

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Gabriela Santanna Zanelli

**Obtenção de hidrogênio pela reforma a vapor do  
glicerol residual do biodiesel utilizando catalisadores  
de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

São Carlos - SP

2023

Gabriela Santanna Zanelli

# **Obtenção de hidrogênio pela reforma a vapor do glicerol residual do biodiesel utilizando catalisadores de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientação: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

## **Exemplar revisado**

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos - SP

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meioconvencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Assinatura:**

**Data:**

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC*

Zanelli, Gabriela Santanna

Obtenção de hidrogênio pela reforma a vapor do glicerol residual do biodiesel utilizando catalisadores de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CeO<sub>2</sub> /SiO<sub>2</sub> / Gabriela Santanna Zanelli. — São Carlos, 2023.

76 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Edição revisada

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

1. Hidrogênio. 2. Glicerol. 3. Reforma a vapor. 4. Catalisadores. 5. Níquel. I. Título.



**Aos meus pais, Adilson e Nadir e  
meu namorado, Luis Henrique.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a **Deus**, que me guiou e iluminou durante esta caminhada.

Aos meus pais **Adilson** e **Nadir**, por acreditarem e investirem em mim, e por todo o cuidado, amor e dedicação que me deram. Por terem sido, em muitos momentos, minha esperança de seguir e a certeza de que não estou sozinha nesta caminhada.

Ao meu namorado, **Luis Henrique**, que está ao meu lado há 8 anos, e nunca mediu esforços em me incentivar a buscar meus objetivos e a me dar forças para realizá-los. Obrigada por ser tão companheiro!

À minha irmã **Naiara**, meu cunhado **Danilo** e meus sobrinhos **Murilo** e **Matheus**, por tantos momentos de alegria proporcionados nas minhas voltas para casa.

À minha orientadora **Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elisabete Assaf** pelos ensinamentos, disponibilidade, incentivo e apoio para a realização deste trabalho.

À **Alessandra** não só por toda a paciência e auxílio como pesquisadora durante o trabalho, mas também pela amizade e apoio.

À **Fran** que esteve presente no começo deste trabalho e me ensinou que às vezes nada dá certo, mas mesmo assim está tudo bem.

Ao pessoal do laboratório de Catálise Heterogênea que tornaram a caminhada do mestrado mais suave e branda, com os cafezinhos e a convivência diária.

À minha amiga, **Ana Flávia** que se manteve sempre ao meu lado nos momentos que precisei. Obrigada por ter sido alívio nos momentos mais difíceis.

Aos meus vizinhos, **Beatriz** e **Alan**, por terem sido minha família longe de casa.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”*

*José de Alencar*

## RESUMO

A necessidade de encontrar meios alternativos de geração de energia limpa e sustentável torna-se cada vez mais urgente à medida que o uso de combustíveis fósseis – atualmente, a principal fonte de produção de energia – deve ser limitado. Essa limitação se deve principalmente aos impactos ambientais. A utilização do glicerol, subproduto gerado na produção do biodiesel, vem se revelando como uma promissora possibilidade energética para a obtenção de hidrogênio. Óxidos mistos do tipo perovskitas representam uma classe de materiais com alta estabilidade estrutural e atividade catalítica, em particular as perovskitas do tipo  $\text{LaNiO}_3$ . A literatura reporta que catalisadores de Ni suportados em diferentes matrizes têm mostrado atividade e seletividade apropriadas para a produção de  $\text{H}_2$  por reforma a vapor de alcoóis. A utilização de  $\text{SiO}_2$  como suporte é capaz de influenciar na dispersão da área metálica e no acúmulo de carbono, que é o principal problema reportado para as reações de reforma a vapor. Foram preparados catalisadores de  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SiO}_2$  do tipo perovskitas com composição  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  ( $x= 0,1$  e  $0,2$ ) pelo método de precipitação, assistidos ou não por surfactante e avaliados na reação de reforma a vapor do glicerol. Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas, entre elas Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), Fisissorção de Nitrogênio (método BET), Difração de Raios X (DRX) e Redução de Temperatura Programada com  $\text{H}_2$  (TPR). A formação da estrutura do tipo perovskita foi confirmada pelas análises de DRX, e, para as amostras contendo Ce e assistidas por surfactante, foi observada uma diminuição na temperatura de redução. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo contendo 150 mg de catalisador a  $650^\circ\text{C}$ , com razão de alimentação água: glicerol de 12:1, e o melhor desempenho foi observado para os catalisadores assistidos por surfactante A6 ( $\text{LaNiO}_3\text{+P}$ ) e A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3\text{+P}$ ) que possuem a maior proporção de fase  $\text{LaNiO}_3$ , com maior porcentagem de redução, e menores tamanhos de cristalitos de NiO. Os resultados da adição de diferentes quantidades de  $\text{SiO}_2$  na síntese da perovskita demonstraram que, apesar de não apresentarem melhores desempenhos catalíticos considerando a produção de  $\text{H}_2$  e a conversão de glicerol, as amostras com  $\text{SiO}_2$  revelaram uma melhor eficiência dos sítios ativos (TOF) e uma considerável diminuição no acúmulo de carbono.

## ABSTRACT

The need to find alternative means of generating clean and sustainable energy becomes increasingly urgent as the use of fossil fuels – currently the main source of energy production – must be limited. This limitation is mainly due to environmental impacts. The use of glycerol, a by-product generated in the production of biodiesel, has been proving to be a promising energy possibility for obtaining hydrogen. Perovskite-type mixed oxides represent a class of materials with high structural stability and catalytic activity, in particular the LaNiO<sub>3</sub>-type perovskites. The literature reports that Ni catalysts supported on different matrices have shown appropriate activity and selectivity for the production of H<sub>2</sub> by steam reforming of alcohols. The use of SiO<sub>2</sub> as a support is capable of influencing the dispersion of the metallic area and the accumulation of carbon, which is the main problem reported for steam reforming reactions. Perovskite-type Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts with composition La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (x= 0.1 and 0.2) were prepared by the precipitation method, assisted or not by surfactant, and evaluated in the steam reforming reaction of glycerol. The catalysts were characterized by several techniques, including Thermogravimetric Analysis (TG), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion Spectrometry (EDS), Nitrogen Physisorption (BET method), X-Ray Diffraction (XRD) and Reduction Programmed Temperature with H<sub>2</sub> (TPR). The formation of the perovskite-like structure was confirmed by XRD analyses, and, for samples containing Ce and assisted by surfactant, a decrease in the reduction temperature was observed. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor containing 150 mg of catalyst at 650°C, with a water:glycerol feed ratio of 12:1, and the best performance was observed for catalysts assisted by surfactant A6 (LaNiO<sub>3</sub>+P) and A2 (La<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>NiO<sub>3</sub>+P) which have the highest proportion of LaNiO<sub>3</sub> phase, with the highest percentage of reduction, and smaller sizes of NiO crystallites. The results of the addition of different amounts of SiO<sub>2</sub> in the perovskite synthesis demonstrated that, despite not presenting better catalytic performances considering the production of H<sub>2</sub> and the conversion of glycerol, the samples with SiO<sub>2</sub> revealed a better efficiency of the active sites (TOF) and a considerable decrease in carbon accumulation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Emissão de CO <sub>2</sub> no ciclo de queima de combustíveis.....	16
<b>Figura 2-</b> Diferentes reações com glicerol que conduzem a produtos de alto valor agregado.....	17
<b>Figura 3-</b> Publicações por tema, de 2015 a 2022 .....	18
<b>Figura 4-</b> Estrutura cristalina ideal de uma perovskita ABX <sub>3</sub> : A) Cátion B no centro da Célula; B) Cátion A no centro da Célula.....	21
<b>Figura 5-</b> Estrutura esquemática da perovskita suportada antes e após a redução.....	24
<b>Figura 6-</b> Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.....	33
<b>Figura 7-</b> Análises Termogravimétricas e Derivada das Análises Termogravimétricas.....	35
<b>Figura 8-</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
<b>Figura 9A-</b> Difração de Raios X das amostras .....	38
<b>Figura 9 B-</b> Difração de Raios X dos padrões presentes.....	38
<b>Figura 10 A-</b> Difração de Raios X da amostra Reduzida .....	39
<b>Figura 10 B-</b> Difração de Raios dos padrões presentes.....	39
<b>Figura 11-</b> Isotermas de adsorção pelo método BET e Distribuição de poros.....	40
<b>Figura 12-</b> Redução à Temperatura Programada.....	43
<b>Figura 13-</b> Microfotografias TEM das amostras calcinadas em 750°C.....	44
<b>Figura 14-</b> Seletividade média em produtos gasosos e líquidos na Reforma a vapor do Glicerol.....	46
<b>Figura 15-</b> Seletividade para H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> e conversão de glicerol.....	47
<b>Figura 16-</b> Teste de estabilidade por 25 h .....	49
<b>Figura 17-</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras após 5 h de reação.....	52
<b>Figura 18 A-</b> Difração de Raios X das amostras após 5h de reação.....	53
<b>Figura 18 B-</b> Difração de Raios X dos padrões presentes.....	53

<b>Figura 19 A-</b> Difração de Raios X das amostras após 25h de reação.....	55
<b>Figura 19 B-</b> Difração de Raios X dos padrões presentes.....	55
<b>Figura 20-</b> Espectroscopia Raman dos catalisadores após 5h de reação.....	57
<b>Figura 21-</b> Espectroscopia Raman dos catalisadores após 25h de reação.....	58
<b>Figura 22-</b> Fotomicrografias obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras preparadas com SiO <sub>2</sub> .....	59
<b>Figura 23-</b> Difração de Raios X das amostras preparadas com SiO <sub>2</sub> .....	61
<b>Figura 24-</b> Isotermas de adsorção pelo método BET e Distribuição de poros das amostras com SiO <sub>2</sub> .....	62
<b>Figura 25-</b> Isotermas de adsorção pelo método BET e Distribuição de poros das amostras A6 e A690S10.....	62
<b>Figura 26-</b> Redução à Temperatura Programada das amostras preparadas com SiO <sub>2</sub> .....	65
<b>Figura 27-</b> Seletividade média em produtos gasosos e líquidos na Reforma a vapor do Glicerol com catalisadores de SiO <sub>2</sub> .....	68
<b>Figura 28-</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras preparadas com SiO <sub>2</sub> após 5h de reação.....	69
<b>Figura 29 A-</b> Difração de Raios X das amostras com SiO <sub>2</sub> após 5h de reação.....	70
<b>Figura 29 B-</b> Difração de Raios X dos padrões presentes.....	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Composição das amostras.....	36
<b>Tabela 2-</b> Fatores de Refinamento (GOF e RWP); Porcentagem das fases formadas e tamanho do cristalito (nm) .....	37
<b>Tabela 3-</b> Propriedades Texturais dos catalisadores .....	40
<b>Tabela 4.A-</b> Porcentagem de Redução das amostras.....	42
<b>Tabela 4.B-</b> Consumo de H <sub>2</sub> nas regiões de redução.....	42
<b>Tabela 5-</b> Dados obtidos a partir dos perfis de dessorção dos catalisadores.....	43
<b>Tabela 6-</b> Seletividade média de gases e líquidos e conversão de glicerol.....	45
<b>Tabela 7-</b> Conversão de Glicerol nos catalisadores ao longo de 25 horas de reação.....	49
<b>Tabela 8-</b> Porcentagem de Carbono após 5 horas de reação.....	50
<b>Tabela 9-</b> Porcentagem de Carbono após 25 horas de reação.....	51
<b>Tabela 10-</b> Tamanho de Cristalito de Ni após 5 h de reação.....	54
<b>Tabela 11-</b> Tamanho de Cristalito de Ni após 25 h de reação.....	55
<b>Tabela 12-</b> Razão entre a intensidade IG/ID após 5 h de reação.....	56
<b>Tabela 13-</b> Razão entre a intensidade IG/ID após 25 h de reação.....	57
<b>Tabela 14-</b> Composição das amostras com SiO <sub>2</sub> .....	60
<b>Tabela 15-</b> Propriedades Texturais dos catalisadores com SiO <sub>2</sub> .....	63
<b>Tabela 16-</b> Porcentagem de Redução das amostras com SiO <sub>2</sub> .....	64
<b>Tabela 17-</b> Dados obtidos a partir dos perfis de dessorção dos catalisadores com SiO <sub>2</sub> .....	65
<b>Tabela 18-</b> Seletividade média de gases e líquidos e conversão de glicerol nas amostras com SiO <sub>2</sub> .....	66
<b>Tabela 19-</b> Porcentagem de Carbono nas amostras com SiO <sub>2</sub> após 5 horas de reação.....	71

## LISTA DE REAÇÕES

<b>Reação 1-</b> $C_3H_5(OH)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3CO_2 + 7H_2$ .....	17
<b>Reação 2-</b> $C_3H_5(OH)_3 \rightarrow 3CO + 4H_2$ .....	18
<b>Reação 3-</b> $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ .....	18
<b>Reação 4-</b> $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ .....	19
<b>Reação 5-</b> $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$ .....	19
<b>Reação 6-</b> $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$ .....	19
<b>Reação 7-</b> $2CO \rightarrow CO_2 + C$ .....	19
<b>Reação 8-</b> $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ .....	19
<b>Reação 9-</b> $CO + H_2 \rightarrow H_2O + C$ .....	19
<b>Reação 10-</b> $C_3H_5(OH)_3 \rightarrow H_2 + 3H_2O + C$ .....	19
<b>Reação 11-</b> $2LaNiO_3 + H_2 \rightleftharpoons La_2Ni_2O_5 + H_2O$ .....	41
<b>Reação 12-</b> $La_2Ni_2O_5 + 2H_2 \rightleftharpoons La_2O_3 + 2Ni + 2H_2O$ .....	41
<b>Reação 13-</b> $C_3H_5(OH)_3 \rightleftharpoons C_3H_6O_2 + H_2O$ .....	45
<b>Reação 14-</b> $C_3H_6O_2 \rightleftharpoons C_3H_4O + H_2O$ .....	45
<b>Reação 15-</b> $C_3H_4O + H_2O \rightleftharpoons C_2H_4O + CH_2O$ .....	45

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> - $D = K \lambda / \beta \cos(\theta)$ .....	31
<b>Equação 2</b> - Formação de X = $\frac{N^{\circ} \text{ mols } X \text{ produzido}}{N^{\circ} \text{ mols de Glicerol convertido}}$ .....	33
<b>Equação 3</b> - Seletividade em H <sub>2</sub> = $\left(\frac{N^{\circ} \text{ mols H}_2 \text{ produzido}}{N^{\circ} \text{ mols de Glicerol convertido}}\right) / 7) \times 100$ .....	33
<b>Equação 4</b> - Seletividade em CO <sub>2</sub> = $\left(\frac{N^{\circ} \text{ mols CO}_2 \text{ produzido}}{N^{\circ} \text{ mols de Glicerol convertido}}\right) / 3) \times 100$ .....	33
<b>Equação 5</b> - TOF (h <sup>-1</sup> ) = $\frac{\text{Mol Glic convertido em prod.gasosos} / \text{Mol de Ni metálico}}{\text{Tempo (h)}}$ .....	34

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b>	16
<b>2. Revisão bibliográfica</b>	18
2.1. Reforma a Vapor do Glicerol	18
2.2. Catalisadores	19
2.3. Perovskita	20
2.4. Suporte Catalítico	22
<b>3. Objetivos</b>	25
3.1. Objetivo Geral	25
3.2. Objetivos Específicos	25
<b>4. Materiais e métodos</b>	26
4.1. Reagentes utilizados	26
4.2.1. Preparação dos Catalisadores	26
4.2.2. Preparação dos Catalisadores com SiO <sub>2</sub>	27
4.3. Caracterização	28
4.3.1. Caracterização das amostras	28
4.3.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)	28
4.3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)	28
4.3.1.3. Difração de Raios X (DRX)	28
4.3.1.4. Fisissorção de Nitrogênio	29
4.3.1.5. Redução à Temperatura Programada com H <sub>2</sub> (TPR)	29
4.3.1.6. Dessorção a temperatura programada com H <sub>2</sub> (TPD)	30
4.3.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão	30
4.3.2. Caracterização das amostras após-reação	30
4.3.2.1. Análise Elementar	30
4.3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
4.3.2.3. Espectroscopia Raman	31
4.3.2.4. Difração de Raios X (DRX)	31
4.4. Testes Catalíticos	32
<b>5. Resultados e Discussão</b>	34

5.1	Caracterização	34
5.1.1.	Análise termogravimétrica (TGA)	34
5.1.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)	35
5.1.3.	Difração de Raios X (DRX)	37
5.1.4.	Fisissorção de Nitrogênio	39
5.1.5.	Redução à Temperatura Programada com H <sub>2</sub> (TPR)	41
5.1.6.	Dessorção a temperatura programada com H <sub>2</sub> (TPD)	43
5.1.7.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	44
5.2.	Testes Catalíticos	45
5.3.	Caracterização das amostras após reação	50
5.3.1.	Análise Elementar	50
5.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
5.3.3.	Difração de Raios X (DRX)	52
5.3.4.	Espectroscopia Raman	56
5.4.	Caracterização das amostras com SiO <sub>2</sub>	58
5.4.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)	58
5.4.2.	Difração de Raios X (DRX)	60
5.4.3.	Fisissorção de Nitrogênio	61
5.4.4.	Redução à Temperatura Programada com H <sub>2</sub> (TPR)	63
5.4.5.	Dessorção a temperatura programada com H <sub>2</sub> (TPD)	65
5.5.	Testes Catalíticos das amostras com SiO <sub>2</sub>	66
5.6.	Caracterização das amostras com SiO <sub>2</sub> após reação	69
5.6.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
5.6.2.	Difração de Raios X (DRX)	69
5.6.3.	Análise Elementar	70
<b>6.</b>	<b>Conclusão</b>	<b>72</b>
<b>7.</b>	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>73</b>
<b>8.</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>74</b>

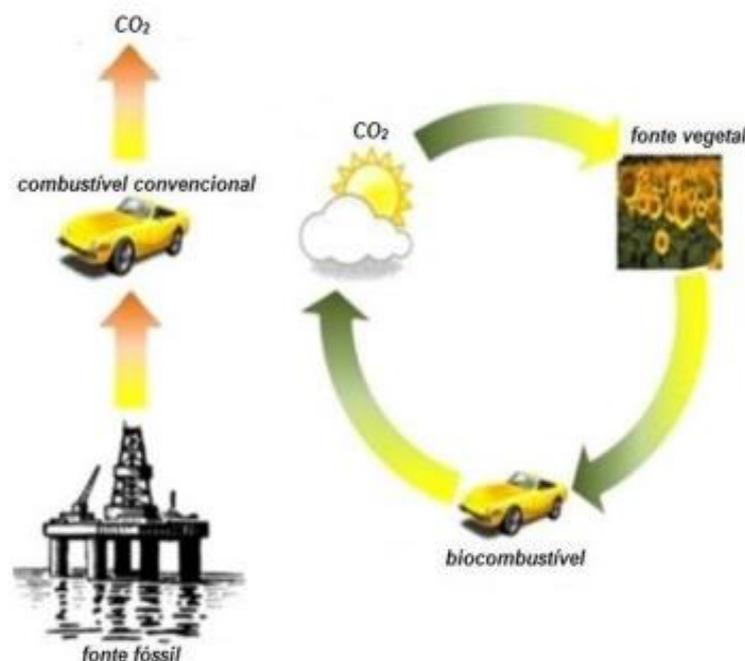
## 1. Introdução

No século XXI, os combustíveis fósseis ainda representam cerca de 80% da energia produzida em todo o mundo. Contudo, tem-se crescido a busca por fontes de energia renováveis, devido à natureza finita dos combustíveis fósseis, a instabilidade de preços e principalmente aos impactos ambientais causados ao longo dos anos (SILVA et al., 2015).

Uma alternativa bastante estudada para minimizar todos esses problemas é o uso de biocombustíveis. Diferente da queima dos combustíveis fósseis que é considerada a principal fonte de gases do efeito estufa, os gases gerados na queima de biocombustíveis, derivados de biomassa renovável, são reabsorvidos no crescimento da safra seguinte. Desse modo, como ilustra a Figura 1, ocorre um equilíbrio entre a emissão e a absorção de poluentes.

Figura 1: Emissão de CO<sub>2</sub> no ciclo de queima de combustíveis

Fonte: SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. (2015)



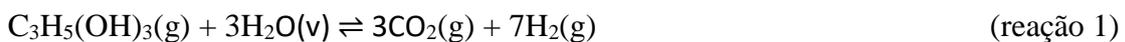
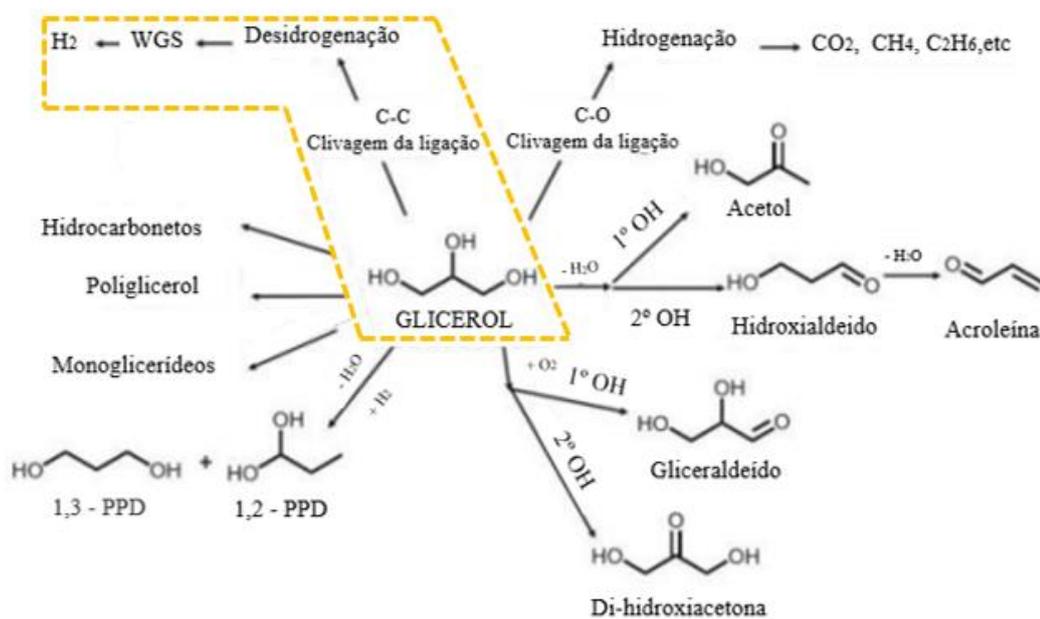
Dentre os biocombustíveis, encontra-se o biodiesel, que representa uma alternativa renovável e ambientalmente segura para substituir os combustíveis fósseis (MAGALHÃES et. al., 2021). O biodiesel é um composto biodegradável, não tóxico e com baixa emissão líquida de CO<sub>2</sub>, porém em seu processo de produção ocorre a formação de cerca de 10% em massa do subproduto glicerol (KAUR et. al., 2020). Isso indica que a viabilização comercial do biodiesel

passa pelo consumo desse volume extra de glicerol, e se faz necessária a busca de novas aplicações de aproveitamento deste subproduto.

A Figura 2 representa possíveis aplicações para o glicerol, e dentre elas uma promissora possibilidade é a produção de H<sub>2</sub>, via reforma a vapor do glicerol, uma vez que 1 mol de glicerol pode ser convertido em 7 mols de H<sub>2</sub> (reação 1).

Figura 2: Diferentes reações com glicerol que conduzem a produtos de alto valor agregado

Fonte: Adaptado de SAD, M. E.; et al. (2015)



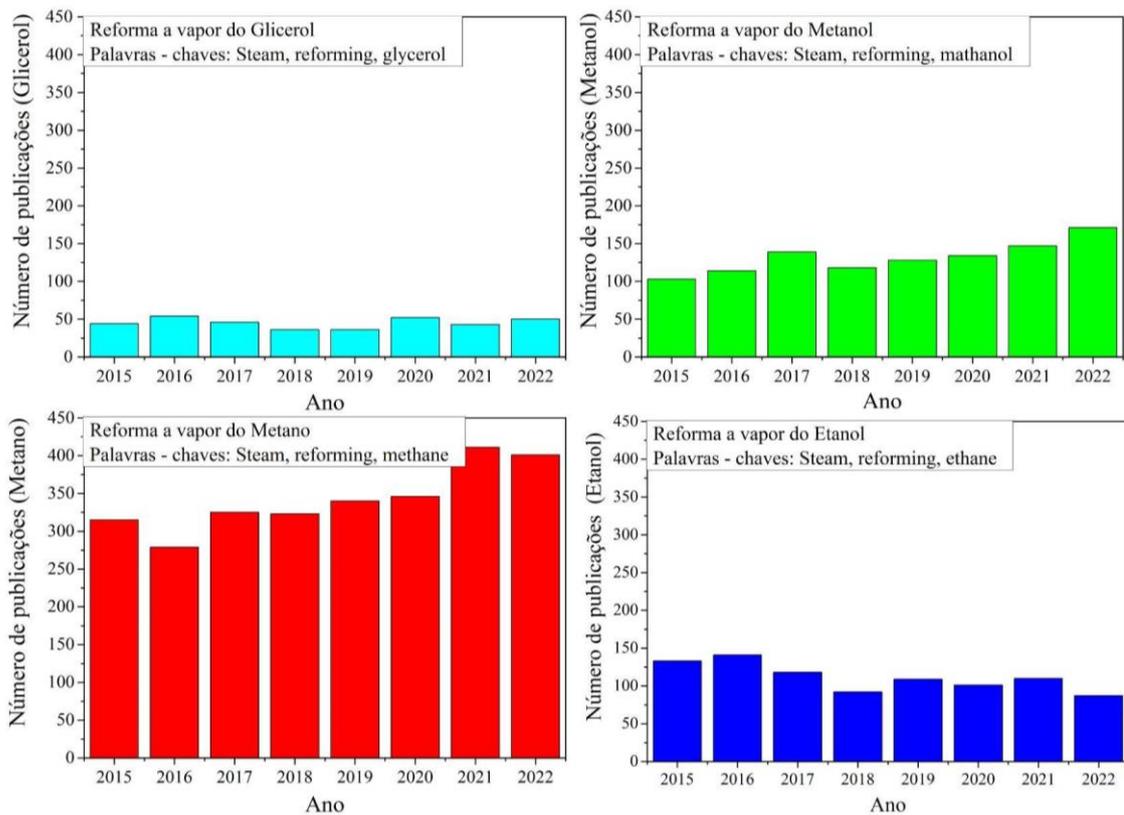
O H<sub>2</sub> é um gás com alto valor de mercado, sendo amplamente empregado em refinarias de petróleo, na produção de amônia e de outros produtos químicos, e ainda utilizado como combustível alternativo em células a combustível e dispositivos eletroquímicos. Sua alta eficiência e flexibilidade energética possibilitam seu uso tanto em fontes móveis, como automóveis, quanto em fontes estacionárias, como indústrias e residências (FIERRO et al., 2005).

## 2. Revisão bibliográfica

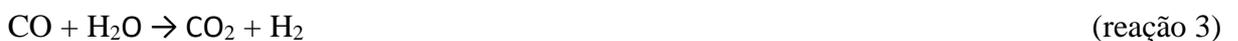
### 2.1. Reforma a Vapor do Glicerol

Apesar de se mostrar uma promissora alternativa energética, a reforma a vapor do glicerol ainda é pouco estudada, como pode-se observar na Figura 3. Este cenário indica possíveis dificuldades no processo, relevando a necessidade de pesquisar, estudar e explorar melhor tal reação.

Figura 3: Publicações por tema, de 2015 a 2022  
 Fonte: ELSEVIER. Science Direct: Plataforma de busca Science Direct. [S.l.], [20--].



Estudos termodinâmicos comprovaram que a reforma a vapor do glicerol é um processo catalítico bastante complexo, uma vez que ocorrem múltiplas reações.





A reação 1 representa a equação global do processo, que é o resultado da decomposição simultânea do glicerol, ilustrado pela reação 2, e do deslocamento do monóxido de carbono com o vapor d'água, representado pela reação 3. Reações de metanação e de reforma a seco do metano, (reações 4, 5, e 6, respectivamente) também podem ocorrer, juntamente com as reações de formação de carbono (reações de 7-10).

Visto que a decomposição do glicerol é um processo endotérmico ( $\Delta H_{(298\text{k})} = 123 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a reforma deve ser preferencialmente operada em altas temperaturas ( $650^\circ\text{C}$ ), baixas pressões (pressão atmosférica), e proporções elevadas da razão molar de alimentação de água e glicerol (12:1) favorecendo a produção de  $\text{H}_2$  (THYSSEN; ASSAF et. al., 2014). No entanto, a formação de depósitos de carbono e a desativação dos catalisadores tem se apresentado como um problema.

## 2.2. Catalisadores

O desenvolvimento de catalisadores estáveis é um dos maiores desafios para o desenvolvimento de processos como a reforma a vapor do glicerol. O processo de perda da atividade catalítica durante as reações de reforma é geralmente devido à deposição de carbono na superfície do catalisador que resulta na desativação do catalisador (WANG et al., 2013).

Em catalisadores metálicos suportados, o carbono formado pode ser do tipo amorfo ou filamentosos. O primeiro promove o encapsulamento da partícula metálica e leva à perda de sítios ativos. Já o segundo tipo, difunde-se através da partícula metálica e precipita-se na forma

de carbono filamentosos, que promove a elevação do metal da superfície de suporte, e não necessariamente resulta na perda de atividade catalítica, uma vez que a superfície do metal pode permanecer limpa (LIU et al., 2015). Por esse motivo, além dos parâmetros de reação, a escolha dos materiais catalíticos é de extrema importância para evitar a formação de carbono e a desativação do material.

O catalisador desempenha um papel importante na determinação da via da reação (seletividade) e na distribuição do produto (rendimento). Isso é uma consequência dos passos fundamentais que envolvem a clivagem das ligações C-C, O-H e C-H da molécula de glicerol, mantendo a ligação C-O (EL DOUKKALI et. al., 2020).

A literatura aponta que apesar da alta atividade de catalisadores à base de metais nobres, a reforma a vapor de glicerol tem sido amplamente estudada com catalisadores baseados em níquel devido a questões de custo e atividade para clivagem de ligações C-C. (MOOGI et. al., 2020). Sabe-se que a atividade e a vida útil dos catalisadores de Ni suportados dependem significativamente do tamanho e da dispersão das partículas do metal e são sensíveis às propriedades texturais e geometria dos poros do suporte (SALMONES et. al. 2019). Por esse motivo, acredita-se que a técnica de síntese assistida por surfactante pode fornecer materiais com diâmetro de poro adequado, áreas de superfície elevadas e um melhor acesso aos sítios ativos (CHEN et. al., 2007; PARADA et. al., 2013; SCHACHT et. al., 2009).

Os surfactantes são compostos que apresentam a capacidade de, em solução aquosa, se organizarem em micelas, possibilitando a formação de materiais mesoporosos. Em particular os surfactantes que contêm um grupo de cabeça hidrofílica e um grupo de cauda hidrofóbica, têm sido amplamente empregados no preparo de materiais mesoporosos.

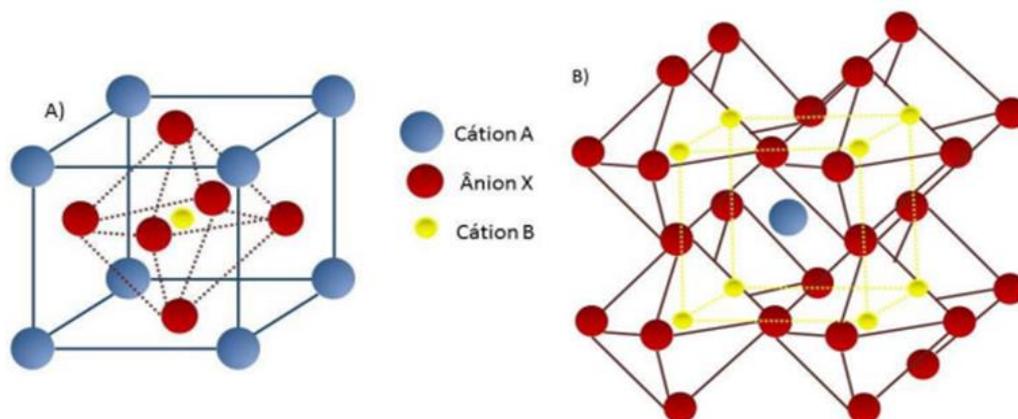
### **2.3. Perovskita**

Catalisadores a base de óxidos de perovskita vêm apresentando inúmeras e versáteis aplicações. As perovskitas são óxidos mistos, derivados do mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), que apresentam fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , como ilustra a Figura 4, em que o cátion A, de maior tamanho, é responsável pela resistência térmica do catalisador, enquanto o cátion B, de pequeno tamanho, é um metal de transição. Esse material apresenta alta estabilidade estrutural por

possibilitar a substituição parcial dos cátions A e B por outros cátions, permitindo uma boa estabilidade térmica e elevada atividade catalítica (ZHU et. al., 2014).

Figura 4 - Estrutura cristalina ideal de uma perovskita  $ABO_3$ : A) Cátion B no centro da Célula; B) Cátion A no centro da Célula

Fonte: King, G., Woodward, P. M.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 578



O desempenho superior dos catalisadores derivados de perovskita é atribuído a uma melhor dispersão da fase ativa nestes materiais, as quais levam a uma maior interação metal-suporte, que pode diminuir a formação de carbono e melhorar a atividade catalítica (AMAN et. al., 2018; PEÑA, FIERRO., 2001)

Dentre os possíveis óxidos mistos do tipo Perovskita o  $LaNiO_3$  foi amplamente estudado devido sua alta atividade catalítica. Além disso, o efeito da substituição parcial de La por outro metal também foi investigado a fim de introduzir aspectos estruturais e melhorar a interação com o metal do sítio B, que ajudou a obter catalisadores altamente ativos e estáveis (RAMESH et. al., 2017). Assim, a fim de se obter catalisadores promissores, a substituição e implementação de  $La_2O_3$  e  $CeO_2$  como promotores têm se mostrado muito interessante e relevante para a aplicação da reforma a vapor do glicerol.

O  $La_2O_3$  apresenta a capacidade de minimizar a desativação do catalisador (THYSSEN et. al., 2013). Estudos comprovaram que a presença deste óxido levou a um aumento na atividade catalítica e estabilidade, devido à resistência à formação de coque. Essa resistência pode ser atribuída à formação de espécies de oxicarbonato de lantânio ( $La_2O_2CO_3$ ), que reagem com o carbono da superfície depositado durante a reação, formando CO e regenerando  $La_2O_3$  (SHEJALE E YADAV et. al., 2018). (CARVALHO et. al., 2014).

Fatsikostas e Verykios (2002), mostraram em seu trabalho que catalisadores de Ni disperso em  $\text{La}_2\text{O}_3$  oferecem um bom desempenho catalítico para a reforma a vapor de álcool, pois não são apenas ativo e seletivo para a produção de  $\text{H}_2$ , mas também se mostram estáveis com o tempo, mesmo sob condições que favorecem a formação e deposição de carbono.

Veiga et al., (2020) estudaram óxidos mistos de Ni-La-Me (Me: Ce e/ou Zr), que consistiam de duas fases bem definidas NiO e  $\text{La}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ , na reforma a vapor e oxidativa do glicerol bruto a  $650^\circ\text{C}$ . O catalisador  $\text{Ni-La}_2(\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_2\text{O}_7$  foi o que apresentou maior basicidade e também os melhores rendimentos em  $\text{H}_2$ , com baixa desativação, devido a uma remoção de carbono mais eficiente. Segundo os autores, a redutibilidade do catalisador foi favorecida pela presença do cério, onde as propriedades redox do Ce potencializaram efeitos sinérgicos levando a uma maior basicidade do catalisador.

#### **2.4. Suporte Catalítico**

Wang e colaboradores (2023) sintetizaram nanocristais de  $\text{CeO}_2$  com formas específicas (esferas, bastões, cubos e nanopartículas) e utilizaram como suporte para catalisadores de Ni/ $\text{CeO}_2$  que foram aplicados na reação de reforma a vapor do glicerol para a produção de hidrogênio. Foi possível verificar que os efeitos eletrostáticos devido a forte interação do metal-suporte entre o níquel e o dióxido de cério, facilitaram a formação de espécies de níquel redutíveis. Além disso, a alta redução e dispersão de níquel contribuíram para a área de superfície de exposição máxima de níquel ativo, e assim Ni/ $\text{CeO}_2$ -S mostrou excepcional conversão de glicerol. O estudo comprovou que a interação Ni- $\text{CeO}_2$  no comportamento catalítico pode oferecer orientação valiosa para projetar catalisadores aplicados na reforma a vapor do glicerol de alta eficiência.

Macedo et. al., (2022) realizaram um estudo comparativo de catalisadores à base de 10% em massa de Co suportados em  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlZnO}_x$  e  $\text{AlLaO}_x$  aplicados para a reforma a vapor de glicerol (GSR). Verificou-se que a conversão de glicerol em produtos gasosos em função do tempo de reação foi mais afetada para todos os catalisadores em comparação com a conversão de glicerol total, sendo este efeito atribuído ao aumento na formação de produtos líquidos e à formação de coque. Além disso, um comportamento estável foi observado ao longo de todos os experimentos em relação à conversão de glicerol em produtos gasosos e rendimento de  $\text{H}_2$ . Uma vez que o catalisador  $\text{CoAlLaO}_x$  foi o que apresentou o melhor desempenho catalítico, foi

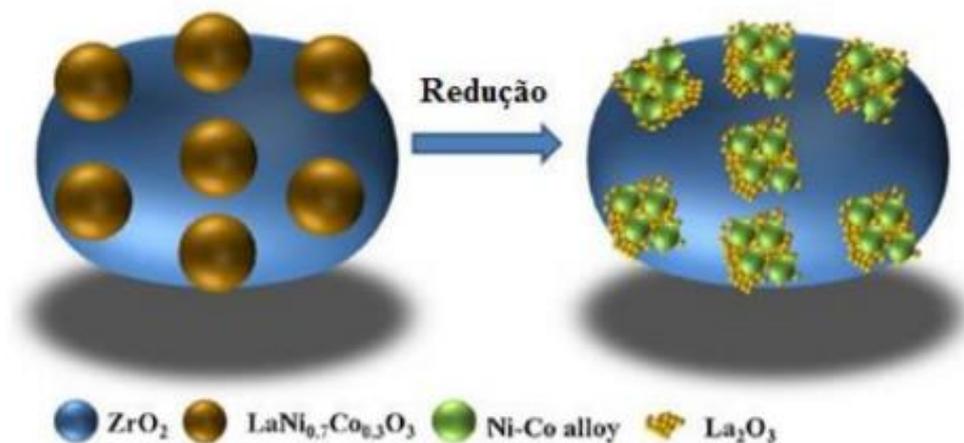
preparado um catalisador  $\text{NiAlLaO}_x$  adicional para fins comparativos aos outros catalisadores preparados e avaliado em termos de estabilidade catalítica para GSR. O catalisador  $\text{NiAlLaO}_x$  mostrou um notável comportamento estável durante todo o experimento, tanto em termos de conversão de glicerol em produtos gasosos quanto em rendimento de  $\text{H}_2$ .

Os catalisadores de Ni suportados em diferentes matrizes têm mostrado atividade e seletividade apropriadas para a produção de  $\text{H}_2$  por reforma a vapor de alcoóis (COMAS et al., 2004; MAIA et al., 2007). A adição do suporte desempenha um papel importante nas reações de reforma, devido a sua capacidade de promover uma maior estabilidade térmica, reduzindo os processos de sinterização e auxiliando na remoção do coque. Suportes com baixa acidez podem minimizar a formação de coque (FIGUEREDO et.al.1989.)

Rabelo-Neto et al., (2018) estudaram perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  suportadas na reforma seca do metano, onde o catalisador composto de perovskita  $\text{LaNiO}_3$  (30% em massa) suportada em  $\text{Ce/SiO}_2$  (Ce/Si razão molar 3) inibiu quase que por completo a deposição de carbono. Isso se deu devido a alta mobilidade de oxigênio do suporte de Ce, que reage com o carbono, inibindo a formação de filamentos de carbono.

ZHAO et al. (2016) estudou perovskitas do tipo  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  suportadas em  $\text{ZrO}_2$  para serem utilizadas na reforma a vapor do etanol. A Figura 5, representa a evolução da estrutura da perovskita suportada em  $\text{ZrO}_2$  antes e após a redução, com a formação da liga Ni-Co e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Os resultados revelaram que o catalisador bimetálico apresentou maior atividade quando comparado aos monometálicos e o catalisador de Ni foi mais ativo que o de Co. Além disso, o tamanho das partículas metálicas, obtidas por DRX e MET, sugeriram que a dispersão em um suporte de alta área foi eficaz em reduzir a desativação do catalisador por sinterização.

Figura 5 – Estrutura esquemática da evolução da perovskita suportada em  $ZrO_2$  antes e após a redução, Adaptado de ZHAO et al. (2016).



Charisiou e colaboradores (2019) estudaram a influência da dopagem do sistema Ni/ $ZrO_2$  com  $SiO_2$  na reforma a vapor do glicerol. De acordo com os autores, a adição de  $SiO_2$  estabilizou a estrutura monoclinica da  $ZrO_2$ , fortaleceu a interação Ni-suporte e diminuiu a sinterização do Ni metálico. Os resultados também mostram que a adição de  $SiO_2$  ao suporte de  $ZrO_2$  influenciou a distribuição de produtos gasosos, principalmente pelo aumento na produção de  $H_2$ , não favorecendo a transformação de  $CO_2$  em CO. Além disso, a presença de  $SiO_2$  teve efeito na formação dos produtos líquidos, sendo observado no catalisador Ni/ $ZrO_2$  a formação dos produtos acetona e acetaldeído.

De maneira geral, a literatura aponta que a interação metal-suporte tem influência na dispersão e redutibilidade de espécies metálicas. As características de alta área de superfície e sua fraca acidez permitem que a  $SiO_2$  seja empregada como suporte na reação de reforma a vapor do glicerol (THYSSEN; ASSAF, 2014).

### **3. Objetivos**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Considerando os aspectos apresentados e no sentido de contribuir para a busca de uma fonte alternativa para a produção de hidrogênio, esse trabalho tem como objetivo sintetizar e avaliar catalisadores de Ni suportados em  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SiO}_2$ , obtidos via precursores do tipo perovskita suportados ou não em  $\text{SiO}_2$ , para serem aplicados na reação de reforma a vapor do glicerol visando a produção de hidrogênio.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Preparar catalisadores de Ni/Ce-La/ $\text{SiO}_2$ , através do método de precipitação, assistidos ou não por surfactante em uma única etapa;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados por DRX, TG, FISISSORÇÃO de  $\text{N}_2$ , TPR, TPD e MEV-EDS;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados na reação de reforma a vapor do glicerol para a produção de hidrogênio.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Reagentes utilizados

Os reagentes químicos utilizados na preparação dos catalisadores foram:

✓ Nitrato de Lantânio $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
✓ Nitrato de Cério $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
✓ Nitrato de Níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
✓ Hidróxido de Sódio NaOH	Qhemis
✓ Pluronic F-127	Aldrich
✓ $\text{SiO}_2$	Alfa Aesar

#### 4.2.1. Preparação dos Catalisadores

Foram preparados catalisadores de  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  do tipo perovskitas com composição  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  ( $x = 0,1$  e  $0,2$ ) pelo método de precipitação, assistidos ou não por surfactante. Inicialmente as massas de Nitrato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Nitrato de Cério ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e Nitrato de Lantânio ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foram pesadas, dispersas em água Milli-Q e deixadas no ultrassom durante 10 minutos. Em seguida adicionou-se gota a gota uma solução de NaOH  $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$  controlando o pH da mistura em 12, para garantir que ocorresse a precipitação. Depois a solução foi colocada em refluxo durante 4 h à  $60^\circ\text{C}$ , visando influenciar na formação da morfologia dos catalisadores. A amostra obtida foi então lavada e filtrada sob vácuo com uma mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$  (1:1 v/v). Por fim, a amostra foi seca em estufa a  $70^\circ\text{C}$  durante 12h.

A única diferença das amostras preparadas assistidas por surfactante, foi a adição do Pluronic-F127 em excesso, considerando a sua Concentração Micelar Crítica (CMC). A solução com as massas de nitratos diluídas em água Milli-Q e o surfactante Pluronic-F127 foi deixada no ultrassom por 10 min, e, em seguida, adicionou-se gota a gota a solução de NaOH  $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$  controlando o pH da mistura em 12. As etapas seguintes foram as mesmas.

As amostras foram calcinadas a 750°C durante 4 horas, com uma rampa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup> em fluxo de ar. Dessa forma foram sintetizadas 6 amostras:

**La<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>NiO<sub>3</sub> – A1** (sem surfactante) e **A2** (com surfactante)

**La<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>NiO<sub>3</sub> – A3** (sem surfactante) e **A4** (com surfactante)

**LaNiO<sub>3</sub> – A5** (sem surfactante) e **A6** (com surfactante)

#### 4.2.2. Preparação dos Catalisadores com SiO<sub>2</sub>

A amostra perovskita com melhor desempenho catalítico foi sintetizada com a adição de diferentes porcentagens de SiO<sub>2</sub>. Inicialmente as massas de Nitrato de Níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), Nitrato de Lantânio (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) e o surfactante Pluronic-F127 foram pesadas, dispersas em água Milli-Q e deixadas no ultrassom durante 10 minutos. Em seguida, uma solução de NaOH 0,75 mol.L<sup>-1</sup> foi preparada. Ambas as soluções foram adicionadas simultaneamente e gota a gota em uma terceira solução contendo a SiO<sub>2</sub> dispersa em água. Durante todo o processo o pH foi controlado em 12. Depois a solução foi colocada em refluxo durante 4 horas à 60°C. A amostra obtida foi então lavada e filtrada sob vácuo com uma mistura H<sub>2</sub>O:EtOH (1:1 v/v). E por fim, a amostra foi seca em estufa a 70°C durante 12h. As amostras foram calcinadas seguindo as mesmas condições das amostras preparadas sem a adição de SiO<sub>2</sub>: a 750°C durante 4 horas, com uma rampa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup> em fluxo de ar. Dessa forma foram sintetizadas 4 amostras:

**A610S90** – Sendo 10% em massa de LaNiO<sub>3</sub> e 90% em massa de SiO<sub>2</sub>

**A630S70** – Sendo 30% em massa de LaNiO<sub>3</sub> e 70% em massa de SiO<sub>2</sub>

**A670S30** – Sendo 70% em massa de LaNiO<sub>3</sub> e 30% em massa de SiO<sub>2</sub>

**A690S10** – Sendo 90% em massa de LaNiO<sub>3</sub> e 10% em massa de SiO<sub>2</sub>

### **4.3. Caracterização**

#### **4.3.1. Caracterização das amostras**

##### **4.3.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)**

Análises termogravimétricas designam-se as técnicas em que as variações de propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura. A termogravimetria (TGA) é uma dessas técnicas, onde se mede a variação na massa de uma substância em função do tempo ou da temperatura.

A análise termogravimétrica realizada nas amostras sintetizadas teve como finalidade a determinação da faixa de temperatura mais adequada para a calcinação do material. As análises foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TGA/DSC, utilizando-se um cadinho de platina com cerca de 8 mg de amostra, que foi aquecido sob vazão de ar sintético 50 mL min<sup>-1</sup>, na faixa de 0 a 1100 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

##### **4.3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) é uma análise particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos e foi utilizada com o intuito de visualizar a morfologia dos catalisadores antes das reações.

A MEV foi realizada com um equipamento Zeiss LEO 440. Acoplado ao MEV utilizou-se o EDS, Oxford Instruments 7060. Este equipamento permite fazer análises simultâneas multi-elementares, tornando possível estimar qualitativamente as porcentagens dos elementos presentes em cada amostra.

##### **4.3.1.3. Difração de Raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X (DRX) é ostensivamente usada na caracterização de materiais. Por meio dela é possível a obtenção de informações relacionadas com a estrutura cristalina, ordem, desordem e defeitos dos materiais analisados.

As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas utilizando um equipamento Bruker, modelo D8 Advance, operando a 30 mA and 40 kV e radiação Cu K $\alpha$  radiation. Os difratogramas das amostras foram obtidos no intervalo de variação angular entre 5° a 80°, com velocidade de varredura 2  $\Theta$  ° min<sup>-1</sup>. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com a literatura e pela base de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards,

Swarthmore, USA) através do Software Search-Match Crystallographica. Também foi realizado o refinamento Rietveld utilizando-se o Software TOPAS, a fim de quantificar as fases formadas.

#### **4.3.1.4. Fisissorção de Nitrogênio**

A catálise heterogênea é um fenômeno de superfície, onde o conhecimento da área específica do catalisador é de extrema importância na interpretação de sua atividade catalítica, pois a área superficial específica influencia na disponibilidade dos sítios ativos. (CARDOSO, et. al., 1987).

As áreas específicas dos materiais foram determinadas pelo método de Brunauer Emmet-Teller (BET) e a distribuição de tamanho e volume de poro foi calculada a partir da isoterma, utilizando o método DFT (density functional theory). Os dados foram obtidos pelo equipamento Quantachrome Nova-1000e.

#### **4.3.1.5. Redução à Temperatura Programada com H<sub>2</sub> (TPR)**

A técnica de redução à temperatura programada com H<sub>2</sub> é utilizada para obter informações sobre a redutibilidade de espécies oxidadas. Ela tem sido largamente aplicada na caracterização química de catalisadores metálicos obtidos a partir da ativação de precursores óxidos. O processo consiste em reduzir um sólido por meio de um gás redutor com aquecimento de acordo com um programa de temperatura, e pode ser aplicado para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes.

Os experimentos de redução à temperatura programada (TPR) foram realizados em um equipamento Micromeritics, modelo Pulse Chemisorb 2750, utilizando cerca de 100 mg de massa. As amostras foram acondicionadas em um reator de quartzo e submetidas a um aumento linear de temperatura (10 °C min<sup>-1</sup>), de 25 a 900 °C, sob vazão (30 mL min<sup>-1</sup>) de uma mistura redutora (10% de H<sub>2</sub> em Ar). O objetivo da análise foi determinar a temperatura de redução dos catalisadores e avaliar o seu grau de redução nas condições do experimento.

Sabendo-se o consumo teórico de H<sub>2</sub> para a redução total do NiO e o consumo obtido experimentalmente, pela integração dos picos de consumo de H<sub>2</sub>, a porcentagem de redução de cada catalisador foi estimada. Além disso, pela observação dos perfis, a temperatura de redução para os testes catalíticos foi determinada para todos os catalisadores.

#### **4.3.1.6. Dessorção a temperatura programada com H<sub>2</sub> (TPD)**

Para catalisadores metálicos, a área de superfície específica tem um interesse significativo, contudo, também se revela muito importante determinar a área metálica acessível aos reagentes, bem como a dispersão do metal.

As análises de dessorção a temperatura programada com H<sub>2</sub> (TPD-H<sub>2</sub>) foram obtidas utilizando-se o equipamento Micromeritics Chemisorb 2750. As amostras foram reduzidas a 650°C por 30 min sob vazão de 25 mL min<sup>-1</sup> de 10% H<sub>2</sub>/Ar. A quimissorção do H<sub>2</sub> foi efetuada a 25°C com vazão de 25 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> ultrapuro por 30 min. Após a etapa de quimissorção do H<sub>2</sub> na amostra, o sistema foi limpo com Ar ultrapuro a 25 mL min<sup>-1</sup> por 1h para remoção do H<sub>2</sub> fisissorvido e somente o H<sub>2</sub> quimissorvido permanecesse na amostra, e então foi realizada a dessorção do H<sub>2</sub> até 800°C numa taxa de 10°C min<sup>-1</sup> em Ar com vazão 20 mL min<sup>-1</sup>.

#### **4.3.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica utilizada para analisar as partículas das amostras. Nessa técnica os elétrons passam pela camada externa da amostra, são transmitidos, permitindo análises internas das mesmas. O microscópio é acoplado com detectores de energia dispersiva de raios X (EDS), com o intuito de realizar análises simultâneas multi-elementares tornando possível estimar qualitativamente as porcentagens dos elementos presentes em cada amostra e a distribuição dos mesmos.

As análises foram conduzidas no microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2F20. Acoplado a ele encontra-se o EDS, Oxford Instruments 7060. As amostras foram pré-tratadas dispersas em isopropanol e assistidas por técnica ultrassônica.

### **4.3.2. Caracterização das amostras após-reação**

#### **4.3.2.1. Análise Elementar**

Uma determinada massa das amostras pós reação foram inseridas em um analisador elementar, da marca ThermoScientific, modelo FlashSmart, que a partir da combustão e geração de produtos gasosos como CO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, por exemplo, consegue determinar e quantificar através de um CG, as porcentagens dos elementos C, H, N, S presentes.

#### 4.3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura nas amostras pós reação foi realizada utilizando um equipamento Zeiss LEO 440. Tendo como intuito visualizar e verificar a formação de carbono nos catalisadores após as reações.

Na realização das análises as amostras foram, primeiramente, recobertas com ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e as fotomicrografias foram obtidas através de um microscópio Zeiss LEO 440, com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA.

#### 4.3.2.3. Espectroscopia Raman

A principal finalidade da técnica de espectroscopia Raman é a caracterização e identificação de amostras provenientes de compostos orgânicos e inorgânicos. A análise foi realizada com o objetivo de identificar o tipo de carbono (grafítico ou amorfo) formado nas amostras após a reação. O equipamento utilizado para análise foi o modelo LabRam HR Evolution, da marca Horiba.

#### 4.3.2.4. Difração de Raios X (DRX)

As análises por difração de raios X (DRX) após reação foram realizadas utilizando um equipamento Bruker, modelo D8 Advance, operando a 30 mA and 40 kV e radiação Cu K $\alpha$  radiation. Os difratogramas das amostras foram obtidos no intervalo de variação angular entre 5° a 80°, com velocidade de varredura 2  $\Theta$  ° min<sup>-1</sup>. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com a literatura e pela base de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA) através do Software Search-Match Crystallographica, e o tamanho dos cristalitos (D) de Ni foram calculados através da equação de Scherrer (equação 1).

$$D = K \lambda / \beta \cos(\theta) \quad (\text{equação 1})$$

Onde,

$\theta$  = ângulo de Bragg considerado;

$\beta$  = largura da linha à meia altura correspondente ao pico principal;

$\lambda$  = radiação (1,5406 Å);

K = valor constante igual a 0,9.

#### 4.4. Testes Catalíticos

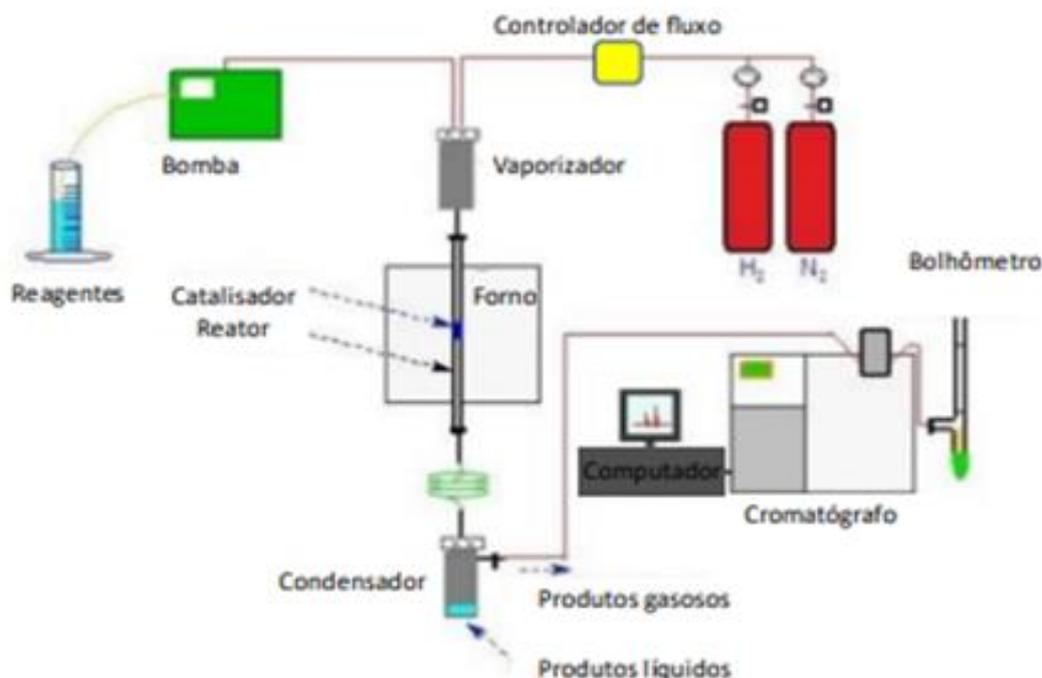
A Figura 6 representa um esquema da linha de ensaios catalíticos utilizada. Nesse sistema, controladores de fluxo são utilizados para alimentar H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Uma bomba de baixa vazão conduz a mistura água/glicerol até o evaporador. Em seguida, na fase gasosa, os reagentes seguem para o reator (tubular de leito fixo, de quartzo) situado dentro do forno de aquecimento. Após, a mistura efluente passa por um condensador em banho de gelo, onde ocorre a separação da fase líquida e gasosa. A fase líquida fica retida no condensador até o final da reação, quando é coletada para análise dos produtos líquidos formados. A fase gasosa foi analisada em linha, seguindo para um cromatógrafo a gás Varian Chrompack modelo CP-3800, com dois canais, ambos com um detector TCD. O primeiro canal com duas colunas em série, uma Porapak-N (destinada a separação do CO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) de 2 m de comprimento e uma Peneira Molecular 13X (separação de N<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>) de 3 m, utilizando He como gás de arraste deste canal. No segundo canal, utilizou-se apenas a Peneira Molecular 13X destinada exclusivamente para separação do H<sub>2</sub>, sendo N<sub>2</sub> o gás de arraste deste canal. Para a análise desses produtos foram utilizadas curvas analíticas utilizando uma mistura padrão contendo concentrações conhecidas de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Inicialmente os catalisadores foram ativados a 650°C, com uma rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, por 1 hora com uma corrente de 30 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> ultrapuro. Após a ativação, o sistema foi limpo com fluxo de N<sub>2</sub> ultrapuro por 30 min.

Os ensaios foram realizados com razão molar água:glicerina (98% de pureza) de 12:1, vazão de entrada de 5 mL.h<sup>-1</sup>, vaporizador a 200°C e N<sub>2</sub> como gás de arraste a 30 mL.min<sup>-1</sup>. Para cada reação, foi utilizada uma massa de 150 mg de catalisador e os testes foram realizados por 5 h.

Figura 6: Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos

Fonte: Adaptado – THYSSSEN, et. al. 2016



A partir da análise da fase líquida, baseada em curvas analíticas, foi possível quantificar a quantidade de glicerol não convertida e a partir desse valor determinar a conversão de glicerol em cada reação e para cada catalisador utilizado. Foi também realizada uma reação sem catalisador, chamada de “branco”.

A formação média de  $H_2$  e dos demais produtos, foi calculada a partir da equação 2 e a seletividade para  $H_2$  e em  $CO_2$  pelas equações 3 e 4.

$$\text{Formação de X} = \frac{N^{\circ} \text{ mols X produzido}}{N^{\circ} \text{ mols de Glicerol convertido}} \quad (\text{equação 2})$$

$$\text{Seletividade para } H_2 = \left( \frac{N^{\circ} \text{ mols } H_2 \text{ produzido}}{N^{\circ} \text{ mols de Glicerol convertido}} \right) / 7 \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

$$\text{Seletividade para } CO_2 = \left( \frac{N^{\circ} \text{ mols } CO_2 \text{ produzido}}{N^{\circ} \text{ mols de Glicerol convertido}} \right) / 3 \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

A Frequência Turnover (TOF) foi utilizada para relacionar a velocidade de reação específica baseada no número de sítios ativos das amostras com  $SiO_2$ . O cálculo foi a partir da equação 5.

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Mol Glic convertido em prod.gasosos com C / Mol de Ni metálico}}{\text{Tempo (h)}} \quad (\text{equação 5})$$

*Sendo: Mol Glic convertido em prod. gasosos com C =  $\sum(\text{Mol CO}) + (\text{Mol CO}_2) + (\text{Mol CH}_4) + (2*\text{Mol C}_2\text{H}_4)$*

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização

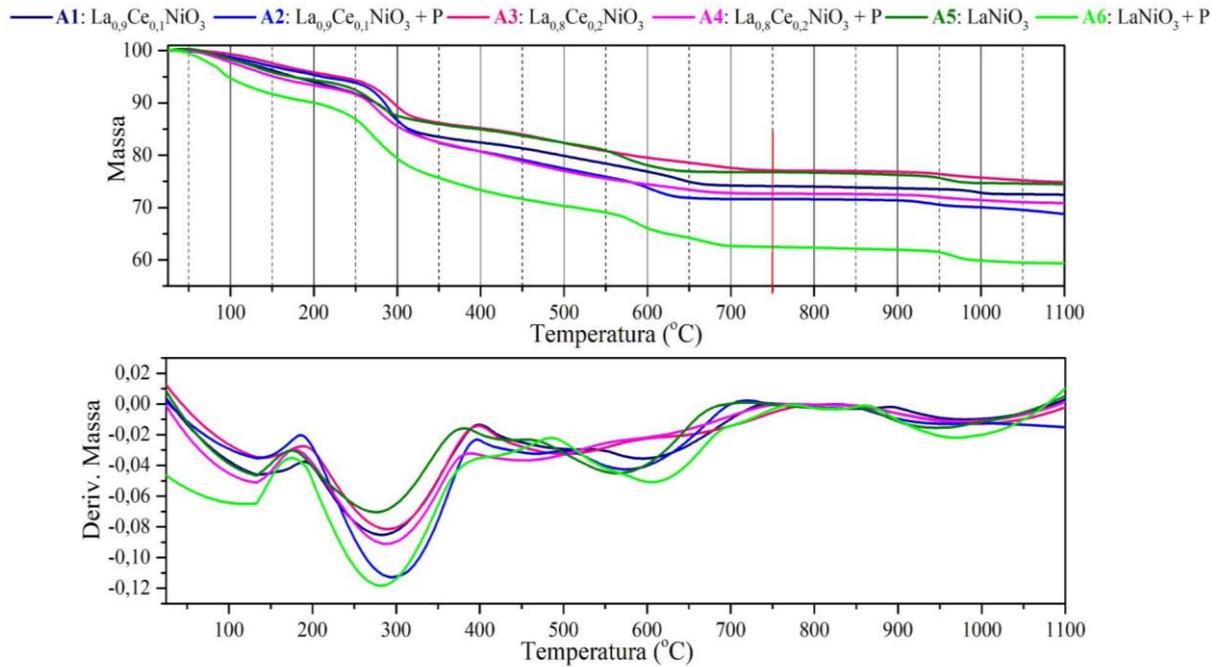
#### 5.1.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 7 representa respectivamente os gráficos das análises de TGA (termogravimétrica) e DTG (derivada da termogravimétrica) dos precursores.

As amostras apresentaram um perfil semelhante, mostrando quatro principais regiões de perda de massa. A primeira por volta de 100°C que pode ser atribuída a perda de água adsorvida na superfície da amostra. A segunda região na faixa de temperatura de 300°C ocorre devido à desidroxilações, desidratações e recombinações dos metais para a formação da perovskita. Essa região é a de maior perda de massa, porque é também nessa faixa de temperatura que ocorre a saída dos nitratos e do surfactante Pluronic F-127. Em torno de 600°C ocorrem pequenas perdas que são devido a formação da estrutura final da perovskita. E por último, em torno 1000°C ocorrem recombinações da estrutura da perovskita, o que explica as pequenas perdas de massas observadas (NASUI et al., 2021).

Com base nos resultados concluiu-se que a temperatura de 750°C é adequada para a calcinação do material, pois nessa faixa de temperatura todas as perdas significantes de massas já teriam ocorrido, bem como a formação da estrutura final da perovskita, em uma temperatura não tão alta, visando assim maximizar a área superficial específica dos materiais.

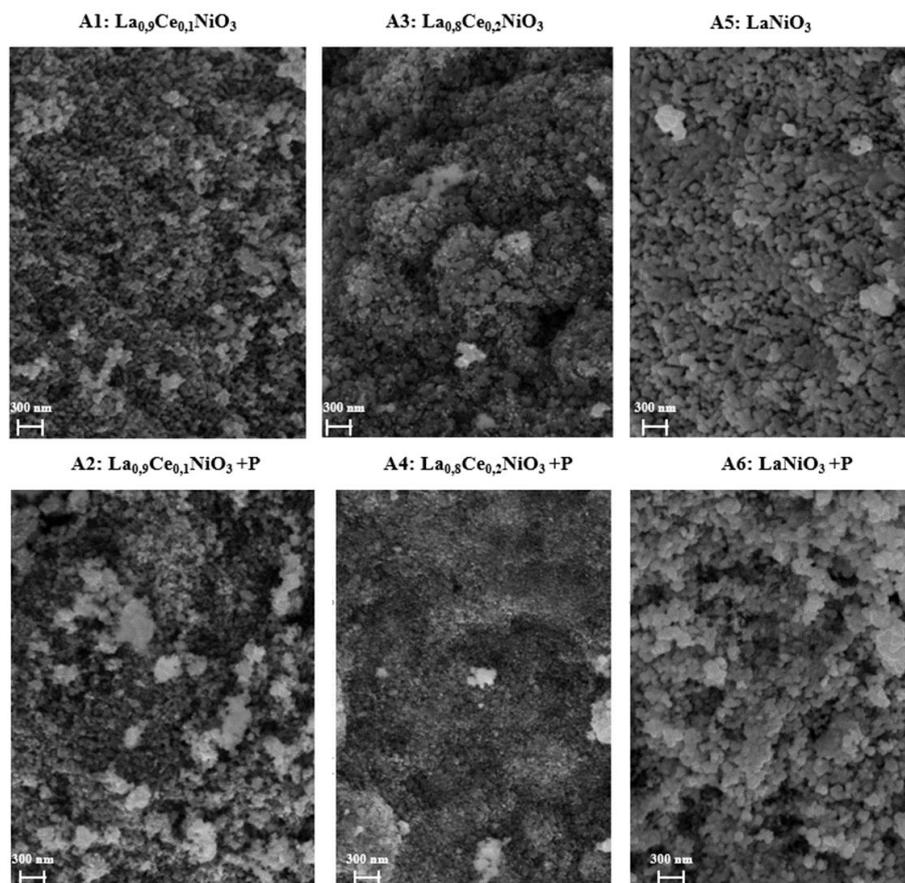
Figura 7: Análises Termogravimétricas e Derivada das Análises Termogravimétricas



### 5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)

Na Figura 8 encontram-se as fotomicrografias das amostras obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). De maneira geral é possível observar que todas as amostras apresentaram morfologias semelhantes, não sendo possível verificar o efeito do surfactante na morfologia das mesmas. Nota-se a presença de partículas floculadas de formato irregular com tamanhos típicos de centenas de nanômetros a alguns microns, muitos dos quais parecem cobertos por numerosas pequenas estruturas arredondadas semelhantes a aglomerados. Também é possível verificar que as amostras se mostraram homogêneas.

Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



A Tabela 1 a seguir apresenta estimativas semi-qualitativas das porcentagens dos elementos presentes em cada amostra. Por meio de cálculos foi possível confirmar que todas as amostras estavam dentro das proporções estequiométricas previstas.

Tabela 1: Composição das amostras

Amostra	La		Ni		Ce		O	
	% elementar	Relação Molar						
A1: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	55,3	0,9	23,8	1	6,4	0,1	15,6	2,4
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	56,7	1,0	22,8	1	7	0,1	13,5	2,2
A3: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$	49,2	0,9	22,7	1	12,5	0,2	15,7	2,5
A4: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$	49,1	0,9	23	1	12,9	0,2	15,1	2,4
A5: $\text{LaNiO}_3$	61,3	1,0	24,5	1	X	X	14,3	2,1
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	58,4	1,1	22	1	X	X	19,6	3,3

### 5.1.3. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 9 A apresenta os difratogramas obtidos das amostras preparadas e a Figura 9 B os padrões utilizados para as análises. A Tabela 2 apresenta o refinamento dos raios X, onde por meio dos valores do GOF (Goodness of Fit) e do RWP (Weighted profile Rfactor) se pode verificar que o refinamento foi bem-sucedido.

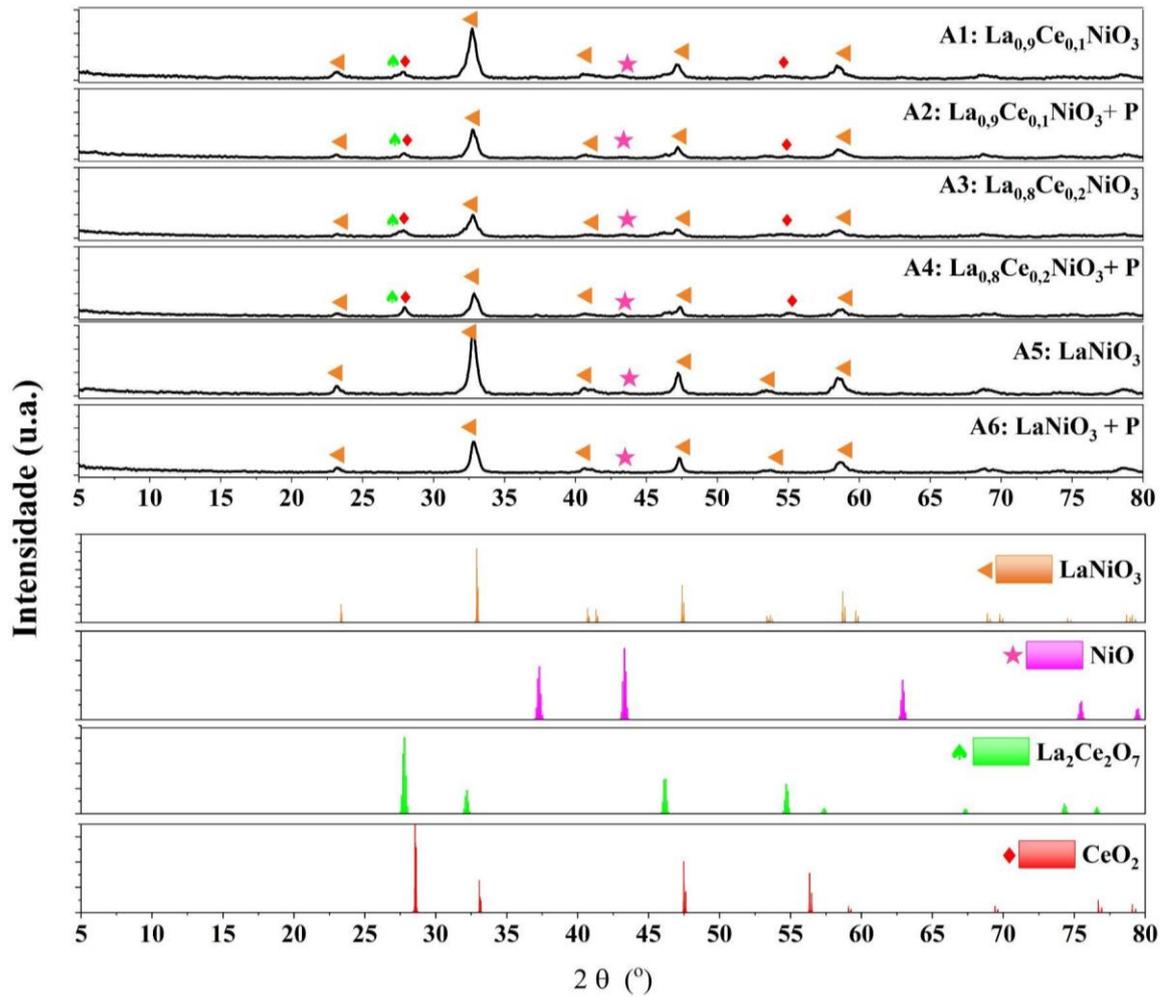
De maneira geral, foi possível observar que todas as amostras apresentaram o mesmo perfil e comparando-as ao padrão de perovskita  $\text{LaNiO}_3$  (34-1028) percebe-se que em todas houve a formação da perovskita. As amostras A5 e A6 ( $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ) apresentaram majoritariamente a fase da perovskita e uma pequena porcentagem da fase de  $\text{NiO}$  (47-1049). Já nas amostras com a adição de Ce, além da fase da perovskita e de  $\text{NiO}$ , é possível observar o aparecimento de linhas de difração referentes à fase de  $\text{CeO}_2$  (75-390) e  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (04-12-6396), sendo que nas amostras A3 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ ) e A4 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) foram constatadas as maiores porcentagens de fases de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , o que pode ser devido a maior concentração de cério utilizada na síntese destas amostras.

Comparando o efeito do surfactante, observa-se que nas amostras sem a adição de surfactante ocorreu a formação de picos mais finos e intensos do que os apresentados nas amostras com Pluronic, sendo um indicativo de cristalitos maiores, o que pode ser confirmado pelos resultados do Refinamento de Rietveld (Tabela 2). Este comportamento é nítido nas amostras A5 ( $\text{LaNiO}_3$ ) e A1 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ ).

Tabela 2: Fatores de Refinamento (GOF e RWP); Porcentagem das fases formadas e tamanho do cristalito (nm)

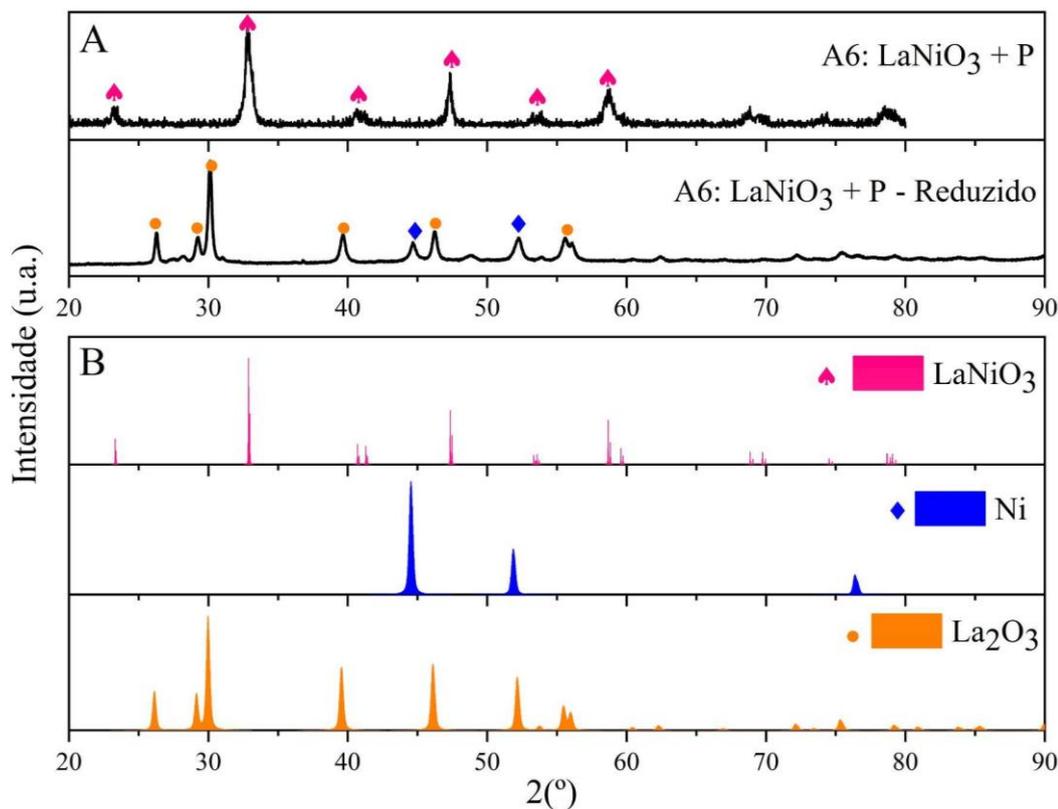
Amostra	Fatores de Refinamento		$\text{LaNiO}_3$		$\text{NiO}$		$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$		$\text{CeO}_2$	
	GOF	Rwp	%	Tamanho do Cristalito (nm)	%	Tamanho do Cristalito (nm)	%	Tamanho do Cristalito (nm)	%	Tamanho do Cristalito (nm)
A1: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	1,58	3,96	84,8	30,87	9,3	9,83	3,3	9,53	2,7	12,11
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	1,31	3,47	81,1	16,14	9,2	4,11	3,8	1,71	5,9	11,64
A3: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$	1,54	3,56	71,8	20,32	13,1	13,53	4,8	14,42	10,4	11,32
A4: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$	1,31	2,98	68,9	35,04	14,4	13,3	5,4	54,45	11,3	8,88
A5: $\text{LaNiO}_3$	1,36	3,36	86,0	31,36	5,9	23,54	x	x	x	x
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	1,43	4,06	87,4	20,92	11,6	2,94	x	x	x	x

Figura 9A: Difração de Raio X das amostras e B: Difração de Raio X dos padrões presentes



A Figura 10 A apresenta o difratograma da amostra A6:  $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$  calcinada a  $750^\circ\text{C}$  e após a redução a  $650^\circ\text{C}$  e a Figura 10 B os padrões presentes. Pela diferença nos difratogramas entre o sólido calcinado e reduzido é possível perceber que com o aumento da temperatura em atmosfera redutora ocorre o desaparecimento das linhas referentes à fase perovskita indicando a redução da perovskita, com o catalisador final consistindo de  $\text{Ni}^0$  (4-850) (metálico) e  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5-602) (Escalona et. al., 2014).

Figura 10A: Difração de Raio X da amostra calcinada e reduzida e B: Difração de Raio X dos padrões presentes



#### 5.1.4. Fisissorção de Nitrogênio

Na Figura 11, encontram-se as isotermas de adsorção e dessorção e a distribuição de tamanho de poros. Na Tabela 3 estão apresentadas as propriedades texturais dos catalisadores obtidos.

A partir dos resultados pode-se observar que o tamanho e volume de poro, bem como a área superficial específica das amostras não apresentaram grandes diferenças entre si e nem em relação à adição de surfactante. Os baixos valores obtidos são característicos desse tipo de material (GONZÁLEZ et. al., 2022). Cabe ressaltar que as amostras assistidas por surfactante, em relação às suas análogas, não apresentaram valores com diferenças consideráveis, com exceção das amostras A1 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ ) e A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) que apresentou uma ligeira diminuição no valor da área e do volume de poro quando preparada com surfactante. O que pode ser atribuído ao fato das amostras apresentarem morfologias muito semelhantes, como foi possível observar no MEV - Figura 8. Além disso, a calcinação em alta temperatura ( $750^\circ\text{C}$ ) também pode influenciar na redução da área de superfície.

Figura 11: Isotermas de adsorção pelo método BET e Distribuição de poros

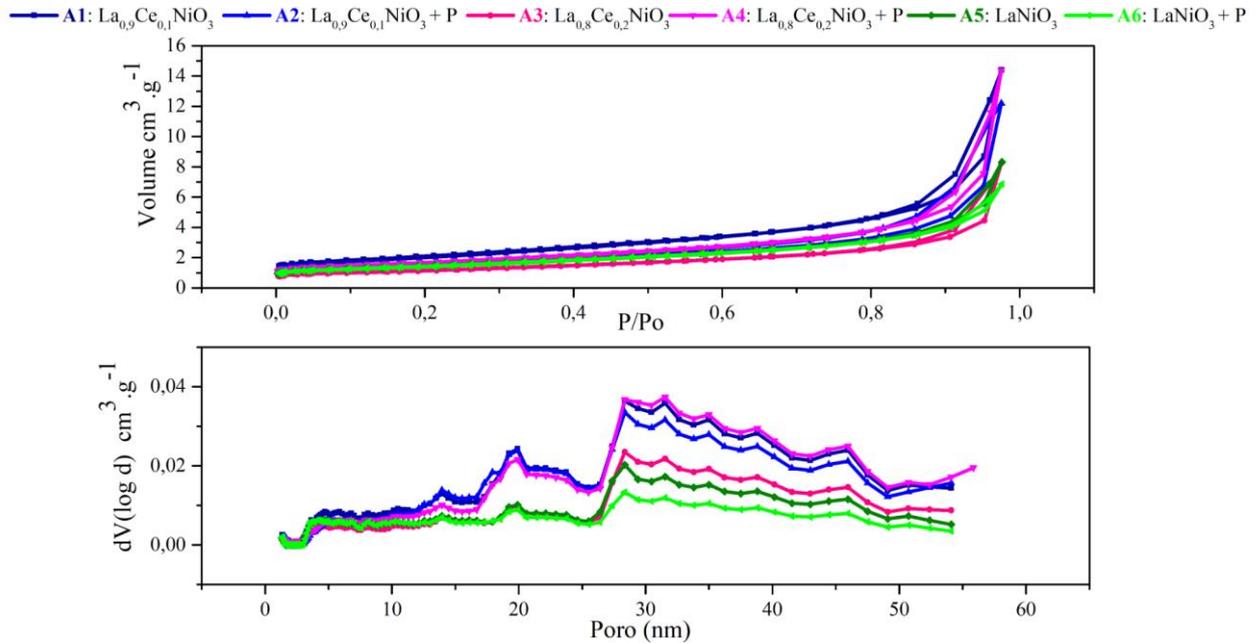


Tabela 3: Propriedades Texturais dos catalisadores

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de Poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de Poro (nm)
A1: La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub>	7,3	0,02	4,9
A2: La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub> + P	4,0	0,01	1,3
A3: La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> NiO <sub>3</sub>	5,8	0,02	1,4
A4: La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> NiO <sub>3</sub> + P	5,8	0,02	2,9
A5: LaNiO <sub>3</sub>	5,1	0,01	1,3
A6: LaNiO <sub>3</sub> + P	5,0	0,01	1,4

Considerando as seis classificações existentes para as isotermas de adsorção, segundo a IUPAC, as amostras apresentam isotermas do tipo II, típicas de materiais não porosos ou macroporosos. Observando a distribuição de poros, é notório que os materiais não apresentam um tipo de poro definido, o que significa que os “poros” preenchidos por N<sub>2</sub> durante a análise, podem se tratar apenas de espaços vazios entre as partículas (RASTEIRO et al., 2021). Como

observado na Tabela 3, todas as amostras exibiram baixos valores de área superficial, confirmando os dados da literatura para estruturas do tipo perovskita (abaixo de  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### 5.1.5. Redução à Temperatura Programada com $\text{H}_2$ (TPR)

A Figura 12 apresenta os perfis de redução à temperatura programada das amostras, em que foi possível observar a formação de duas regiões de redução, a primeira indicando a redução do  $\text{Ni}^{+3}$  para  $\text{Ni}^{+2}$  e a segunda região a redução de  $\text{Ni}^{+2}$  para  $\text{Ni}^0$ . Conforme ilustram as equações 11 e 12, a redução da perovskita leva à decomposição da estrutura com formação de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}^0$



A partir da deconvolução dos perfis e das áreas de cada região de redução, foi possível estimar a redutibilidade de cada amostra, conforme apresentado na Tabela 4.A. A amostra com menor porcentagem de redução foi a A5 ( $\text{LaNiO}_3$ ) com 44,03% e a com maior foi a A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3+\text{P}$ ) com 76,75%, seguida pela A6 ( $\text{LaNiO}_3+\text{P}$ ) com 66,22%. Vale ressaltar que, nas amostras preparadas com Ce (A1, A2, A3 e A4) houve a segregação de  $\text{CeO}_2$  (Tabela 2) contribuindo para a redutibilidade das mesmas, devido a redução do  $\text{Ce}^{+4}$  para  $\text{Ce}^{+3}$  desta fase, isso explique o porquê dessas amostras apresentarem um maior consumo de hidrogênio na primeira região de redução, em relação às amostras sem Ce (A5 e A6), os resultados são apresentados na Tabela 4.B. Nas amostras A5 e A6 o consumo de  $\text{H}_2$  na segunda região de redução é o dobro da primeira, conforme esperando e confirmando a redução do níquel da perovskita.

Comparando o efeito do surfactante nas amostras, observa-se que para  $\text{LaNiO}_3$  ocorreu deslocamento de ambas regiões para maiores temperaturas. Já para as amostras contendo Ce observa-se apenas influência do surfactante na segunda região, com deslocamento para menores temperaturas, sendo este efeito mais pronunciado na amostra A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ). Isso pode ser devido ao surfactante ter levado a espécies de cério mais acessíveis, que juntamente com suas propriedades redox promoveram a ativação de moléculas de  $\text{H}_2$ , favorecendo a redução em menores temperaturas (YANG et al., 2015; VEIGA et al., 2020).

Pode-se observar um aumento da redutibilidade nas amostras  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$  com adição de surfactante, enquanto que para  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$  não houve variação na redutibilidade. Relacionando estas observações com os resultados de DRX, tem-se que as amostras A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ) e A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) apresentaram indicativo de uma diminuição da cristalinidade quando preparadas com surfactante, sugerindo partículas menores, possivelmente mais dispersas e com melhores porcentagens de redução.

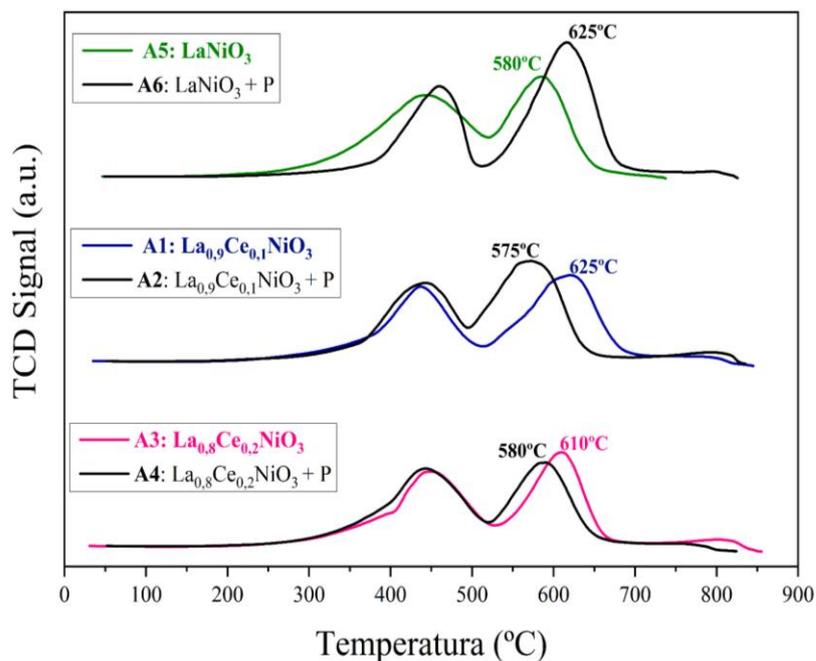
Tabela 4.A.: Porcentagem de Redução das amostras

Amostra	Nº mols $\text{H}_2$ Teórico ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	Nº mols $\text{H}_2$ Experimental ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	Porcentagem de Redução
A1: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	6,42	4,24	66,00
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	6,19	4,75	76,75
A3: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$	6,14	3,75	61,08
A4: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$	6,14	3,85	61,69
A5: $\text{LaNiO}_3$	6,04	2,66	44,03
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	6,89	4,56	66,22

Tabela 4.B.: Consumo de  $\text{H}_2$  nas regiões de redução

Amostra	Consumo de Hidrogênio ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	
	1ª Região	2ª Região
A1: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	0,19	0,22
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	0,22	0,25
A3: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$	0,20	0,19
A4: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$	0,19	0,18
A5: $\text{LaNiO}_3$	0,12	0,20
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	0,13	0,31

Figura 12: Redução à Temperatura Programada



De acordo com os resultados do TPR, a condição de redução dos catalisadores sintetizados foi determinada em 650°C por 1h.

### 5.1.6. Dessorção a temperatura programada com H<sub>2</sub> (TPD)

Pela análise de dessorção a temperatura programada com H<sub>2</sub> (TPD-H<sub>2</sub>), pode-se calcular a dispersão (%) e área metálica (m<sup>2</sup>/g de metal) dos catalisadores, apresentadas na Tabela 5.

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

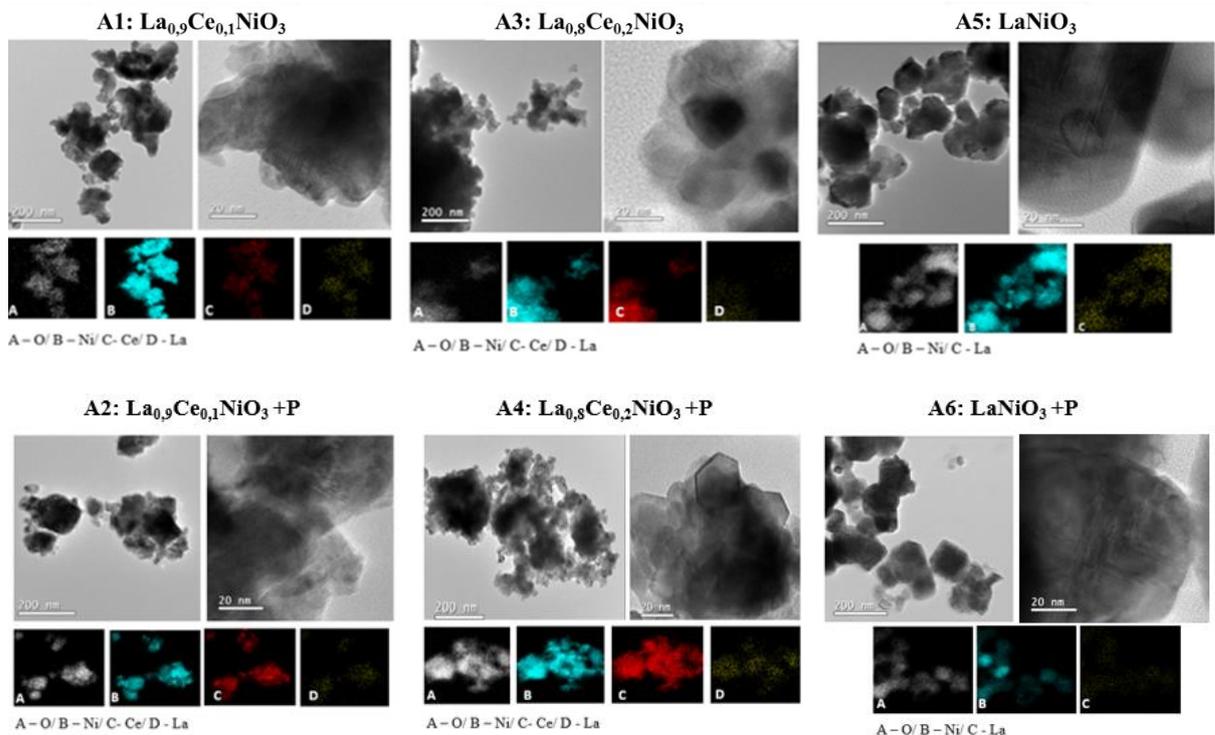
AMOSTRA	Área Metálica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> de metal)	Dispersão (%)
A1: La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub>	3,66	3,06
A2: La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub> + P	15,53	10,27
A3: La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> NiO <sub>3</sub>	7,91	7,17
A4: La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> NiO <sub>3</sub> + P	13,15	10,94
A5: LaNiO <sub>3</sub>	11,50	9,04
A6: LaNiO <sub>3</sub> + P	8,63	6,36

Nas amostras com adição de Ce (A1,A2,A3 e A4) pode-se observar que as preparadas com a adição de surfactante (A2 e A4) apresentaram uma maior área metálica e uma maior dispersão de metal comparado as suas análogas (A1 e A3). Já as amostras preparadas sem a adição de Ce, não seguiram esse comportamento. A amostra preparada sem a adição de surfactante (A5) apresentou maior área metálica e dispersão, em relação à sua análoga (A6).

### 5.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Realizou-se a caracterização adicional por microscopia eletrônica de transmissão a fim de observar os nanocristalinos de  $\text{LaNiO}_3$  nas nanopartículas observadas por MEV. A Figura 14 apresenta as microfotografias juntamente com o mapeamento elemental das amostras, mostrando que todos os elementos presentes estão distribuídos de maneira homogênea nos catalisadores preparados.

Figura 13: Microfotografias TEM das amostras calcinadas em 750°C



## 5.2. Testes Catalíticos

Os ensaios catalíticos para a reação de reforma a vapor do glicerol foram realizados a 650°C com uma razão molar de água:glicerol de 12:1, sob pressão atmosférica. O intuito foi avaliar a produtividade dos produtos gasosos, principalmente o hidrogênio, e a conversão de glicerol, ao longo de 5 h de reação. Os resultados são exibidos em forma de produtividade média (Figura 14), e conversão de glicerol e seletividade para H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (Figuras 15). Na Tabela 6 encontram-se expressos os valores de produtividade média em produtos gasosos e líquidos e a conversão de glicerol.

Dentre os produtos líquidos formados, na reação com e sem catalisador, foram identificados acetol, acroleína, acetaldeído e formaldeído (equações 13-15, respectivamente).



Tabela 6: Seletividade média de gases e líquidos e conversão de glicerol

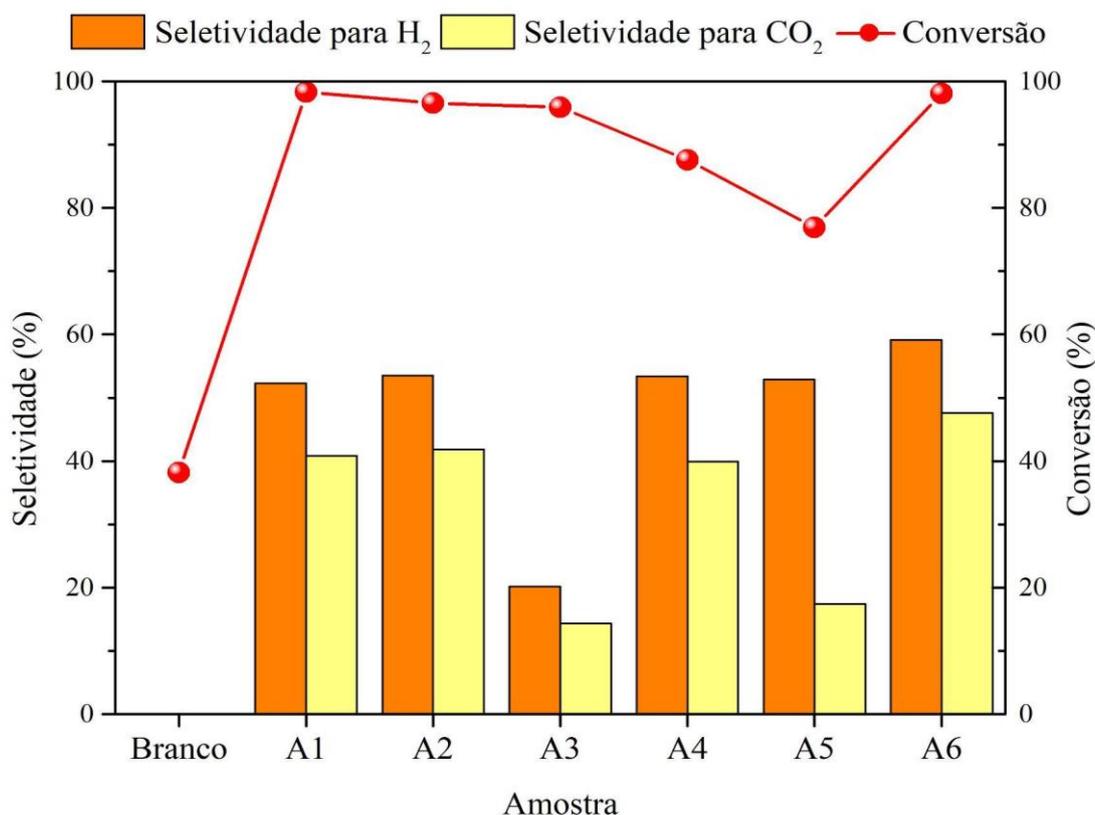
Amostra	Mol produzido/ Mol de Glicerol convertido								Conversão Glicerol (%)
	Produtos Gasosos					Produtos Líquidos			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	
Branco	0,06	0,15	0,00	0,02	0,05	0,16	0,24	0,18	38,2
A1: La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub>	3,66	0,61	1,23	0,11	0,05	0,02	0,04	0,03	98,3
A2: La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub> + P	3,74	0,60	1,26	0,08	0,07	0,01	0,03	0,06	96,6
A3: La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> NiO <sub>3</sub>	1,41	0,41	0,43	0,06	0,10	0,07	0,12	0,14	95,9
A4: La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> NiO <sub>3</sub> + P	3,74	0,50	1,20	0,04	0,09	0,03	0,05	0,04	87,6
A5: LaNiO <sub>3</sub>	3,70	0,55	1,22	0,05	0,06	0,06	0,13	0,12	76,9
A6: LaNiO <sub>3</sub> + P	4,53	0,53	1,56	0,05	0,00	0,01	0,00	0,01	98,1

Analisando os resultados obtidos para a reforma a vapor do glicerol, sem a presença de catalisador, de acordo com a Tabela 6 observa-se que houve uma conversão de 38,2% do glicerol, porém com baixa produção de H<sub>2</sub>, CO e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e sem a formação de CO<sub>2</sub>, indicando a ocorrência de reações paralelas que favoreceram a formação de produtos líquidos, como



Pela Tabela 6 e Figura 15 se pode verificar que os catalisadores A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) e A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ) também foram os que apresentaram a melhor conversão de glicerol, sendo que a diferença entre eles não chegou a 2% de conversão. O catalisador A1 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ ) também apresentou uma alta conversão de glicerol, mas em relação a seletividade para hidrogênio mostrou uma porcentagem ligeiramente menor que A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) e A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ). Apesar da alta conversão, a amostra A3 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ ) apresentou uma baixa seletividade para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ , o que pode ser explicado devido à maior produtividade em produtos líquidos (Figura 14), indicando que este catalisador não favoreceu a quebra da ligação C-C.

Figura 15: Seletividade para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  e conversão de glicerol



O catalisador A3 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ ) foi o com pior desempenho catalítico. Pela Tabela 2 observa-se que as amostras A3 e A4, contendo maior quantidade de cério, foram as que apresentaram menor porcentagem da fase  $\text{LaNiO}_3$  e uma maior porcentagem das fases  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  e  $\text{CeO}_2$ . Apesar de a amostra A3 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ ) apresentar uma maior conversão de glicerol que a amostra A4 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) (Figura 15), a amostra preparada sem adição de surfactante apresentou uma baixa seletividade para  $\text{H}_2$ , e alta produtividade em acroleína,

acetaldeído e acetol, indicando a ocorrência de reações paralelas que favoreceram a formação dos produtos líquidos conforme indica a Tabela 6 e Figura 14. A quantidade excessiva de Ce na perovskita pode favorecer a ocorrência de reações paralelas, e enfraquecer a interação entre níquel e os demais promotores da estrutura, levando à formação de grandes aglomerados de níquel que diminuiriam atividade catalítica para produtos gasosos (YANG et. al., 2015).

Além disso, uma pequena produtividade em CH<sub>4</sub> é observada para todos os catalisadores, e pode ser explicada com base nas reações inversas da metanação via CO ou CO<sub>2</sub>, em que o CO ou o CO<sub>2</sub> são consumidos para a formação de CH<sub>4</sub>. Contudo, quando em excesso de água, o equilíbrio das reações de metanação é deslocado para a esquerda, em que o CH<sub>4</sub> é consumido para produzir CO ou CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, o que explica o seu baixo rendimento. As equações 4 e 5 ilustram esses processos (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO et. al., 2008).



Conjuntamente, houve uma produtividade quase insignificante de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, que pode ter se formado a partir da reação de desoxigenação do glicerol e de outros produtos ou intermediários da reação (CATUZO et. al., 2021). Vale destacar que na reação sem catalisador e com o catalisador A3 (La<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>NiO<sub>3</sub>) a produtividade em C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> foi maior do que em CH<sub>4</sub>.

Visando investigar a estabilidade dos catalisadores que apresentaram os melhores resultados catalíticos, os catalisadores A2 (La<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>NiO<sub>3</sub> + P) e A6 (LaNiO<sub>3</sub> + P) foram submetidos a ensaios de 25 horas. A Figura 16, traz os resultados obtidos.

Pode-se verificar que para o catalisador A2 (La<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>NiO<sub>3</sub> + P) após 2,5 h de reação a produtividade de H<sub>2</sub> se manteve em uma média de 2 mols/ hora, e após 20 h de reação essa média diminuiu para 1mol/hora. Já, para o catalisador A6 (LaNiO<sub>3</sub> + P) a média de mols por hora após 2,5 h de reação foi de 5 mols/h, e essa média se manteve durante às 25 h de reação. Isso demonstra que o catalisador A6 (LaNiO<sub>3</sub> + P) apresentou uma produtividade e estabilidade maior do que o A2 (La<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>NiO<sub>3</sub> + P).

Na Tabela 7 estão apresentadas as conversões de ambos os catalisadores a cada 5 h de reação.

Figura 16: Teste de estabilidade por 25 h

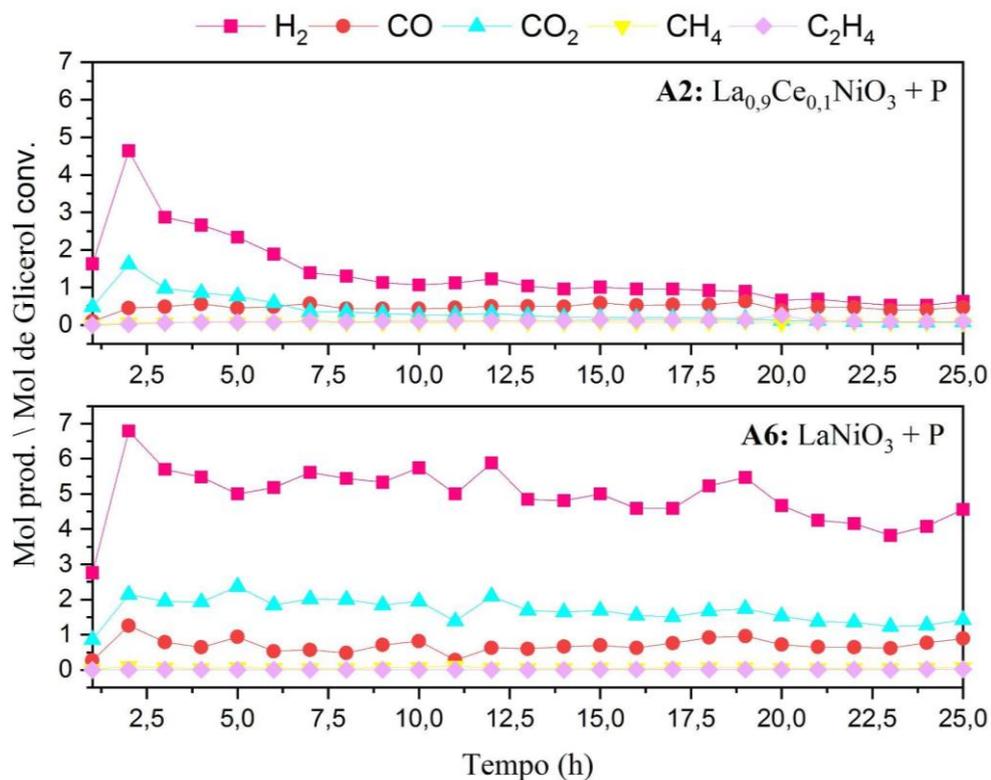


Tabela 7: Conversão de Glicerol nos catalisadores ao longo de 25 horas de reação

Amostra	Conversão de Glicerol (%)				
	5h	10h	15h	20h	25h
A2: La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub> + P	97,4	89,78	90,64	85,07	81,45
A6: LaNiO <sub>3</sub> + P	96,79	98,42	98	94,96	91,84

Pode-se verificar que o catalisador A2 (La<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>NiO<sub>3</sub> + P) apresentou uma conversão ligeiramente maior apenas nas 5 primeiras horas de reação, após isso, o catalisador A6 (LaNiO<sub>3</sub> + P) mostrou conversões sempre superiores. Vale ressaltar que a conversão máxima atingida foi para o catalisador A6 em 10 h de reação, com 98,4% de glicerol convertido. E, mesmo a conversão diminuindo gradativamente ao longo do tempo de reação para ambos os catalisadores, a produtividade média de H<sub>2</sub> para o catalisador A6 (LaNiO<sub>3</sub> + P) se manteve

estável em torno de 4 a 5 mols, enquanto para o catalisador A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) diminuiu para menos de 1 mol de  $\text{H}_2$ .

### 5.3. Caracterização das amostras após reação

#### 5.3.1. Análise Elementar

A análise elementar foi realizada com o intuito de quantificar a porcentagem de carbono formado em cada amostra, as Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados. As equações de 6 à 9 demonstram as reações de formação de carbono.

Comparando a porcentagem de carbono formado com o desempenho catalítico (Tabela 6) pode-se verificar que as amostras com maior porcentagem de carbono, A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ) e A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ), foram aquelas com melhor desempenho catalítico, respectivamente. Entretanto, de modo geral, a quantidade de carbono formado, sobre todas as amostras, foi significativamente pequena.

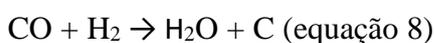


Tabela 8: Porcentagem de Carbono após 5 horas de reação

Amostra	% (m/m) de Carbono
A1: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	2,17
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	3,07
A3: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$	2,02
A4: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$	2,96
A5: $\text{LaNiO}_3$	2,80
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	7,97

Na Tabela 9 encontram-se os resultados para os catalisadores após 25 h de reação.

Tabela 9: Porcentagem de Carbono após 25 horas de reação

Amostra	% (m/m) de Carbono
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	3,96
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	33,52

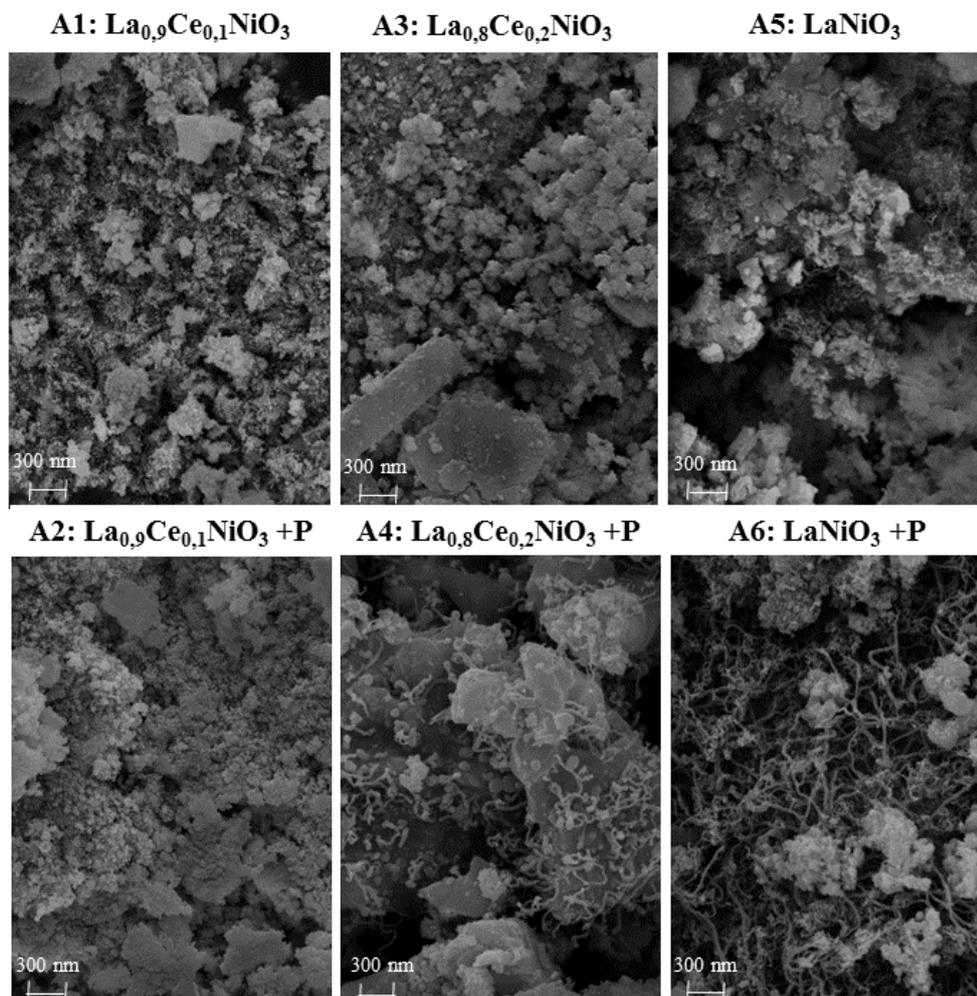
Pode-se observar que apesar do catalisador A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) não ter apresentado o melhor desempenho catalítico (Figura 16), ele mostrou uma significativa diminuição na porcentagem de carbono formado (%C = 3,96), quando comparado ao catalisador com o melhor desempenho A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ) (%C = 33,52). Indicando que a presença de Ce provavelmente favoreceu a gaseificação de espécies de C, evitando assim um acúmulo.

### 5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 17 encontram-se as fotomicrografias das amostras pós-reação, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pode-se observar que houve a formação de carbono filamentosos nas amostras A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ), A4 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) e A5 ( $\text{LaNiO}_3$ ), sendo mais evidente na amostra A6. Esses resultados estão de acordo com as porcentagens de carbono obtidas na análise elementar (Tabela 8), onde verificou-se que na amostra A6 houve a maior porcentagem de carbono formado (7,9%).

Nas demais amostras (A1, A2 e A3), não foi possível visualizar a formação de carbono nas fotomicrografias do MEV, no entanto a análise elementar indicou a formação de carbono. Essa dissonância de resultados pode ser explicada porque as fotomicrografias não representam a amostra como um todo, apenas uma região, e o carbono filamentosos pode estar presente em maior quantidade em outras posições não visualizadas pelo microscópio, ou ainda, o carbono detectado pela CHNS pode apresentar morfologia diferente (C encapsulado, por exemplo) e este pode não ser distinguido através das imagens de MEV.

Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras após 5 h de reação



### 5.3.3. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos para os catalisadores após 5 horas da reação de reforma a vapor do glicerol são exibidos na Figura 18 A e a Figura 18 B apresenta os padrões. Foi possível identificar majoritariamente, em todos os catalisadores, a presença de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (37-804). E também picos referentes a fase de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (89-4016). Além disso, encontram-se presentes no difratograma picos referentes ao  $\text{Ni}^0$  (4-850), sendo que nas amostras A3 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ ) e A4 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) a intensidade desses picos são menores indicando, possivelmente, a formação de cristallitos menores.

Também foi possível identificar em todos os catalisadores picos referente ao carbono grafite (26-1076). Contudo a intensidade do pico referente a essa fase se mostrou significativamente baixa, afirmando os resultados obtidos pela análise elementar de que a porcentagem de carbono formada em todos os catalisadores foi pequena.

O tamanho de cristalito de Ni dos catalisadores após 5h de reação foi calculado através da equação de Scherrer (equação 1) e os valores seguem expressos na Tabela 10. Os catalisadores A1 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ ) e A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ) foram os que apresentaram os maiores tamanhos de cristalitos e associados a estes resultados temos que estes foram os catalisadores com menores áreas metálicas e dispersão (Tabela 5). Já as amostras A3 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ ) e A4 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) que apresentaram as menores intensidade desse pico (Figura 18 A), pelo cálculo confirmaram ter os menores tamanhos de cristalitos.

Figura 18 A:Difração de Raio X das amostras após 5h de reação e B:Difração de Raio X dos padrões presentes

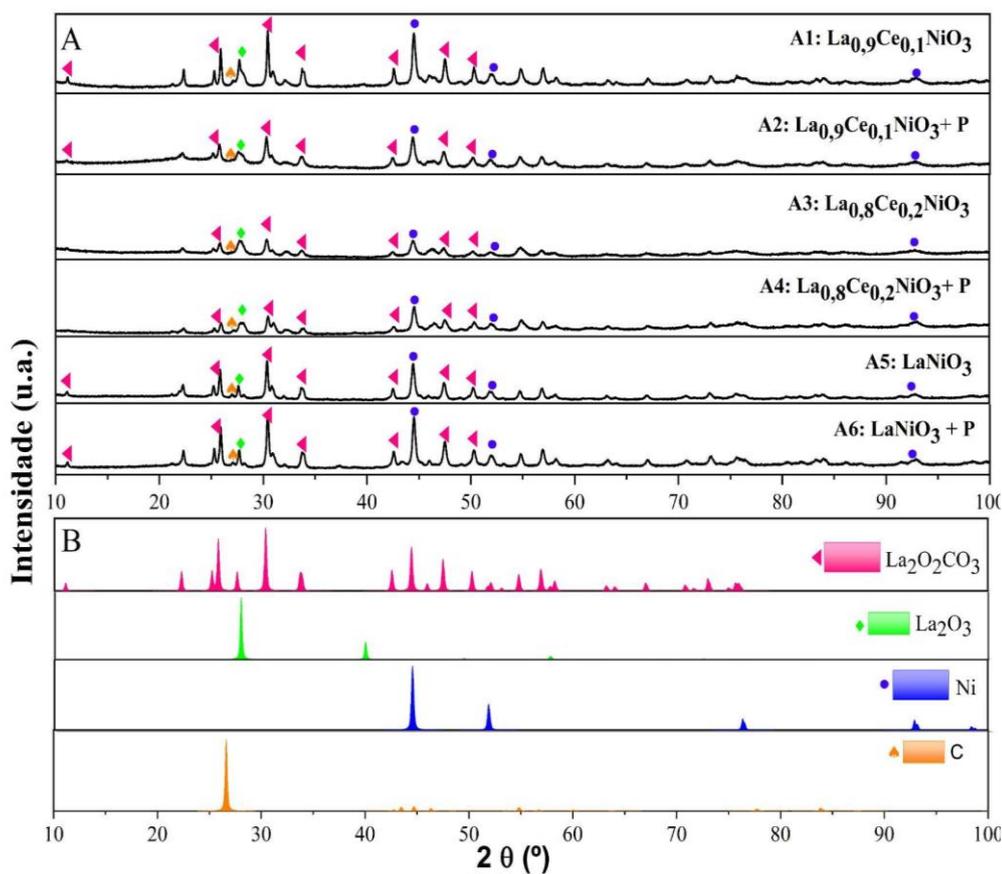


Tabela 10: Tamanho de Cristalito de Ni após 5 h de reação

Amostra	Tamanho do Cristalito de Ni (nm)
A1: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	24,79
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	22,96
A3: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$	16,61
A4: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$	21,43
A5: $\text{LaNiO}_3$	21,8
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	23,42

Os difratogramas obtidos para os catalisadores após 25 horas da reação de reforma a vapor do glicerol são exibidos na Figura 19 A e na Figura 19 B os padrões presentes. Sendo, novamente, possível identificar majoritariamente, em ambos os catalisadores, a presença de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (37-804). E também picos referentes a fase de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (89-4016).

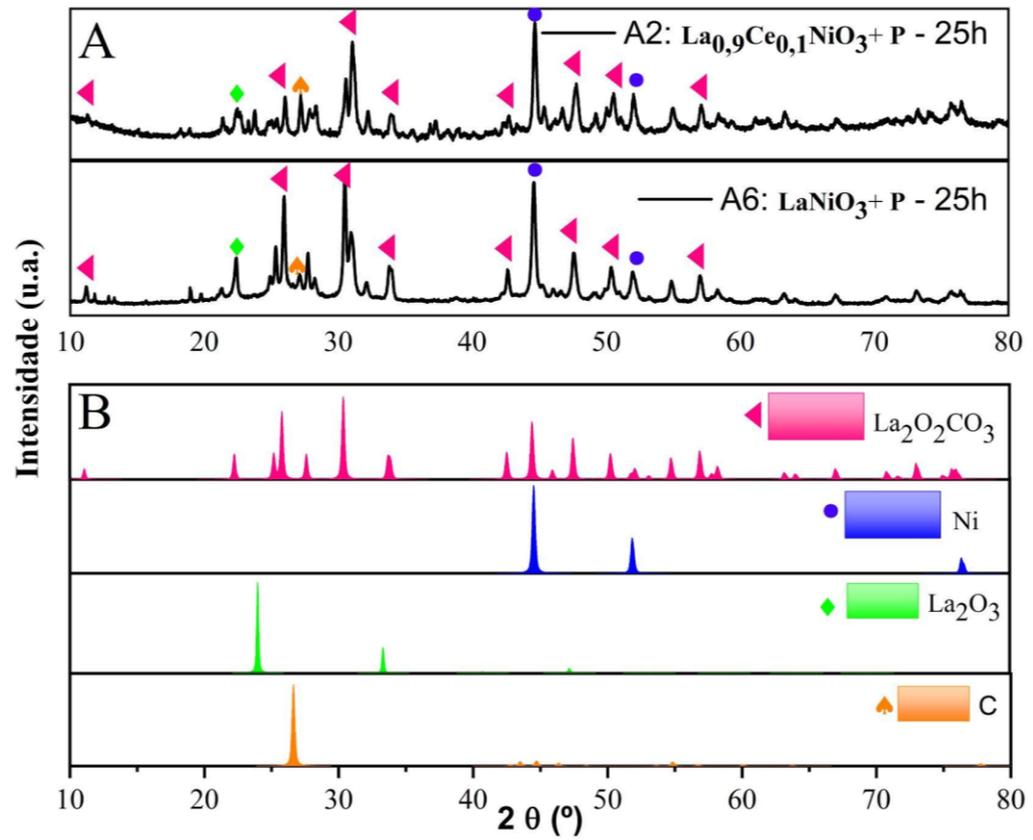
Considerando o pico referente ao carbono grafite (26-1076), pode-se observar que a amostra A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) apresenta uma intensidade maior, sendo um indicativo de cristalitos maiores e possivelmente menos dispersos. Então, mesmo essa amostra apresentando uma porcentagem de carbono significativamente menor, como indicou a análise elementar (A2:  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$  - %C = 3,96 e A6:  $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$  - %C = 33,52), o carbono formado possivelmente foi do tipo encapsulado e ocasionou perda da atividade catalítica.

O tamanho de cristalito de Ni dos catalisadores após 25h reação também foi calculado através da equação de Scherrer e os valores seguem expressos na Tabela 11. Pode-se verificar que o catalisador A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ) apresentou um tamanho de cristalito relativamente maior comparado ao A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ). Sabe-se que cristalitos maiores favorecem o crescimento de filamentos de carbono, resultados que contribuem para explicar a diferença na porcentagem de carbono formado em cada catalisador conforme verificou-se pela análise elementar (Tabela 9).

Tabela 11: Tamanho de Cristalito de Ni após 25 h de reação

Amostra	Tamanho do Cristalito de Ni (nm)
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	15,91
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	23,42

Figura 19 A: Difração de Raio X das amostras após 25h de reação e Figura B: dos padrões presentes



### 5.3.4. Espectroscopia Raman

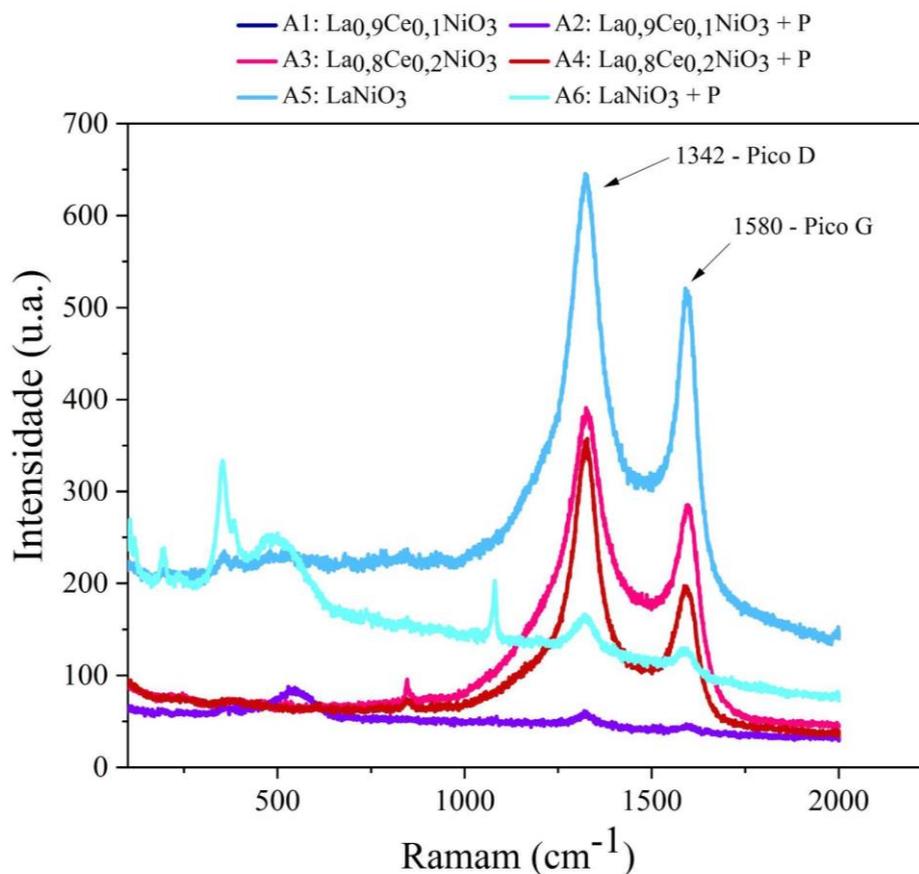
Com o intuito de explicar a natureza do coque formado na superfície dos catalisadores após a reação, a Figura 20 mostra os resultados obtidos na espectroscopia Raman. Todos os catalisadores apresentaram um pico em  $1342\text{ cm}^{-1}$  (pico D) atribuído ao carbono amorfo e um pico em  $1580\text{ cm}^{-1}$  (pico G) atribuído ao carbono grafítico (Yu et. al., 2019).

A relação da razão entre a intensidade de IG/ID pode ser considerada como um bom indicador para avaliar a grafitação da formação de coque. Quanto menor for a razão de ID/IG, maior será o teor de deposição do carbono grafítico.(YU et. al., 2019). Pela Tabela 12 observamos que a amostra A3 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ ) apresentou a menor razão (IG/ID = 0,41), seguida pelas amostras A4 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) (IG/ID = 0,47) e A5 ( $\text{LaNiO}_3$ ) (IG/ID = 0,49) indicando que nestes catalisadores a deposição de carbono na superfície durante a reação foi maior na forma de carbono grafítico. Esse resultado pode estar associado ao fato destas amostras terem apresentado um desempenho catalítico inferior às demais. Na amostra A6 ( $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ), que apresentou a melhor produtividade de  $\text{H}_2$  e a maior conversão de glicerol, a razão se mostrou bem maior (IG/ID = 0,68), indicando que neste catalisador a deposição de carbono grafítico na superfície foi a menor, pode-se então associar estes resultados o desempenho catalítico.

Tabela 12: Razão entre a intensidade IG/ID após 5 h de reação

Amostra	Razão IG/ID
A1: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	0,57
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	0,55
A3: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$	0,41
A4: $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3 + \text{P}$	0,47
A5: $\text{LaNiO}_3$	0,49
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	0,68

Figura 20: Espectroscopia Raman dos catalisadores após 5h de reação



A espectroscopia Raman também foi realizada nos catalisadores após 25 horas de reação, a Figura 21 expressa os resultados obtidos. Ambos os catalisadores, novamente, apresentaram um pico em  $1342\text{ cm}^{-1}$  (pico D) atribuído ao carbono amorfo e um pico em  $1580\text{ cm}^{-1}$  (pico G) atribuído ao carbono grafítico.

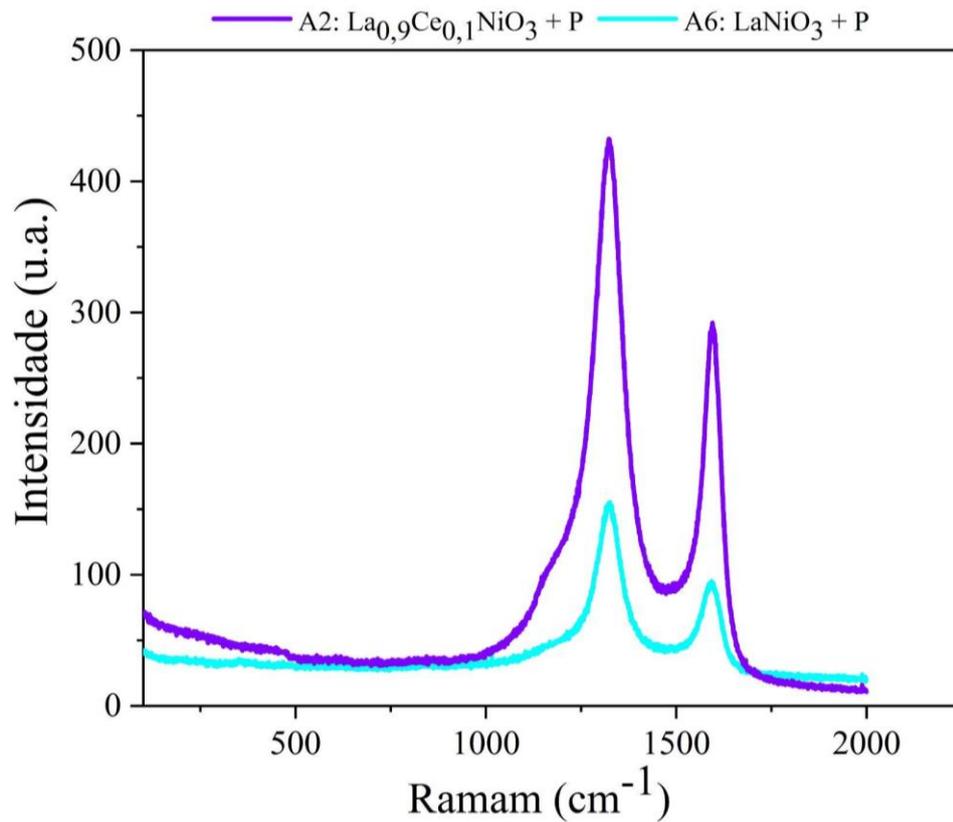
Tabela 13: Razão entre a intensidade IG/ID após 25 h de reação

Amostra	Razão IG/ID
A2: $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$	0,39
A6: $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$	0,44

Comparando a razão entre a intensidade IG/ID em ambos os catalisadores após 25 h de reação (Tabela 13), é notório que a diferença não foi significativamente grande. Com tudo, o

catalisador A2 ( $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3 + \text{P}$ ) apresentou a razão um pouco menor, sendo um indicativo de que neste catalisador a deposição de carbono na superfície durante a reação foi maior na forma de carbono grafítico, o que está de acordo com os resultados de DRX após a reação.

Figura 21: Espectroscopia Raman dos catalisadores após 25h de reação



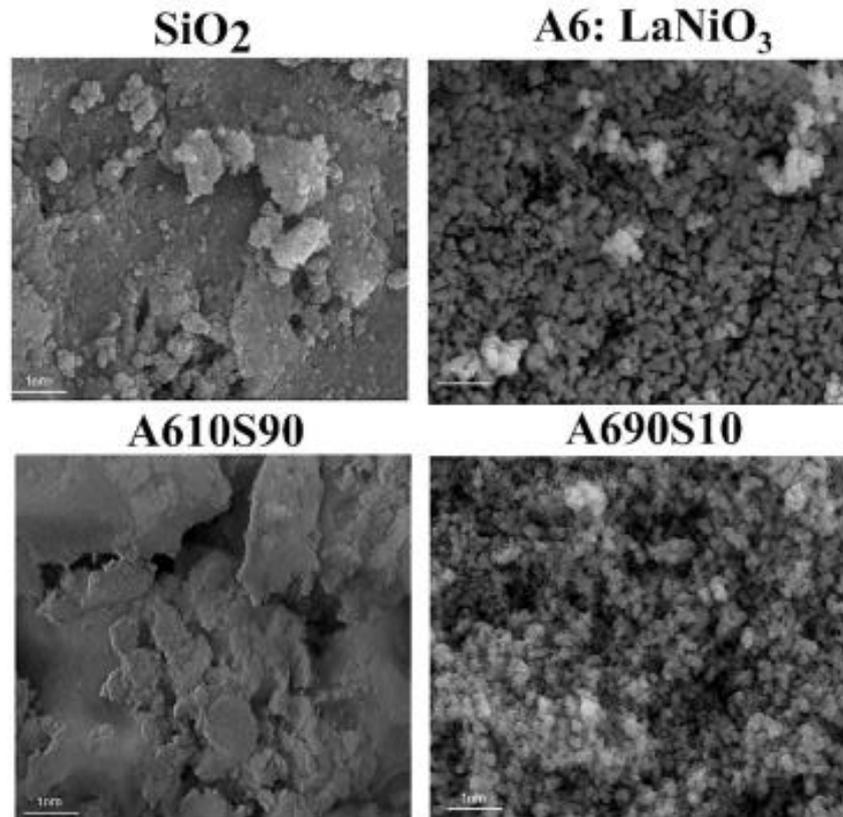
#### 5.4. Caracterização das amostras com $\text{SiO}_2$

##### 5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)

Na Figura 22 encontram-se as fotomicrografias das amostras A610S90, A690S10 preparadas com adição de  $\text{SiO}_2$ , da  $\text{SiO}_2$  pura e da perovskita pura obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Podemos observar que a amostra A610S90 mostra um aspecto muito parecido com a  $\text{SiO}_2$  pura, não apresentando uma morfologia bem definida. Nestas amostras a superfície do material apresentou um aspecto liso, sendo possível observar um material particulado apenas com altas ampliações ( $\times 15.000$ ). Já a amostra A690S10 se mostra muito parecida com a perovskita pura (A6:  $\text{LaNiO}_3 + \text{P}$ ) apresentando partículas

floculadas e quadriculadas de formato irregular. Essas semelhanças se devem às diferentes porcentagens de  $\text{SiO}_2$  e perovskita empregadas na síntese das amostras.

Figura 22: Fotomicrografias obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras preparadas com  $\text{SiO}_2$



A Tabela 14 a seguir apresenta estimativas qualitativas das porcentagens dos elementos presentes nas amostras. Por meio de cálculos foi possível confirmar que todas as amostras estavam dentro das porcentagens previstas, indicando que a síntese foi bem sucedida.

Tabela 14: Composição das amostras com SiO<sub>2</sub>

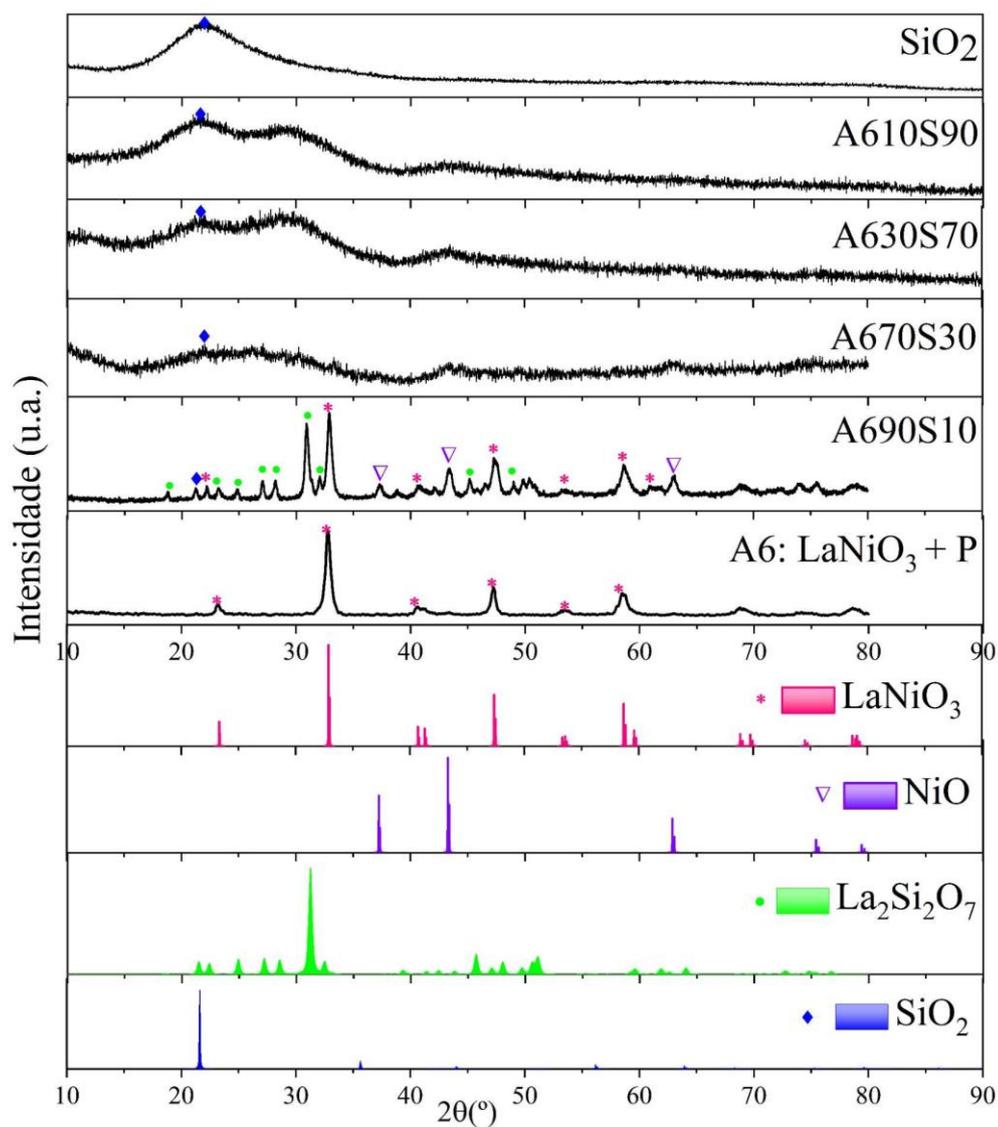
Amostra	Perovskita						Suporte				% (m/m) Perovskita/ SiO <sub>2</sub>
	La		Ni		O		Si		O <sub>2</sub>		
	% elem.	Rel. Molar	% elem.	Rel. Molar	% elem.	Rel. Molar	% elem.	Rel. Molar	% elem.	Rel. Molar	
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	58,5	1	52,4	1,6	-
A610S90	15	1	6,5	1	5,3	3,0	35,7	1	35,6	1,8	26,3
A690S10	52,2	0,9	24,5	1	17,6	2,6	4,2	1	1,8	0,7	91,6
A6: LaNiO <sub>3</sub> + P	58,4	1,1	22	1	19,6	3,3	-	-	-	-	-

#### 5.4.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 23 apresenta os difratogramas obtidos das amostras preparadas com a adição de SiO<sub>2</sub>, da SiO<sub>2</sub> pura e da perovskita pura (A6:LaNiO<sub>3</sub> + P) e os padrões utilizados para as análises. É possível observar que a partir da adição de 30% em massa de SiO<sub>2</sub>, representada pela amostra A670S30, a estrutura se torna amorfa, não sendo possível a identificação dos picos cristalográficos. E, à medida que a porcentagem de SiO<sub>2</sub> adicionada aumenta, o possível pico referente a SiO<sub>2</sub> se torna mais intenso. Estes resultados estão de acordo com as fotomicrografias obtidas por MEV (Figura 22.), onde foi possível verificar que com a adição de uma elevada porcentagem de SiO<sub>2</sub> (90%), a amostra se mostrou amorfa, não sendo possível visualizar uma morfologia bem definida para a mesma. Esses resultados indicam que a adição de SiO<sub>2</sub> na síntese dos catalisadores pode ter influenciado na formação da perovskita.

Para a amostra A690S10, preparada com 90% em massa de perovskita e 10% de SiO<sub>2</sub>, foi possível identificar os picos referentes a perovskita LaNiO<sub>3</sub> (34-1028), ao NiO (47-1049), e a La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (48-52), indicando a formação de uma solução sólida entre o lantânio e o silício.

Figura 23: Difração de Raio X das amostras com SiO<sub>2</sub> e dos padrões presentes



#### 5.4.3. Fisissorção de Nitrogênio

Na Figura 24, encontram-se as isotermas de adsorção e dessorção e a distribuição de tamanho de poros da SiO<sub>2</sub>, da perovskita pura (A6: LaNiO<sub>3</sub>+P) e das amostras A610S90, A630S70 e A690S10. E na Figura 25 em maior ampliação estão as isotermas de adsorção e dessorção e a distribuição de tamanho de poros da perovskita pura (A6: LaNiO<sub>3</sub> +P) e da amostra A690S10. Na Tabela 15 estão apresentadas as propriedades texturais dos catalisadores.

Figura 24: Isotermas de adsorção pelo método BET e Distribuição de poros das amostras com SiO<sub>2</sub>

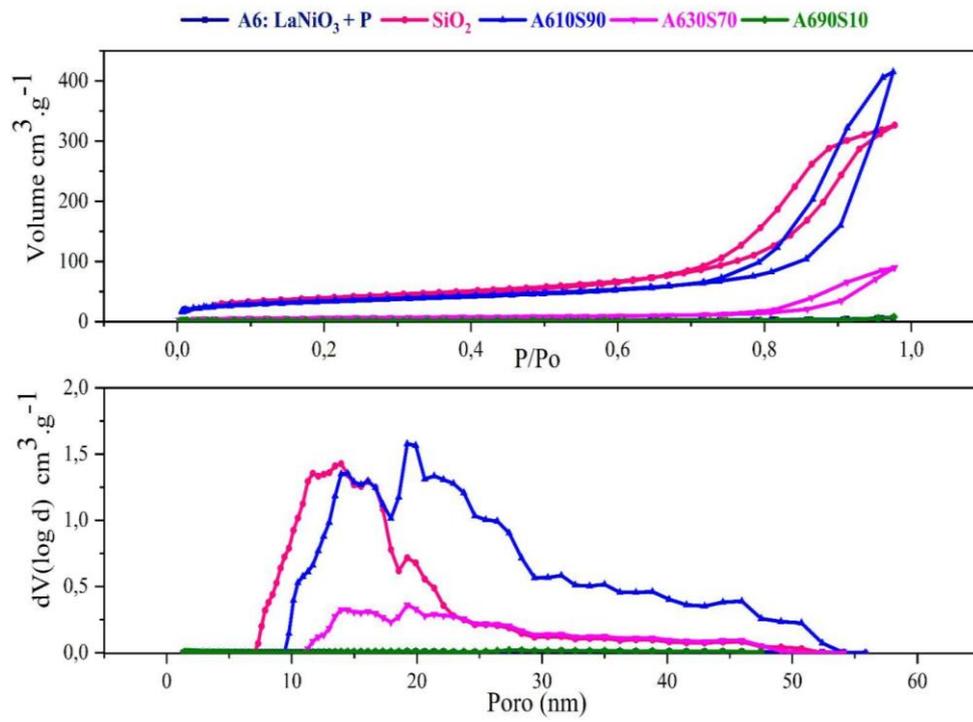


Figura 25: Isotermas de adsorção pelo método BET e Distribuição de poros das amostras A6 e A690S10

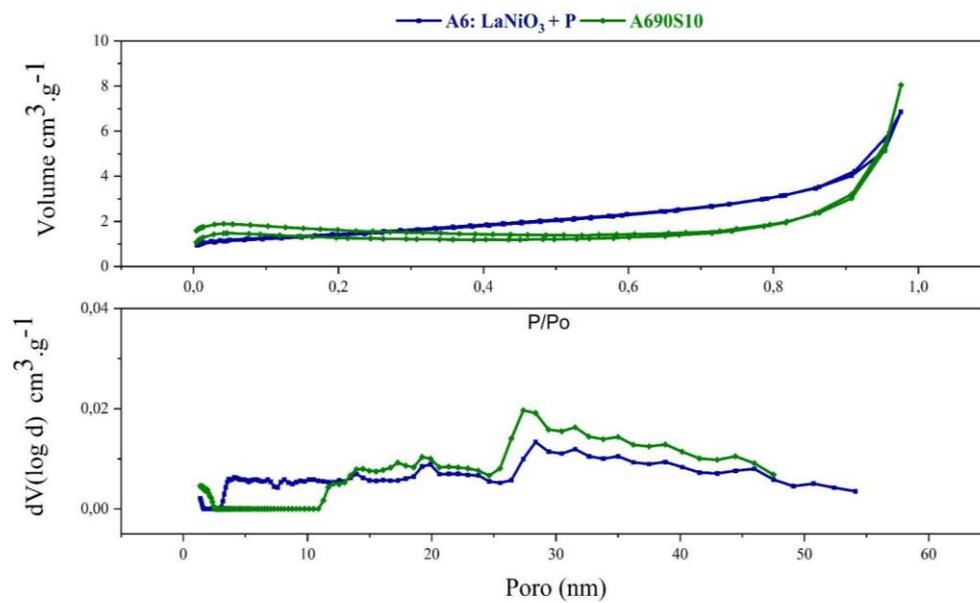


Tabela 15: Propriedades Texturais dos catalisadores com SiO<sub>2</sub>

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de Poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de Poro (nm)
SiO <sub>2</sub>	143,5	0,48	2,3
A610S90	122,4	0,60	1,4
A630S70	23,1	0,13	1,3
A690S10	8,1	0,01	1,4
A6: LaNiO <sub>3</sub> +P	5,0	0,01	1,4

A partir dos resultados pode-se observar que a área superficial das amostras apresentaram grandes diferenças, sendo evidente que a medida que aumentou-se a porcentagem de perovskita adicionada ocorreu uma diminuição na área. Isto ocorre devido à característica das perovskitas que apresentam baixos valores de áreas (abaixo de 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e à medida em que sua concentração na sílica aumenta, ocorre uma redução no valor da área superficial (ESCALONA et al., 2014).

Considerando as seis classificações existentes para as isotermas de adsorção, segundo a IUPAC, a SiO<sub>2</sub> e as amostras A610S90 e A630S70 apresentaram isotermas do tipo IV, que são características de materiais mesoporosos. A amostras A610S90 apresentou um aumento no grau de adsorção de N<sub>2</sub> na faixa P/P0 de 0,7-0,9 com uma característica histerese do tipo H1. Nesta amostra a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida foi maior do que no suporte (SiO<sub>2</sub>) (WANG. et. al., 2013).

As amostras A6 e A690S10 apresentam, segundo a IUPAC, isotermas do tipo II, típicas de materiais não porosos ou macroporosos. Por meio da distribuição de poros, é evidente que estas amostras, diferente das demais, não apresentam um tipo de poro definido (Figura 25), novamente sugerindo que os “poros” preenchidos por N<sub>2</sub> durante a análise, podem se tratar apenas de espaços vazios entre as partículas.

#### 5.4.4. Redução à Temperatura Programada com H<sub>2</sub> (TPR)

A Figura 26 apresenta os perfis de redução à temperatura programada das amostras preparadas com a adição de SiO<sub>2</sub>, da SiO<sub>2</sub> pura e da perovskita pura. É possível observar que a SiO<sub>2</sub> pura não sofre redução. A amostra A690S10 foi a única que apresentou um perfil semelhante ao da perovskita com duas regiões de redução, a primeira indicando a redução do

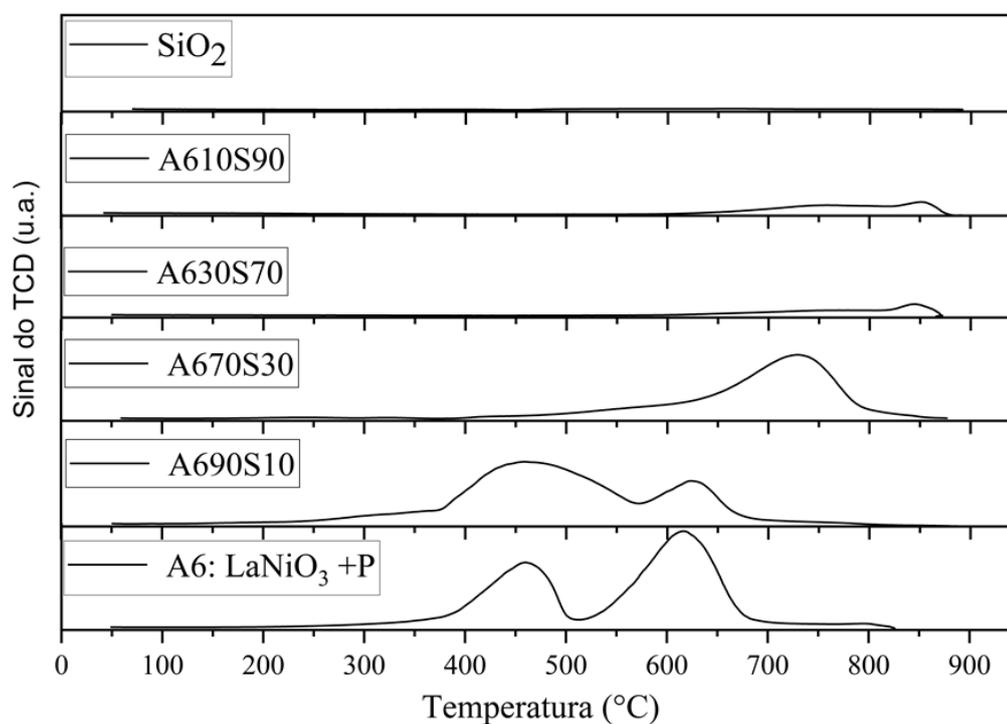
$\text{Ni}^{+3}$  para  $\text{Ni}^{+2}$  e a segunda região a redução de  $\text{Ni}^{+2}$  para  $\text{Ni}^0$ . Além disso, conforme sugeriram as análises de DRX (Figura 23) há a presença de NiO segregado que também sofre redução.

Na amostra A670S30 observamos a formação de apenas um pico de redução. E nas amostras A630S70 e A610S90, que são as com maior porcentagem de  $\text{SiO}_2$ , 70% e 90% de  $\text{SiO}_2$  respectivamente, observamos a formação de um pequeno pico em maiores temperaturas. Em comparação com  $\text{LaNiO}_3$  pura os picos de redução das amostras A630S70 e A610S90 foram notavelmente deslocados em direção a temperaturas mais altas de redução ( $850^\circ\text{C}$ ), indicando a ocorrência de uma forte interação entre o Ni presente na perovskita e o suporte. Essa mudança nos perfis de TPR podem ser explicadas de maneira plausível por uma diminuição do tamanho de partícula do material. (WANG et. al., 2013).

Considerando a redutibilidade, obtidas a partir da deconvolução e das áreas dos picos de redução de cada amostra, apresentada na Tabela 16, observa-se que quanto maior a porcentagem de perovskita maior foi a porcentagem de redutibilidade das amostras. Pela Tabela 16 confirmamos que a  $\text{SiO}_2$  pura não sofre redução. Vale destacar que nenhuma amostra preparada com adição de sílica apresentou porcentagem de redução maior do que a perovskita pura.

Tabela 16: Porcentagem de Redução das amostras com  $\text{SiO}_2$

<b>Amostra</b>	<b>Nº mols <math>\text{H}_2</math> Teórico (mmol.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nº mols <math>\text{H}_2</math> Experimental (mmol.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Porcentagem de Redução</b>
A610S90	0,61	0,12	19,49
A630S70	1,83	0,07	3,80
A670S30	4,28	1,10	25,80
A690S10	5,50	3,35	60,96
A6: $\text{LaNiO}_3$ +P	6,11	3,94	64,50

Figura 26: Redução à Temperatura Programada das amostras com SiO<sub>2</sub>

#### 5.4.5. Dessorção a temperatura programada com H<sub>2</sub> (TPD)

Pela análise de dessorção a temperatura programada com H<sub>2</sub> (TPD-H<sub>2</sub>), pode-se calcular a dispersão (%) e a área metálica (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de metal) dos catalisadores preparados com adição de SiO<sub>2</sub>, todos os resultados seguem apresentados na Tabela 17. Também estão expressas as porcentagens de redução de cada amostra na temperatura de 650° C, que é a temperatura de ativação das amostras.

Tabela 17: Dados obtidos a partir dos perfis de dessorção dos catalisadores com SiO<sub>2</sub>

Amostra	% Redução (650°)	Área Metálica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> de metal)	Dispersão (%)
A610S90	1,95	1,60	39,02
A630S70	1,14	0,25	10,22
A670S30	18,08	2,14	5,63
A690S10	54,92	5,87	5,09
A6: LaNiO <sub>3</sub> + P	64,57	8,63	6,36

Pode-se observar que a medida que a porcentagem de perovskita diminuiu, também houve diminuição na porcentagem de redução e na área metálica das amostras, com exceção da amostras A630S70 que apresentou uma área metálica menor do que a amostra A610S90, resultado que pode ser explicado pela menor porcentagem de redução dessa amostra (A630S70) em 650°C.

Considerando apenas os valores de dispersão, observa-se que as amostras com 10 e 30% de sílica (A690S10 e A670S30) não apresentaram grandes diferenças entre si e nem em relação a perovskita pura (A6). Porém, observando os valores de área metálica, ou seja, de sítios metálicos disponíveis na superfície, tem-se a seguinte ordem: A6>A690>A670. A amostra com 90% de sílica (A610S90) apresentou um aumento considerável na dispersão, sugerindo que nesta amostra tem-se uma melhor disponibilidade dos sítios ativos para a reação.

### 5.5. Testes Catalíticos das amostras com SiO<sub>2</sub>

Os ensaios catalíticos para a reação de reforma a vapor do glicerol com os catalisadores preparados com a adição de SiO<sub>2</sub> foram realizados a 650°C com uma razão molar de água:glicerol de 12:1, sob pressão atmosférica. O intuito, novamente, foi avaliar a produtividade dos produtos gasosos, principalmente o hidrogênio, e a conversão de glicerol, ao longo de 5 h de reação. Os resultados são exibidos em forma de produtividade média em produtos gasosos e líquidos (Figura 27), a conversão de glicerol e o TOF (Tabela 18).

Tabela 18: Seletividade média de gases e líquidos e conversão de glicerol nas amostras com SiO<sub>2</sub>

Amostra	Mol produzido/ Mol de Glicerol convertido								% Conversão Glicerol	TOF (molmolNi <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
	Produtos Gasosos					Produtos Líquidos				
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		
SiO <sub>2</sub>	0,26	0,74	0,01	0,10	0,32	0,15	0,22	0,03	85,62	-
A610S90	3,39	0,96	0,95	0,20	0,10	0,01	0,01	0,03	95,50	1487,59
A630S70 - 850	0,43	0,35	0,03	0,05	0,07	0,11	0,21	0,15	76,69	-
A630S70 - 650	1,54	0,80	0,31	0,10	0,10	0,09	0,20	0,11	93,16	5718,58
A670S30	2,98	0,81	0,90	0,14	0,12	0,03	0,08	0,06	79,12	769,16
A690S10	2,82	0,81	0,77	0,10	0,09	0,01	0,00	0,03	83,13	270,05
A6: LaNiO <sub>3</sub> + P	4,53	0,53	1,56	0,05	0,00	0,01	0,00	0,01	98,69	216,56

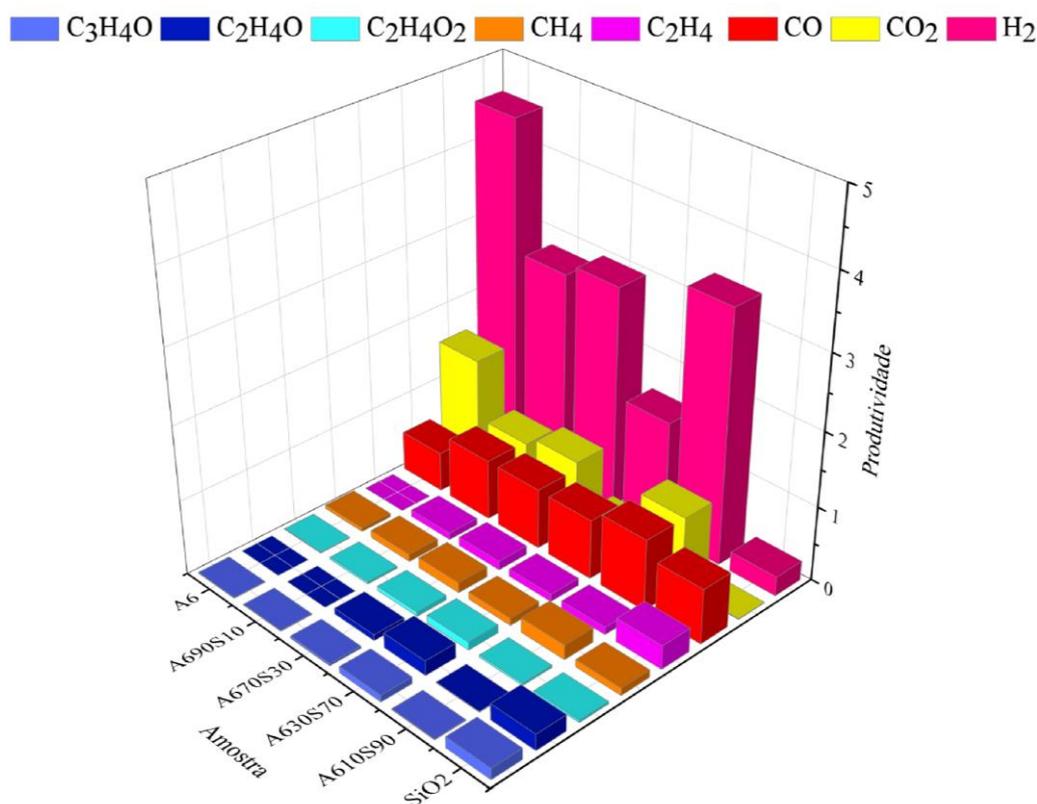
Inicialmente a reação foi realizada para o catalisador A630S70 sob duas temperaturas de redução: 650°C e 850°C, conforme sugeriu a análise de TPR (Temperatura Programada de Redução). Pela Tabela 18 se verifica que a amostra reduzida à 850°C (A630S70 - 850) apresentou uma menor conversão de Glicerol e baixa produtividade de H<sub>2</sub> quando comparada à amostra reduzida em 650°C (A630S70 - 650). A utilização de uma elevada temperatura de redução pode ter provocado a sinterização da fase metálica e isso pode explicar seu baixo desempenho catalítico (VILLACAMPA et. al., 2003). A partir desses resultados e seguindo as mesmas condições de reação das amostras que foram preparadas sem a adição de SiO<sub>2</sub>, os demais catalisadores foram reduzidos em 650°C nos testes catalíticos.

Analisando os resultados obtidos para a reforma a vapor do glicerol, apenas na presença de SiO<sub>2</sub>, de acordo com a Tabela 18, observa-se que houve uma conversão de 85,6% do glicerol, porém com baixa produção de H<sub>2</sub>. Isso indica a ocorrência de reações paralelas que favoreceram a formação de CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e produtos líquidos, identificados e quantificados, como acetaldeído, acroleína e acetol.

Na Figura 27, estão os resultados obtidos para a reforma a vapor do glicerol com os catalisadores contendo SiO<sub>2</sub>, com a SiO<sub>2</sub> pura e com a perovskita pura (A6: LaNiO<sub>3</sub> + P). Considerando o número de mols de hidrogênio produzido por número de mols de glicerol convertido (produtividade), observa-se que nenhum catalisador preparado com a adição de SiO<sub>2</sub> superou a perovskita pura (A6: LaNiO<sub>3</sub> + P). Dentre os catalisadores preparados com a adição de SiO<sub>2</sub> o A610S90 (10% de perovskita e 90% de SiO<sub>2</sub>) foi o que apresentou a maior produtividade de H<sub>2</sub>, este catalisador também foi o que apresentou a maior conversão de glicerol (95,5%).

Foram calculados os valores de TOF, a fim de avaliar o efeito da dispersão dos sítios de níquel metálicos na conversão do glicerol em produtos gasosos (Tabela 18), uma vez que o TOF nos indica a frequência com a qual as moléculas reagem nos sítios ativos. Pelos valores do TOF pode-se verificar que a amostra A610S90 (TOF (h<sup>-1</sup>) = 1488) apresentou frequência superior à A6 (TOF (h<sup>-1</sup>) = 217), o que ser explicado pela alta dispersão dos sítios de Ni<sup>0</sup> apresentada por esta amostra, que provavelmente ocorre devido à alta área superficial específica deste material conferida pela deposição da perovskita na SiO<sub>2</sub>. A amostra A630S70 (TOF (h<sup>-1</sup>) = 5718) apresenta um alto valor de TOF devido ao baixo valor de área metálica (sítios disponíveis). Além disso, esta amostra favoreceu a formação de produtos líquidos, com valores próximos aos da SiO<sub>2</sub> pura, o que não é desejado.

Figura 27: Seletividade média em produtos gasosos e líquidos na Reforma a vapor do Glicerol com catalisadores de SiO<sub>2</sub>



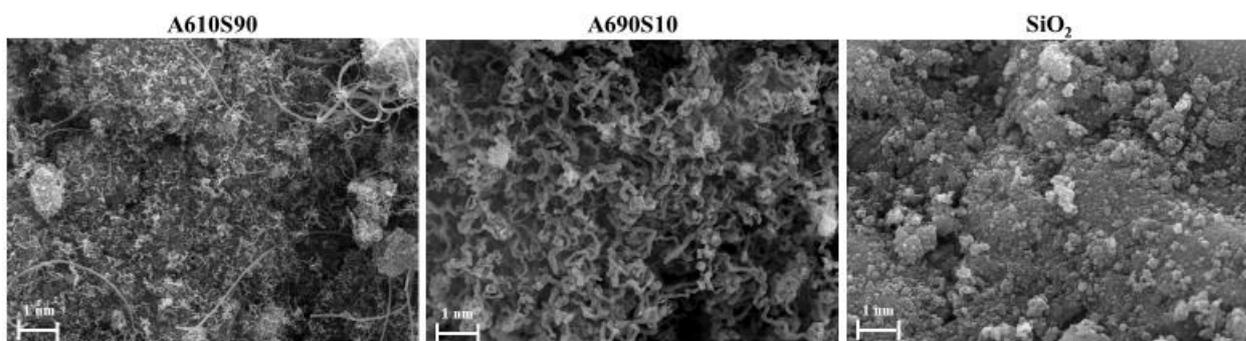
Os resultados catalíticos indicam os catalisadores A6 (LaNiO<sub>3</sub> + P) e A610S90 como as amostras mais promissoras para a produção de H<sub>2</sub> via reforma a vapor do glicerol, sendo a A6 (LaNiO<sub>3</sub> + P) a mais produtiva. Pelos resultados é possível observar que com a diminuição na quantidade de perovskita na SiO<sub>2</sub> ocorre um aumento na produtividade em CH<sub>4</sub>, sendo a amostra A610S90 a que apresentou maior formação de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, o que pode explicar a menor produtividade em H<sub>2</sub> desta amostra quando comparada com a amostra A6, tendo em vista as conversões semelhantes e maior valor de TOF desta amostra. Considerando a produtividade em líquidos, A610S90 e A6 apresentaram valores similares.

## 5.6. Caracterização das amostras com SiO<sub>2</sub> após reação

### 5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 28 mostra as fotomicrografias das amostras A610S90 (10% de perovskita e 90% de SiO<sub>2</sub>), A690S10 (90% de perovskita e 10% de SiO<sub>2</sub>) e da SiO<sub>2</sub> pura, após reação, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Podemos verificar que houve a formação de carbono em ambos os catalisadores, no entanto, na SiO<sub>2</sub> pura não se fez possível a visualização da formação de carbono pelas fotomicrografias.

Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras preparadas com SiO<sub>2</sub> após 5h de reação



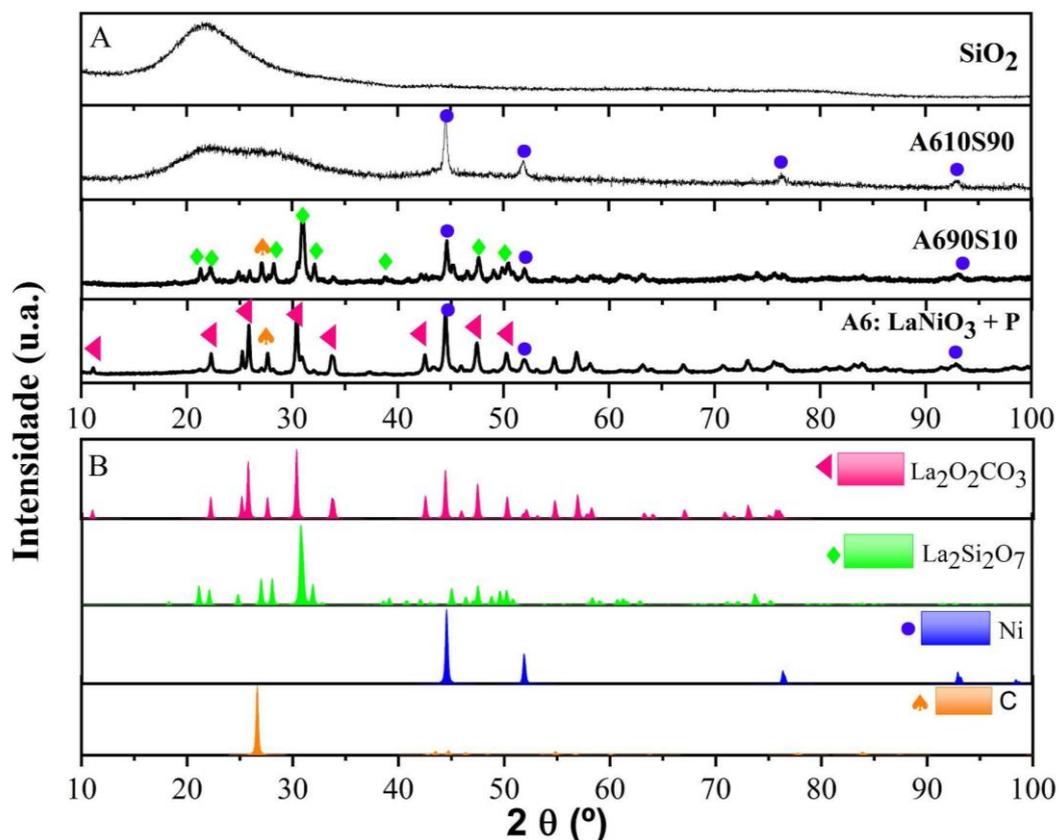
### 5.6.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 29 A apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores A610S90, A690S10, a SiO<sub>2</sub> e a perovskita pura após 5 horas da reação de reforma a vapor do glicerol, e a Figura 29 B apresenta os padrões das possíveis fases presentes.

Pode-se observar que a SiO<sub>2</sub> não apresentou alteração no difratograma quando comparado ao realizado antes da reação (Figura 23). Já a amostra A610S90 que antes havia se mostrado amorfa, sem ser possível a identificação dos picos cristalográficos, agora apresentou picos referentes a fase de Ni<sup>0</sup> (4-850), indicando a presença do sítio ativo da reação de reforma a vapor do glicerol. Nesta amostra não foi possível identificar o pico referente ao carbono grafite, porém as fotomicrografias obtidas por MEV (Figura 28) indicaram a presença, em baixa quantidade, de filamentos de carbono. Na amostra A690S10 além dos picos referentes a fase de Ni<sup>0</sup> (4-850), foram identificados picos referente ao carbono grafite (26-1076) e à La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (48-

52), o que corrobora com os resultados obtidos por MEV, onde foi possível observar uma quantidade considerável de filamentos de carbono recobrendo toda a superfície.

Figura 29 A: Difração de Raio X das amostras com SiO<sub>2</sub> após 5h de reação e e Figura B: Difração de Raio X dos padrões presentes



### 5.6.3. Análise Elementar

A fim de quantificar a porcentagem de carbono formado, realizou-se a análise elementar das amostras que apresentaram melhores resultados A6 (LaNiO<sub>3</sub> + P) e A610S90 e da SiO<sub>2</sub> pura, para comparação. Os resultados estão apresentados na Tabela 19.

Pode-se observar que a SiO<sub>2</sub> pura apresentou a maior porcentagem de carbono, mesmo não sendo possível a visualização por MEV (Figura 28) e nem pela análise de DRX (Figura 29), isso ocorre porque as fotomicrografias não representam a amostra como um todo, apenas uma região, e o coque pode estar presente em maior quantidade na forma de C amorfo. Apesar da SiO<sub>2</sub> pura não ter favorecido a formação de produtos gasosos como H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, houve uma

formação considerável de CO, eteno e de produtos líquidos (Tabela 18), que possivelmente contribuíram para o acúmulo de carbono.

Em relação a perovskita pura, as amostras com SiO<sub>2</sub> não apresentaram melhores resultados catalíticos considerando a produção de H<sub>2</sub> e a conversão de glicerol, contudo observou-se um efeito bastante positivo no acúmulo de carbono, o que pode ser devido à formação de menores tamanhos de cristalitos da fase óxida, que levaram à uma melhor dispersão da fase ativa no suporte de alta área específica e que inibem o acúmulo de carbono (MARINHO et al.,2016).

Tabela 19: Porcentagem de Carbono nas amostras com SiO<sub>2</sub> após 5 horas de reação

Amostra	% (m/m) de Carbono
A6: LaNiO <sub>3</sub> +P	7,97
A610S90	4,73
SiO <sub>2</sub>	8,81

## 6. Conclusão

Catalisadores do tipo perovskita com composição  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  ( $x=0,1$  e  $0,2$ ) foram preparados com e sem a adição do surfactante pluronic-F127, caracterizados por várias técnicas e avaliados na reforma a vapor do glicerol. O catalisador mais promissor (A6: $\text{LaNiO}_3$ +P) foi sintetizado com a adição de diferentes porcentagens mássicas de  $\text{SiO}_2$  a fim de se estudar o efeito da dispersão da perovskita em um material com maior área superficial. Diante dos resultados apresentados neste trabalho conclui-se que:

- Os resultados de difração de raios X mostraram que houve alteração nas fases cristalinas formadas em função da quantidade Ce adicionada, e que as amostras com surfactante apresentaram tamanhos de cristalitos menores.
- As análises de DRX e TPR confirmaram que as amostras com melhor desempenho catalítico foram as que apresentaram maior porcentagem da fase  $\text{LaNiO}_3$ , menores tamanhos de cristalitos de NiO segregados e maiores porcentagens de redução.
- Verificou-se que a adição de surfactante influenciou na redução dos tamanhos de cristalitos de  $\text{LaNiO}_3$  e NiO, com exceção da amostra A4 ( $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$  +P).
- Concluiu-se que a adição do surfactante e de pequena quantidade de Ce na perovskita teve efeito positivo na reforma a vapor do glicerol para produção de hidrogênio.
- A amostra A6 ( $\text{LaNiO}_3$ +P) foi a que apresentou melhor desempenho catalítico, tanto em rendimento e seletividade de  $\text{H}_2$  quanto em conversão de glicerol.
- Estudando o efeito da adição de diferentes porcentagens mássicas de  $\text{SiO}_2$ , verificou-se que apesar das amostras não terem apresentado melhores resultados catalíticos em termos de produção de  $\text{H}_2$  e conversão de glicerol, obteve-se uma melhor eficiência dos sítios ativos (TOF) e uma considerável diminuição no acúmulo de carbono com a dispersão da perovskita na  $\text{SiO}_2$ .
- Dentre as amostras preparada com adição de sílica, A610S90 se mostrou a mais promissora, o que pode estar relacionado à elevada área superficial específica desta amostra ( $122,4\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) que proporcionou uma maior dispersão dos sítios ativos, tornando-os mais disponíveis para acesso dos reagentes.

## 7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Partindo dos resultados obtidos neste trabalho, propõem-se os seguintes trabalhos futuros:

1. Um estudo visando a investigação das condições de reação (temperatura e razão de alimentação de água e glicerol) a fim de identificar a condição ótima para produção de hidrogênio.
2. Investigar novas metodologias de preparação dos catalisadores suportados, a fim de garantir e confirmar a formação da perovskita sobre a  $\text{SiO}_2$ , alcançando melhores resultados catalíticos.

## 8. Referências Bibliográficas

- AMAN, D.; RADWAN, D.; EBAID, M.; MIKHAIL, S.; VAN STEEN, E. Comparing nickel and cobalt perovskites for steam reforming of glycerol. **Molecular Catalysis**, Amsterdam. v. 452, p. 60–67, 2018
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, Oxford. v. 33, n. 5, p. 1097-1100, 2008.
- BECK, J. S.; VARTUL, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T.; OLSEN, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, Amsterdam. v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: UFSCar, 1987. 226p.
- CATUZO, G. L.; POSSATO, L. G.; SAD, M. E.; PRADÓ, C.; MARTINS, L. Progress of the catalytic deactivation of H-ZSM-5 zeolite in glycerol dehydration. **ChemCatChem**, Weinheim. v. 13, n. 20, p. 4419–4430, 19 out. 2021.
- CHARISIOU, N.D.; PAPAGERIDIS, K.N.; SIAKAVELAS, G.; SEBASTIAN, V.; HINDER, S.J.; BAKER, M.A.; POLYCHRONOPOULOU, K.; GOULA, M.A. The influence of SiO<sub>2</sub> doping on the Ni/ZrO<sub>2</sub> supported catalyst for hydrogen production through the glycerol steam reforming reaction. **Catalysis Today**, Amsterdam. v. 1, 206-219, 2019.
- CHEN, L. F.; WANG, J. A.; NOREÑA, L. E.; AGUILAR, J.; NAVARRETE, J.; SALAS, O. Synthesis and physicochemical properties of Zr–MCM-41 mesoporous molecular sieves and Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Zr–MCM-41 catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego. v. 180. p.2958–72. 2007.
- COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne. v. 98, p. 61-68, 2004.
- EL DOUKKALI, M.; IRIONDO, A.; GANDARIAS, I. Enhanced catalytic upgrading of glycerol into high value-added H<sub>2</sub> and propanediols: recent developments and future perspectives. **Molecular Catalysis**, Amsterdam. v. 490. July, 2020.
- ELSEVIER. Science Direct: Plataforma de busca Science Direct. [S.l.], [20--].Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/>. Acesso em: 01 dez. 2022.
- FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, Amsterdam. v. 75, p. 145-155, 2002.
- FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, Amsterdam. v. 145, p. 659-666, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989. p. 352.

CARVALHO, F. L. S.; ASENCIOS, Y. J. O.; REGO, A. M. B.; ASSAF, E. M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  catalysts synthesized by one-step polymerization method. **Applied Catalysis**, Amsterdam. v. 483, p. 52–62. 2014.

GONZÁLEZ-VARELA, D.; ARAIZA, D.G.; DÍAZ, G.; PFEIFFER, H.  $\text{LaNiO}_3$  perovskite synthesis through the edta–citrate complexing method and its application to co oxidation. **Catalysis Today**, Amsterdam. v.12 p.57, 2022.

KAUR. J. ; SARMA. A.K.; JHA. M. K.; GERA. P. Valorisation of crude glycerol to valueadded products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. **Biotechnology Reports**, New York, v. 27, September 2020.

KING, G.; WOODWARD, P. M. Cation ordering in perovskites. **Journal of Materials Chemistry A**, Englands. v. 20. p. 578, 2010.

LIU, F.; QU, YUE, Y.; LIU, G.; LIU, Y. Nano bimetallic alloy of Ni–Co obtained from  $\text{LaCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$  and its catalytic performance for steam reforming of ethanol. **RSC Advances**, England, v. 5, n. 22, p. 16837–16846, 2015.

MACEDO, M.S.; KRALEVA, E.; EHRICH, H.; SORIA, M.A.; MADEIRA, L.M. Hydrogen production from glycerol steam reforming over Co-based catalysts supported on  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlZnO}_x$  and  $\text{AlLaO}_x$ . **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 47, p. 33239-33258, 2022

MAGALHÃES, L. Biocombustíveis: o que são, vantagens e desvantagens. **Toda Matéria: conteúdos escolares** [s.l.] , 2021. Disponível em: <https://www.todamateria.com.br/biocombustiveis/#:~:text=Biocombust%C3%ADvel>. Acesso em: 13 dez. 2021.

MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores  $\text{Cu/Ni/g-Al}_2\text{O}_3$ . **Química Nova**, São Paulo. v. 30, n. 2, p. 339-345, 2007.

MARINHO, A. L. A.; RABELO NETO, R. C. ; NORONHA, F. B., MATTOS, L. V. Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts obtained from  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$  perovskite-type oxides for the production of hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, Netherlands. v. 520, p. 53–64, 2016.

MOOGI. S.; LEE. I.; HWANG, K. R. Catalytic steam reforming of glycerol over  $\text{NiLa}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SBA-15}$ . **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 45, p.28462-28475. 2020.

NASUI, M.; SONHER, R. B.; WARE, E.; DANIEL, A.; PETRISOR, T.; GABOR, M. S.; CIONTEA, L.; PETRISOR, T. Morphological and structural evolution of chemically deposited epitaxially  $\text{LaNiO}_3$  thin films. **Coatings**, Switzerland. v. 11, p. 1376. 2021

PARADA, K. T.; AGUILAR, G. V.; MANTILLA, A.; VALENZUELA, M. A. ; HERNÁNDEZ, E. Synthesis and characterization of Ni/Ce–SiO<sub>2</sub> and Co/Ce–TiO<sub>2</sub> catalysts for methane decomposition. **Fuel**, Oxford. v. 110. p. 70-75, 2013.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, Washington. v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 2001.

RABELO NETO, R. C.; SALES, H. B. E.; INOCÊNCIO, C. V. M.; VARGA, E.; OSZKO, A.; ERDOHELYI, A.; NORONHA, F. B. ; MATTOS, L. V. CO<sub>2</sub> reforming of methane over supported LaNiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B**, Amsterdam. v.221, p. 349-361, 2018.

RAMESH, S.; VENKATESHA, N. J. Template free synthesis of Ni-perovskite: an efficient catalyst for hydrogen production by steam reforming of bioglycerol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington. v. 5, n. 2, p. 1339–1346, 2017.

RASTEIRO, L. F. ; ROSSI, M. A. L. S.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Low-pressure hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Ni-Ga alloys synthesized by a surfactant-assisted coprecipitation method and a proposed mechanism by DRIFTS analysis. **Catalysis Today**, Amsterdam. v. 381, 261–271, 2021.

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**, Oxford, v. 40, p. 6097-6106, 2015.

SALMONES, J. ; WANG, J. A.; VALENZUELA, M. A.; SÁNCHEZ, E.; GARCIA, A. Pore geometry influence on the deactivation behaviors of Ni based catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon. **Catalysis Today**, Amsterdam. v. 148. p.134–139, 2009.

SCHACHT, P. ; RAMÍREZ, S.; ANCHEYTA, J. CoMo/Ti–MCM-41/alumina catalysts: properties and activity in the Hydrodesulfurization (HDS) of Dibenzothiophene (DBT). **Fuel**, Oxford. v. 23. p. 4860–5. 2009;

SHEJALE, A. D. ; YADAV, G. D. Ni-Cu and Ni-Co Supported on La-Mg based metal oxides prepared by coprecipitation and impregnation for superior hydrogen production via steam reforming of glycerol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington. v. 57, n. 14, p. 4785–4797. 2018.

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

VEIGA, S.; ROMERO, M.; FACCIO, R.; SEGOBIA, D.; DUARTE, H.; APESTEGUÍA, C.; BUSSI, J. Hydrogen-rich gas production by steam and oxidative steam reforming of crude glycerol over Ni-La-Me mixed oxide catalysts (Me= Ce and/or Zr), **Catalysis Today**, Amsterdam. v.344. p. 190–198. 2020.

THYSSEN, V. V.; ASSAF, E. M. Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts applied in glycerol steam reforming reaction: effect of the preparation method and reaction temperature. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas. v. 25, n. 12, p. 2455-2465, 2014.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M.; Ni supported on  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  used to catalyze glycerol steam reforming. *Fuel*, **Oxford**. v. 105, 358. 2013.

THOMAS, J.; ANITHA, P.K.; THOMAS, T.; THOMAS, N. The influence of B-site cation in  $\text{LaBO}_3$  (B = Fe, Co, Ni) perovskites on the nanomolar sensing of neurotransmitters. **Sensors and Actuators: B**. chemical, Lausanne. v. 332. p., 129362, 2021.

VILLACAMPA, J. I.; ROYO, C. ; ROMEO. E.; MONTOYA. J. A. ; DEL ANGEL. P.; MONZÓN. A. Catalytic decomposition of methane over Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  coprecipitated catalysts: reaction and regeneration studies. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam. v. 252, p. 363-383, 2003.

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**, Oxford. v. 38, p. 3562-3571, 2013.

WANG, N. ; YU, X.; WANG, Y. ; CHU, W. ; LIU, M. A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over  $\text{LaNiO}_3$  perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier. **Catalysis Today**, Amsterdam. v. 212, P. 98-107, 2013.

WANG, Y.; ZHAO, Y.; ZHU, S.; LU, J.; HE, S.; LU, H.; SONG, D.; LUO, Y. Insight into the effect of  $\text{CeO}_2$  morphology on catalytic performance for steam reforming of glycerol. **Fuel**, Oxford. v. 334. p. 126587, 2023.

YANG, E. H.; KIM. N. Y.; NOH. Y.; LIM. S. S.; JUNG. J. S.; LEE. J. S.; HONG. G. H.; MOON. D. J.; Steam  $\text{CO}_2$  reforming of methane over  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  perovskite catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 40, p. 11831-11839, 2015.

YU, H.M.; LIU, Y.; LIU, J.C.; CHEN, D.Z. High catalytic performance of an innovative Ni/magnesium slag catalyst for the syngas production and tar removal from biomass pyrolysis. **Fuel**, Oxford. v. 254. p. 115622, 2019.

ZHAO, L.; HAN. T.; WANG. H.; ZHANG. L.; LIU. Y.; Ni-Co alloy catalyst from  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B**, Amsterdam. v. 187, p. 19-29, 2016.

ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z.; LI, J. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, Washington. v. 4, n. 9, p. 2917-2940. 2014.