming reaction: effect of the preparation method and reaction temperature. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 25, n. 12, p. 2455-2465, 2014.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Cu and Ni catalysts supported on Al₂O₃ and SiO₂ assessed in glycerol steam reforming reaction. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 26, n. 1, p. 22-31, 2015.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Ni supported on La₂O₃-SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming. **Fuel**, v. 105, p. 358-363, 2013.

TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3-10, 1999.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, p. 233-238, 1997.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO. Centro de Ciências Exatas. **Image002**. Vitória, 2012. Disponível em:
<http://www.cce.ufes.br/jair/fisb2/exercicios_2012_02_arquivos/image002.jpg>
Acesso em: 05 de mar. 2015.

VELU, S.; SATOH, N.; GOPINATH, C. S.; SUZUKI, K. Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production. **Catalysis Letters**, v. 82, n. 1-2, p. 145-152, 2002.

VIZCAÍNO, A. J.; ARENA, P.; BARONETTI, G.; CARRERO, A.; CALLES, J. A.; LABORDE, M. A.; AMADEO, N. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3489-3492, 2008.

VOS, B.; POELS, E.; BLIEK, A. Impact of calcination conditions on the structure of alumina-supported nickel particles. **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 77-88, 2001.

WANG, C.; DOU, B.; CHEN, H.; SONG, Y.; XU, Y.; DU, X.; ZHANG, L.; LUO, T.; TAN, C. Renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Cu-Al, Ni-Cu-Mg, Ni-Mg catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 3562-3571, 2013.

WIKIPEDIA - A enciclopédia viva. **Célula de combustível**. 2016. Disponível em: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/86/Fuel_cell_PT.svg/2000px-Fuel_cell_PT.svg.png>. Acesso em: 27 jan. 2016.

XU, B. Catalytic Pt-on-Au (Ag) nanostructures for high-performance catalysts in electrochemical energy conversions. In: EUROPEAN CONGRESS ON CATALYSIS, 11., 2013, Lyon. **Anais...** France: EFCATS - European Federation of Catalysis Societies, 2013. p. 10-11.

ZANGANEH, R.; REZAEI, M.; ZAMANIYAN, A.; BOZORGZADEH, H. R. Preparation of Ni_{0.1}Mg_{0.9}O nanocrystalline powder and its catalytic performance in methane reforming with carbon dioxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 234-239, 2013.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; YANG, G.; SUN, S.; TSUBAKI, N. Effects of impregnation solvent on Co/SiO₂ catalyst for fischer-tropsch synthesis: a highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalt particles. **Applied Catalysis A: General**, v. 321, n. 1, p. 79-85, 2007.

ZHANG, T.; CHEESEMAN, C. R.; VANDEPERRE, L. J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 439-442, 2011.

APÊNDICE A – CATÁLISE HETEROGÊNEA

Segundo a IUPAC, catálise é definida como “o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho a estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo”.

A introdução de um catalisador num sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que leva a um consequente aumento de velocidade. Uma vez que o estado inicial e o estado final da reação são os mesmos, a posição de equilíbrio do processo não é alterada pelo catalisador. Este se limita a aumentar a velocidade de aproximação ao equilíbrio, acelerando igualmente a reação direta e a reação inversa do processo de interesse (Figura 1).

Figura 1 - Equilíbrio químico e a influência do catalisador (linha tracejada)

Fonte: DIA A DIA EDUCAÇÃO. Portal Educacional do Estado do Paraná. Secretaria da Educação, Governo do Estado do Paraná. Curitiba, 2004. Disponível em: <<http://www.diaadia.pr.gov.br>>. Acesso em: 29 jan. 2016.

Em geral, a partir dos mesmos reagentes, haverá diversas reações termodinamicamente possíveis e diferentes catalisadores podem originar diferentes

produtos. Para cada caso, o catalisador favorece uma entre as várias reações possíveis, promovendo ou não o processo desejado. Esta propriedade do catalisador designa-se seletividade. Já a atividade de um catalisador seria uma medida do seu efeito sobre a velocidade de uma dada reação.

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se homogênea. Já quando o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes, a catálise é chamada de heterogênea. No caso da catálise heterogênea, a reação química ocorre na interface entre as fases e a sua velocidade será, em princípio, proporcional a área respectiva da superfície (a velocidade depende da concentração dos reagentes em contato com a superfície).

Entre os sistemas catalíticos, os sistemas heterogêneos são os mais largamente difundidos na indústria, e os motivos disso residem em algumas de suas vantagens frente a catálise homogênea:

- os catalisadores sólidos podem ser facilmente separados dos reagentes e produtos fluidos, os reagentes fluidos passam através do leito catalítico, onde ocorre a reação, eliminando a necessidade de operações unitárias de separação;
- os catalisadores sólidos são, geralmente, compostos termicamente bastante estáveis e, portanto, podem ser aplicados em reações que exijam temperaturas elevadas e podem ser regenerados com mais frequência;
- os catalisadores sólidos são pouco voláteis e por isso não provocam corrosão nos reatores, tubulações e acessórios utilizados no sistema catalítico, assim como tem um nível de poluição ambiental reduzido.

A catálise heterogênea apresenta suas desvantagens também. O fato de a maioria dos catalisadores sólidos apresentarem uma estrutura porosa, que permite um maior contato dos reagentes com a superfície do catalisador seria um ponto positivo, porém essa estrutura porosa quando submetida a altas temperaturas de reação se altera, seja por obstrução dos poros com produtos sólidos como o coque, ou por sinterização; diminuindo a vida útil do catalisador, provocada por sua desativação gradual.

Assim, é importante conhecer o sistema catalítico heterogêneo de trabalho, bem como o processo reacional de interesse para que condições ótimas sejam determinadas e o aproveitamento seja máximo.

BIBLIOGRAFIA

AVERY, H. E. **Cinética química básica y mecanismos de reacción**. Barcelona: Reverte, 1982. 190 p.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: UFSCar, 1987. 226 p.

DROGUETT, S. E. **Elementos de catalisis heterogenea**. Washington, D.C.: Secretaria General de Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983. 115 p.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Research Triangle Park, 1919. Disponível em: <<http://www.iupac.org>>. Acesso em: 18 mar. 2015.

APÊNDICE B – CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Sendo a catálise heterogênea o sistema catalítico mais utilizado industrialmente, os catalisadores heterogêneos se tornam uma parte importante da indústria química, onde seu uso pode aumentar a eficiência de um processo químico e, na maioria das vezes, fazer diminuir o custo total para o fabricante.

A preparação e a caracterização de catalisadores heterogêneos são de muito interesse para o desenvolvimento de processos químicos de atrativo econômico e ecológico à indústria química.

Um bom catalisador deve reunir várias propriedades para ser de interesse num processo químico, na qual merecem destaque: atividade, seletividade e estabilidade.

A atividade de um catalisador pode ser definida como a sua propriedade de aumentar a velocidade da reação quando comparada com a mesma reação sem catalisador nas mesmas condições reacionais. Em termos aplicados, é a capacidade de gerar, em um tempo razoável, uma quantidade significativa de produtos por unidade de sólido catalisador.

A seletividade do catalisador é a propriedade do material de favorecer um maior rendimento de determinada espécie entre o conjunto de produtos da reação. Alguns reagentes, especialmente os de natureza orgânica, dão origem a reações paralelas ou sucessivas que permitem obter uma mistura de produtos cuja separação nem sempre é fácil ou econômica. Um catalisador de alta seletividade resulta em um bom rendimento do produto de interesse e reduz a formação de espécies secundárias.

As condições reacionais utilizadas (concentrações dos reagentes, temperatura, pressão etc.) afetam a seletividade de um catalisador, já que as velocidades das várias reações envolvidas são em geral funções diferentes destes parâmetros. No entanto, é a formulação do catalisador que determina fundamentalmente a sua atividade e sua seletividade intrínseca. Uma vez conhecido o mecanismo reacional, define-se as condições a que se deve submeter o catalisador para favorecer a reação. Quando essas condições forem diferentes para as várias reações possíveis, o catalisador que satisfizer os requisitos de apenas uma delas será ativo e seletivo para essa reação em particular. Assim, a seleção das espécies ativas do catalisador

faz-se não só em função das reações que se quer catalisar, mas também tomando em consideração as possíveis reações secundárias que se quer evitar. Em particular, para se escolher um material catalítico, é necessário saber quais as ligações das moléculas reagentes que devem ser quebradas e quais não convém ativar, de forma que o catalisador seja o mais ativo e seletivo para a reação desejada.

Já a estabilidade é a propriedade do catalisador de manter suas características, em especial a atividade e a seletividade, durante um tempo de uso suficiente para que seja aplicado industrialmente. A estabilidade pode ser expressa como tempo de vida útil do catalisador e um bom catalisador industrial deve manter-se inalterado por um longo tempo de funcionamento (meses ou anos, dependendo do tipo de reação). Em geral, o catalisador perde eficácia com o tempo devido a mudanças físicas ou químicas ocorridas durante a reação.

Se as partículas constituintes de um catalisador sólido tiverem mobilidade suficiente, podem ocorrer processos tendentes a minimizar a sua energia superficial como alterações na forma das partículas e coalescência das partículas pequenas formando partículas maiores, de menor razão área/volume. Estes processos são tanto mais rápidos quanto menores forem as partículas e maior a temperatura operacional, e recebem a designação genérica de “sinterização”.

Para impedir a sinterização do catalisador, com a consequente diminuição de atividade e seletividade, pode-se suportar a fase ativa do catalisador sobre um material “refratário”, chamado suporte. Assim, o catalisador suportado seria formado por mais de um componente:

- a fase ativa, que é propriamente a substância catalítica do material, e a que produz a aceleração da reação química e;
- o suporte, que é uma substância geralmente nada ou pouco ativa na reação de interesse, cujos objetivos principais são aumentar a área superficial da fase ativa, melhorar a estabilidade do catalisador, facilitar a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas e melhorar as características mecânicas do material.

Muitos catalisadores levam um componente a mais além da fase ativa e do suporte, chamado promotor ou aditivo. Os promotores/aditivos são substâncias químicas que se agregam ao catalisador com o objetivo de melhorar suas

características. Normalmente, os promotores/aditivos são muito pouco ativos quando isolados, mas quando adicionados a um catalisador aumentam significativamente sua eficiência.

O caráter químico do sítio ativo é a propriedade mais importante do catalisador, já que é o elemento que participa diretamente do mecanismo da reação e permite ou não que uma reação desejada ocorra. As fases ativas normalmente são classificadas quanto a sua condutividade elétrica: condutores, semicondutores e isoladores, de acordo com a mobilidade dos seus elétrons. A cada uma destas classes corresponde um determinado tipo de atividade catalítica.

Os catalisadores metálicos, caracterizados pela alta condutividade elétrica, são particularmente importantes na catálise heterogênea em especial os metais de transição. Para entender essa correlação entre a natureza química e a atividade do catalisador, é necessário saber em detalhe as possibilidades de interação entre os reagentes e a superfície do catalisador. A reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos.

A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador é então um fenômeno de adsorção e ocorre se existirem forças atrativas não compensadas na superfície. Conforme a natureza das forças envolvidas, pode-se distinguir dois tipos de adsorção:

- adsorção física (fisissorção): não há alteração química das moléculas adsorvidas;
- adsorção química (quimissorção): envolve a formação de ligações químicas.

A adsorção química é a primeira etapa da reação catalítica, permitindo o enfraquecimento das ligações das moléculas reagentes e facilitando a sua conversão em produtos.

Segundo Sabatier, a essência da catálise é a formação de compostos intermediários com o catalisador, que não devem ser nem demasiado estáveis nem demasiado instáveis, havendo uma estabilidade ótima a qual corresponde a atividade catalítica máxima.

Segundo o princípio de Sabatier (Figura 2), se a interação entre o catalisador e o substrato é muito fraca, o substrato não conseguirá ficar adsorvido na superfície

para que a reação ocorra; se a interação é muito forte, o catalisador será envenenado pelo substrato, já que este não será dessorvido com facilidade.

Figura 2 - Representação esquemática do princípio de Sabatier

Fonte: DROGUETT, S. E. **Elementos de catalisis heterogenea**. Washington, D.C.: Secretaria General de Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983. 115 p.

Os fatores eletrônicos dos metais que compõem a fase ativa do catalisador influenciam a capacidade deste em adsorver e dessorver substratos, e com isso, a reação superficial que ocorre no catalisador.

Seguindo a teoria das ligações de valência, enunciada por Pauling, os elétrons dos orbitais d dos metais, não ligados e não emparelhados, estariam disponíveis para formar ligações com os reagentes substratos. O grau de participação de tais elétrons se expressa pelo “caráter d” da ligação metálica.

O “caráter d” das ligações representa a contribuição dos elétrons no total de ligações do metal com os seus vizinhos e é expresso como “porcentagem de caráter d” d_c . E tem-se que, com um aumento do d_c da fase ativa do catalisador, é observada uma considerável redução do calor de adsorção do substrato na

superfície do catalisador, o que indica uma efetiva influência dos elétrons d na primeira etapa da reação catalítica, que é a quimissorção. Quanto maior é o d_c do metal, menor é o número de orbitais disponíveis para formar ligações com o substrato, e a energia de adsorção resultante é menor. A diminuição do calor de adsorção indica a redução da energia de interação entre os reagentes e a superfície do metal, estabelecendo-se, como consequência, uma maior liberdade das partículas superficiais para reagirem. Portanto, o aumento do d_c deve intensificar a velocidade da reação.

Estudos têm mostrado a excelente capacidade de adsorção/dessorção de metais de transição como fase ativa de catalisadores, como Fe, Co, Ni, Cu etc.; devido aos seus altos valores de d_c , tornando-os assim, uma importante parte da catálise heterogênea.

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica etc.) estão intimamente ligadas à sua composição e técnica de preparação. De um modo geral, quando se quer preparar um catalisador deve-se fazer uma seleção entre os diversos materiais de base e depois escolher o método de preparação. A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme o tipo de catalisador que se deseja.

BIBLIOGRAFIA

- BALANDIN, A. A. **Advances in catalysis**. New York: Academic Press, 1969. 210 p.
- CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: UFSCar, 1987. 226 p.
- DROGUETT, S. E. **Elementos de catalisis heterogenea**. Washington, D.C.: Secretaria General de Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983. 115 p.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 359 p.
- SWINEHART, D. F. The building-up principle and atomic and ionic structure. **Journal of Chemical Education**, v. 27, n. 11, p. 622, 1950. Paginação irregular.

YI, P. F. A origem do diagrama de Linus Pauling. **Journal of Chemical Education**, v. 24, p. 567, 1947. Paginação irregular.

THYSSEN, V. V.; ASSAF, E. M. Ni/La₂O₃-SiO₂ catalysts applied in glycerol steam reforming reaction: effect of the preparation method and reaction temperature. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 25, n. 12, p. 2455–2465, 2014.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Cu and Ni Catalysts supported on Al₂O₃ and SiO₂ assessed in glycerol steam reforming reaction. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 26, n. 1, p. 22–31, 2015.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Ni supported on La₂O₃-SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming. **Fuel**, v. 105, p. 358–363, 2013.

APÊNDICE C – CARACTERIZAÇÃO

Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X é uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios X que se baseia na investigação de uma amostra por meio de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. A capacidade de caracterização é devida, em grande parte, ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

Quando os átomos da amostra são irradiados com fótons primários de raios X de alta energia, elétrons são ejetados na forma de fotoelétrons, criando nestes átomos lacunas em um ou mais orbitais, que convertem o átomo em íons instáveis. Para restaurar a estabilidade do átomo, as lacunas dos orbitais internos são preenchidas com elétrons dos orbitais mais externos. Estas transições podem ser acompanhadas pela emissão de energia na forma de fóton de raios X secundário (resultante da interação dos fótons primários com a amostra), fenômeno conhecido como fluorescência.

A cada um dos orbitais correspondem diferentes níveis de energia, e a energia (E) do fóton emitido é determinada pela diferença de energia entre os orbitais inicial e final da transição. Esta energia é calculada pela relação:

Equação 1

$$E = \frac{h.c}{\lambda}$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda característico de cada elemento, que é inversamente proporcional a energia. Além disso, a intensidade de emissão é proporcional a concentração do elemento na amostra.

No espectrômetro de raios X, a amostra é irradiada pelo espectro contínuo do tubo de raios X e emite a radiação fluorescente com energias características dos

elementos que a constituem. Um colimador dirige o feixe paralelo da radiação para o cristal analisador. No cristal, essa radiação é separada nos diferentes comprimentos de onda. Para diferentes ângulos, é detectado o correspondente comprimento de onda e medida a intensidade ou número de pulsos por unidade de tempo. A intensidade de radiação (pulsos/segundo) de cada comprimento de onda é proporcional à quantidade do elemento na amostra.

O espectrômetro de raios X por energia dispersiva usa um detector especial único para detectar simultaneamente todo o espectro oriundo da amostra, separando cada elemento pela sua energia. Os raios X emitidos pela amostra passam por uma fina janela de berílio (Be) e incidem no cristal de silício (Si) dopado com lítio (Li). O cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons X. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia. Esta carga elétrica é transformada num pulso por um transistor. O pulso de tensão de amplitude proporcional à energia do fóton é amplificado e transferido por um cabo até o processador de pulsos. Nele a amplitude é medida, transformada em um número e mostrada na tela ou display. Cada pulso processado corresponde a uma determinada energia X. O analisador cobre a faixa de análise, acumulando os pulsos de cada energia. Durante a contagem do espectro, todos os elementos presentes da amostra são mostrados simultaneamente.

Fisissorção de nitrogênio

O método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) é o procedimento mais utilizado na determinação da área superficial específica de materiais sólidos a partir de uma isoterma de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, em temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. O procedimento envolve, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma monocamada adsorvida na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar a monocamada adsorvida pode ser calculado por meio do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura.

O método envolve a utilização da equação de B.E.T. (Equação 2):

Equação 2

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

na qual V é o volume do gás adsorvido a uma pressão relativa (P/P_0) e V_m é o volume do gás constituindo a monocamada. O termo C está relacionado com a energia de adsorção da primeira camada adsorvida e, conseqüentemente, é uma indicação da amplitude das interações do adsorvente/adsorbato.

A equação de B.E.T. (Equação 2) fornece um gráfico linear de $P/V(P_0 - P)$ vs P/P_0 , e o volume da monocamada do gás adsorvido V_m pode então ser obtido a partir da inclinação s e do intercepto i da reta graficada. Da Equação 2 tem-se então

Equação 3

$$s = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$$

e

Equação 4

$$i = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

e assim,

Equação 5

$$V_m = \frac{1}{s+i}$$

A segunda etapa da aplicação do método B.E.T. é o cálculo da área superficial do material. Isto requer um conhecimento da área transversal molecular A_{cs} (área ocupada por uma molécula do adsorbato na temperatura de análise). A área superficial S da amostra pode ser expressa como

Equação 6

$$S = \frac{A_{cs} \cdot N \cdot V_m}{V_M}$$

onde N é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{moléculas.mol}^{-1}$) e V_M é o volume molar do adsorbato. Sendo que V_m/V_M correspondente à capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato para cobrir uma monocamada, mol.g^{-1}).

Difratometria de raios X

As substâncias são formadas por átomos individuais; as amorfas são aquelas onde não existe ordenação espacial determinada entre eles, e dá-se o nome de cristalinas àquelas em que há uma estrutura geométrica definida. Cada material cristalino difrata os raios X em diferentes direções e intensidades, o que torna possível a identificação de sua estrutura cristalina.

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície (Figura 3). A porção do feixe não-espalhada penetra a segunda camada de átomos, onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para a difração de raios X são:

- (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e
- (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

Na difratometria de raios X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó fino e submetida a um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda λ . Um colimador dirige o feixe de raios X para a superfície da amostra. Se a amostra é cristalina, ela é constituída por um grande número de cristalitos orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Assim, todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexões e apresentará o ângulo de Bragg (2θ) correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente. A radiação de cada ângulo do goniômetro atinge o detector, onde são produzidos pulsos proporcionais a energia de raios X incidentes.

Figura 3 - Ilustração do efeito de difração do feixe de raios X incidindo sobre um plano cristalino

Fonte: GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland.** 2009. 273 f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

A radiação refletida é registrada e o registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão vs ângulo de Bragg (2θ). Nele, uma série de picos aparece, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, podendo-se então identificá-la. Para isso, utiliza-se a Lei de Bragg (Equação 7):

Equação 7

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

onde, θ é o ângulo de incidência do feixe, λ o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de reflexão e d a distância entre os planos inter-reticulares.

Deste modo, submetendo-se uma amostra cristalina a um feixe de raios X de determinado comprimento de onda e traçando um gráfico com a intensidade de radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtém-se por meio dos máximos de difração, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos.

Como os cristais que constituem os diferentes minerais apresentam diferentes distâncias interplanares, é possível identificar os principais minerais presentes comparando com dados de referência.

Análise termogravimétrica

O instrumental básico da termogravimetria é uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo.

A balança deste tipo de equipamento é extremamente sensível e apresenta algumas características importantes para o desempenho da técnica. Os pratos da balança são revestidos de platina e são as únicas partes deste componente que é submetido à temperatura do forno (o restante da balança deve estar isolado termicamente). Os pratos ainda são ligados a fios que formam seu circuito de detecção (termopar). Há dois pratos na balança: um para a amostra e um de referência, onde se utiliza algum composto que não apresente variações na sua composição com as variações dos valores de temperatura utilizados no processo. A variação de massa por esse sistema detector funciona a partir da identificação de vibrações (variação de frequência) no termopar.

Os fornos têm uma temperatura que vai desde a temperatura ambiente até 1500°C em atmosferas inertes ou reativas. O isolamento e o resfriamento do exterior do forno são necessários para evitar que o calor seja transferido à balança. Algumas substâncias gasosas podem ser utilizadas como gás de purga, prevenindo a oxidação da amostra.

As termobalanças modernas utilizam um sistema de controle instrumental automatizado, controlando a variação de temperatura através das diferenças entre os valores medidos pelo termopar e os valores contidos na memória do sistema utilizado. Além disso, o equipamento, pelo seu programa de funcionamento, permite ajustar todas as condições necessárias (como variação da temperatura por tempo, fluxo gás de purga, etc.). Durante o experimento, o equipamento de controle instrumental (computador) mostra a decomposição parcial em gráficos que indicam a variação de massa (em porcentagem) pela variação de temperatura e a primeira derivada dessa curva. No final do experimento, esse gráfico é obtido com todas as medidas realizadas.

Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica (TG), em que se registra a variação de massa em função da temperatura ou do tempo, ou na forma da curva termogravimétrica derivada (DTG), em que se registra a primeira derivada da TG contra a variação da temperatura ou do tempo.

Na curva termogravimétrica, os patamares horizontais bem definidos representam regiões onde não ocorre perda de massa, mas quando são observadas mudanças de coeficiente angular da curva significa que ocorre uma perda de massa. O gráfico da velocidade de mudança de massa, dW/dT , contra a temperatura, é a curva termogravimétrica derivada (DTG). Na curva de DTG, quando não há perda de massa, $dW/dT = 0$. O máximo da curva derivada corresponde ao coeficiente angular máximo na TG. Quando dW/dT for um mínimo (mas não zero), ocorre uma inflexão, isto é, uma mudança no coeficiente angular na curva de TG.

A termogravimetria derivada é útil em muitas determinações e qualquer mudança na velocidade de peso pode ser relacionada facilmente a uma depressão que indica a ocorrência de reações consecutivas.

Redução a temperatura programada com H₂

A técnica de RTP-H₂ tem seu fundamento na medida de consumo de H₂, associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua forma mais convencional, a técnica utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte como agente redutor, o que permite a medida do consumo de H₂ mediante um detector de condutividade térmica.

O funcionamento do detector de condutividade térmica (DCT) baseia-se no princípio de que um corpo aquecido perde calor numa velocidade que depende da composição do gás em seu redor. Portanto, usa-se a velocidade de perda de calor na medida da composição de um gás. Nesses detectores, o corpo quente é um filamento de um metal (Pt, W, Ni etc.), encerrado dentro de um bloco metálico, aquecido por corrente constante. Com a passagem do gás de arraste sobre o filamento, o calor é dissipado com velocidade constante. Quando o gás de arraste muda de composição, ao longo da análise, a velocidade de perda de calor se altera,

mudando assim a resistência do filamento. A velocidade das moléculas que colidem com o filamento é função da massa molecular e, como resultado, quanto mais leve a molécula, maior a sua velocidade e mais alta será sua condutividade térmica. A variação da resistência é facilmente medida por uma ponte de Wheatstone, obtendo-se um sinal que é enviado ao registrador. O DCT é chamado de detector universal já que tem resposta para praticamente todas as substâncias com exceção do gás de arraste que neste detector deve ter condutividade térmica elevada, isto é, pequena massa molecular como o He e H₂.

Dessorção a temperatura programada com H₂

A técnica mais utilizada para se determinar a área metálica e a dispersão de um metal num suporte é a quimissorção, que consiste numa adsorção seletiva de um gás com formação de uma monocamada da espécie quimissorvida, o que conduz a uma relação simples entre o número de moléculas adsorvidas e o número de átomos metálicos presentes na superfície do catalisador.

Após a quimissorção, é necessária a dessorção do gás na superfície do catalisador, sendo realizada em condições de temperatura programada. Para se determinar a quantidade adsorvida de gás, este é arrastado com um gás inerte enquanto aumenta-se a temperatura do sistema até que a monocamada de gás seja completamente dessorvida a uma determinada temperatura e este gás é então analisado por um detector apropriado.

Microscopia eletrônica de varredura

Essa técnica faz uso, essencialmente, de elétrons secundários. Um feixe de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida (elétrons secundários) e coletada por um detector. A imagem é obtida provém das colisões inelásticas entre elétrons e amostra havendo uma perda de energia com pequena mudança de direção.

BIBLIOGRAFIA

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.

DROGUETT, S. E. **Elementos de catalisis heterogenea**. Washington, D.C.: Secretaria General de Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983. 115 p.

FARRAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. London: Chapman & Hall, 1997. 337 p.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 359 p.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 82 p.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmicas**, v. 26, n. 121, não paginado, 1980.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

WAGNER, M. **Thermal analysis in practice – collected applications**. Schwerzenbach: Mettler Toledo, 2009. 38 p.

APÊNDICE D – ENSAIOS CATALÍTICOS

Análise da fase gasosa

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado (fase móvel, gás de arraste). Este fluxo de gás que leva a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam pelo detector que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional a sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

A função do gás de arraste é levar moléculas da amostra a ser separada até o detector, passando pela coluna onde a separação ocorre e não deve interagir com a fase estacionária e nem com a amostra. O parâmetro mais importante para escolha do gás de arraste é a sua compatibilidade com o detector. Os gases devem ser quimicamente inertes sendo os mais empregados H_2 , He e N_2 . A vazão do gás de arraste deve ser controlada e mantida constante durante a análise.

Análise dos produtos na fase líquida

A espectrometria de massas sempre foi empregada isoladamente no estudo e elucidação das estruturas de substâncias orgânicas. Hoje, sua utilização está mais difundida, devido a sua associação, por meio de uma interface, com a cromatografia, onde o espectrômetro de massas é usado como detector de alta seletividade e sensibilidade.

Basicamente, o espectrômetro de massas possui uma fonte e acelerador de íons, analisador de massas e detector de íons. Neles, a amostra é introduzida num sistema de injeção operando sob vácuo e temperatura elevada. Após vaporização, a amostra com moléculas do analito M é levada a fonte de ionização onde sofre impacto por feixe de elétrons de alta energia, produzindo o íon positivo, M^+ , chamado íon molecular ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$). O íon molecular é produzido em diferentes estados de energia. A energia interna é dissipada por reações de

fragmentação e os fragmentos de menores massas são ionizados e convertidos a íons, o feixe de íons é então acelerado para dentro de um analisador de massa. O íon M^+ permite determinar diretamente a massa molecular do composto ou o número inteiro mais próximo deste e os demais íons com razões massa/carga (m/z), fornecem informações importantes para a elucidação da estrutura do composto. Desta maneira, a técnica de espectrometria de massas é capaz de fornecer informações sobre a composição elementar de amostras; as estruturas de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas; a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; a estrutura e a composição de superfícies sólidas e as razões isotópicas de átomos nas amostras.

BIBLIOGRAFIA

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. U. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp, 2006. 453 p.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Editora Acta, 1993. 240 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.