



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES DO TIPO
HIDROTALCITA E SUAS APLICAÇÕES NA REAÇÃO DE REFORMA
A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO**

RAFAEL PACHECO BORGES

Uberlândia – MG

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES DO TIPO
HIDROTALCITA E SUAS APLICAÇÕES NA REAÇÃO DE REFORMA
A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO**

Rafael Pacheco Borges

Orientadora: Dr^a Carla Eponina Hori

Coorientador: Dr. Fábio Bellot Noronha

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

B732s
2018 Borges, Rafael Pacheco, 1988-
 Síntese e caracterização de precursores do tipo hidrotalcita e suas
 aplicações na reação de reforma a vapor do ácido acético / Rafael
 Pacheco Borges. - 2018.
 99 f. : il.

 Orientadora: Carla Eponina Hori.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1142>
 Inclui bibliografia.

 1. Engenharia química - Teses. 2. Hidrotalcita - Teses. 3. Ácido
 acético - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Universidade Federal de
 Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III.
 Título.

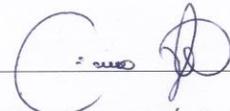
CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 31 DE JULHO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^ª.Dr.^ª Carla Eponina Hori
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto
(FEQ/UFU)



Prof.^ª. Dr.^ª Érika Otha Watanabe
(PPGEQ/UFU)



Prof.^ª.Dr.^ª Sandra Cristina Dantas
(Engenharia Química/UFTM)

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais por todo apoio, carinho e preocupação ao longo de toda minha vida, sem os quais seria muito mais difícil chegar ao nível de maturidade pessoal e profissional em que estou hoje.

Agradeço à minha avó, Cleide, por sempre ter me incentivado a nunca parar de estudar e me mostrado a importância de se investir em uma pós-graduação. À minha irmã pelo companheirismo e por partilhar suas experiências de mestrado comigo, à medida que fomos trilhando, ao mesmo tempo, a escolha de fazer uma pós-graduação. Ao meu tio Turíbio pela amizade e por me orientar em qualquer assunto, seja ele acadêmico ou pessoal. À minha tia Marina, pelo incentivo aos meus estudos, por sempre desejar meu sucesso e almejar o que há de melhor para mim.

Gostaria de agradecer à minha orientadora e amiga Carla Eponina Hori, por possuir competência ímpar e ter se tornado um dos meus maiores modelos profissionais devido à sua paixão pela profissão. Agradeço também por ela ter tido paciência com meus erros e por ter acreditado em mim ao longo destes dois anos, além de investir seu escasso tempo para que eu me tornasse um profissional melhor.

Agradeço ao meu colega de laboratório e grande amigo Rondinele, por ter me passado toda sua experiência de operação das unidades experimentais e principalmente, de tratamento de dados, que engrandeceram a minha formação científica. Por ele ser a alegria do laboratório, sendo o principal responsável pelo clima de amizade e descontração que temos em nosso ambiente de trabalho. Além do Rondi, também gostaria de agradecer a todos os demais colegas de laboratório Aline, Carol, Caio, Estelle, Fabíola, Jana, Karen, Letícia e Sarah pelo apoio moral, pela companhia diária, pelos desabafos quando nossos experimentos não davam certo e principalmente pelas RISADAS, que marcam a união do nosso grupo.

Agradeço também à professora Érika Watanabe e ao professor Cícero Naves da FEQ-UFU e ao Cris do INT por todas as considerações e contribuições feitas neste trabalho, além de reservarem um pouco de seus tempos para discutirem parte dos resultados obtidos comigo.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os meus amigos e familiares que de alguma forma participaram, acompanharam e torceram não só durante a minha trajetória de trabalho no mestrado, mas também pelo meu sucesso pessoal.

Esta dissertação, se consolida como a minha maior conquista profissional e é extremamente difícil expressar tamanha gratidão a todos que participaram deste processo tão importante da minha vida. De toda forma MUITO obrigado. Esta vitória é nossa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 ENERGIA PROVENIENTE DA BIOMASSA	12
2.2 BIO-ÓLEO.....	16
2.3 ÁCIDO ACÉTICO COMO COMPOSTO MODELO DA FRAÇÃO AQUOSA DO BIO-ÓLEO	Error! Bookmark not defined.
2.4 REAÇÕES DE REFORMA.....	19
2.5 ESCOLHA DOS CATALISADORES	27
2.5.1 Catalisadores de Níquel Suportados	29
2.5.2 Hidrotalcitas	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	48
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	48
3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS PRECURSORES	49
3.3.1 Difração de Raios-X	49
3.3.2 Redução à Temperatura Programada (TPR).....	51
3.3.3 Difração de Raios-X in situ	52
3.3.4 Absorção de Raios-X Próximo à Borda da Estrutura (XANES).....	52
3.3.5 REAÇÃO SUPERFICIAL À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS.....	55
4.2 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	56
4.3 CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DE CRISTALITOS E DISPERSÃO DE PARTÍCULAS	59
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X <i>in situ</i>	61

4.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XANES).....	65
4.6	REAÇÃO SUPERFICIAL À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR).....	72
5.	CONCLUSÕES.....	80
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
8.	APÊNDICES	86
A.	Cálculos para a preparação das hidrotalcitas.....	86
B.	Desenvolvimento da fórmula de cálculo da dispersão metálica do níquel (PARADA, 2013).....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Seletividade dos produtos oriundos do processo de pirólise rápida de biomassa em função da temperatura (TOFT, 1996).....	15
Figura 2: Reator de pirólise rápida aliado com sistema de reforma a vapor e autotérmica visando a produção de hidrogênio (TANKSALE et al., 2010).....	15
Figura 3: Esquemática da produção de hidrogênio através de reações de reforma à vapor (LEVALLEY et al., 2014).....	20
Figura 4: Concentração molar de produtos em função da temperatura, na reação de reforma autotérmica do ácido acético (VAGIA; LEMONIDOU, 2008).	25
Figura 5: Concentração molar dos produtos em função da razão molar H_2O/CH_3COOH na reação de reforma autotérmica do ácido acético (VAGIA; LEMONIDOU, 2008).....	26
Figura 6: Tamanho de partículas em função da massa de níquel usada nos catalisadores (LI et al., 2012).....	31
Figura 7: Quantidade de coque depositada sobre os catalisadores em função da massa de Ni empregada (LI et al., 2012).	32
Figura 8: Conversão de ácido acético e seletividade em H_2 em função da temperatura reacional (HU; LU, 2010).	33
Figura 9: Representação esquemática da estrutura lamelar das hidrotalcitas (www.scielo.br)	35
Figura 10: Difratoograma dos precursores hidrotalcita. (a)NiMg6 (b) NiMg8 (c) NiMg10 (LI et al., 2010).....	42
Figura 11: Difratoograma dos óxidos gerados por hidrotalcitas. (a)NiMg6 (b) NiMg8 (c) NiMg10 (LI et al., 2010).....	42
Figura 12: Difratoograma dos catalisadores reduzidos. (a)NiMg6 (b) NiMg8 (c) NiMg10 (LI et al., 2010).....	43
Figura 13: TPR das amostras calcinadas (GUILT-LOPEZ et al., 2015).....	44

Figura 14: Resultado das análises de XANES das amostras de Ni, LaNi e CeNi (LUCRÉDIO et al., 2010).	45
Figura 15: TPSR depois da ativação dos óxidos provenientes dos precursores do tipo perovskita LaNiO ₃ a 700 °C (RESENDE et al., 2015).	47
Figura 4.1: DRX dos precursores do tipo hidrotalcita não calcinados.	55
Figura 4.2: DRX dos precursores do tipo hidrotalcita calcinados	56
Figura 4.3: TPR dos precursores do tipo hidrotalcita calcinados	57
Figura 4.4: DRX dos precursores do tipo hidrotalcita passivados	59
Figura 4.5: DRX <i>in situ</i> da amostra 02NiMg durante a redução em fluxo de 5% H ₂ /He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.....	63
Figura 4.6: DRX <i>in situ</i> da amostra 03NiMg durante a redução em fluxo de 5% H ₂ /He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.....	63
Figura 4.7: DRX <i>in situ</i> da amostra 04NiMg durante a redução em fluxo de 5% H ₂ /He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.....	64
Figura 4.8: DRX <i>in situ</i> da amostra 05NiMg durante a redução em fluxo de 5% H ₂ /He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.....	64
Figura 4.9: DRX <i>in situ</i> da amostra 06NiMg durante a redução em fluxo de 5% H ₂ /He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.....	65
Figura 4.10: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 02NiMg.....	66
Figura 4.11: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 03NiMg.....	67
Figura 4.12: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 04NiMg.....	67
Figura 4.13: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 05NiMg.....	68
Figura 4.14: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 06NiMg.....	68
Figura 4.15: Tratamento de XANES durante a reação na amostra 02NiMg.....	70

Figura 4.16: Tratamento de XANES durante a reação da amostra 03NiMg.....	70
Figura 4.17: Tratamento de XANES durante a reação da amostra 04NiMg.....	71
Figura 4.18: Tratamento de XANES durante a reação da amostra 05NiMg.....	71
Figura 4.19: Tratamento de XANES durante a reação da amostra 06NiMg.....	72
Figura 4.20: TPSR usando a amostra 02NiMg após redução em em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1% AcAc:3% H ₂ O molar em He.....	76
Figura 4.21: TPSR usando a amostra 03NiMg após redução em em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1% AcAc:3% H ₂ O molar em He.....	76
Figura 4.22: TPSR usando a amostra 04NiMg após redução em em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1% AcAc:3% H ₂ O molar em He.....	77
Figura 4.23: TPSR usando a amostra 05NiMg após redução em em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1% AcAc:3% H ₂ O molar em He.....	77
Figura 4.24: TPSR usando a amostra 06NiMg após redução em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1% AcAc:3% H ₂ O molar em He.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo entre propriedades de bio-óleos em geral e óleos combustíveis convencionais.	17
Tabela 2: Composição do bio-óleo produzido por dois tipos diferentes de biomassa. *HPA: hidrocarboneto poliaromáticos (TRANE et al., 2012)	19
Tabela 3: Reações químicas envolvendo ácido acético, que ocorrem no processo de reforma a vapor (TRANE et al., 2012).	23
Tabela 4: Seletividades de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ , conversões (%) e taxa de deposição de coque durante a reforma a vapor do etanol usando catalisadores de Ni suportados em céría/alumina e impregnados por diferentes metais (PROFETI et al., 2009)	29
Tabela 5: Conversão de ácido acético e deposição de coque às temperaturas de 500 e 600°C (NOGUEIRA et al., 2014).	34
Tabela 6: Relação entre alguns dos metais bi e trivalentes com seus respectivos raios atômicos em angstroms.	37
Tabela 7: Área BET, volume e tamanho de poros dos óxidos (LI et al., 2010).	43
Tabela 8: Percentual mássico teórico das amostras de hidrotalcitas calcinadas.	49
Tabela 9: Coeficientes das espécies utilizadas no procedimento reacional de XANES	53
Tabela 10: Consumo experimental e teórico de H ₂ das amostras durante o procedimento de TPR.	59
Tabela 11: Tamanho médio de cristalitos e dispersão de níquel nas amostras obtidas pela redução dos precursores do tipo hidrotalcita.	60

RESUMO

Dentre as várias metodologias existentes para a produção de hidrogênio, como fonte alternativa de energia, pode-se destacar a utilização de biomassa. O processamento da biomassa por tecnologias termoquímicas como a pirólise, gera vapores oriundos da decomposição da matéria-prima, exposta às altas temperaturas do processo. Posteriormente, estes vapores condensam dando origem ao bio-óleo, que é um líquido escuro, cuja composição se faz principalmente pelos oxigenados orgânicos. O bio-óleo pode ser dividido em uma parte hidrofóbia (o óleo propriamente dito), que possui diversas aplicabilidades na indústria, e em uma parte hidrofílica, cuja composição majoritária é água e ácidos carboxílicos, tendo baixo valor agregado devido à sua falta de utilidade. Desta forma, seria interessante usar a fração aquosa do bio-óleo como matéria-prima em reações de reforma para produzir hidrogênio, porém devido à grande variedade de compostos em sua constituição, o estudo reacional torna-se complexo. Uma possível solução a esta problemática é o emprego de moléculas modelo, como o ácido acético. Para a realização da reação de reforma do ácido acético é necessário o emprego de catalisadores, cujas características de interesse englobam alta atividade catalítica, seletividade para o produto desejado, baixo custo, dentre outros. Desta forma, os catalisadores a base de níquel surgem como boa alternativa e dentre eles se destacam os precursores do tipo hidrotalcita, principalmente por formarem óxidos mistos uniformes com grande área superficial. Este trabalho usou os precursores do tipo hidrotalcita objetivando a produção de hidrogênio à partir de uma molécula modelo da fração aquosa do bio-óleo. Para isto preparou-se cinco tipos de precursores diferentes Ni-Mg-Al, variando-se as razões molares Ni/Mg em 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6. Foram realizados os testes de caracterização de difração de raios-X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), difração de raios-X *in situ* (DRX *in situ*), reação superficial à temperatura programada (TPSR) e espectroscopia de absorção de raios-X (XANES), para avaliar o comportamento catalítico de cada precursor. Observou-se que o método de síntese empregado foi eficiente, já que os precursores e os óxidos provenientes dos mesmos foram formados. É possível afirmar que o teor mássico de níquel teve influência direta no tempo e na temperatura de redução de cada amostra, de maneira que quanto maior o teor de Ni em um precursor catalítico, menor será sua temperatura e tempo de redução. Pode-se inferir que por apresentar uma baixa diferença mássica entre cada amostra, o teor de magnésio não deve influenciar de maneira significativa o comportamento de cada uma. Verificou-se que todas as amostras se reduziram praticamente por completo, de modo que mostraram um comportamento semelhante ao padrão de Ni⁰ utilizado nas análises, com exceção da amostra 02NiMg. O precursor 02NiMg possui baixa redutibilidade, pois mesmo exposto a uma atmosfera redutora, durante duas horas, e a temperatura de 800 °C, apresentou comportamento semelhante ao padrão de NiO, usado nas análises. Foi possível observar que a temperatura mínima para que ocorressem reações químicas envolvendo o ácido acético foi de 400 °C, pois abaixo desta não foi observada a formação de nenhum produto. Em uma faixa de temperatura de 400 a 600 °C houve a ocorrência predominante de reações de cetonização e decomposição do ácido acético, evidenciadas pela formação de produtos característicos dessas reações como a acetona, CO₂ e CH₄. À partir da temperatura de 600 °C, a reação de reforma a vapor do ácido acético passa a acontecer de forma majoritária, evidenciada pelo intenso aumento da formação de CO e H₂. De forma geral, todas as amostras se mostraram bastante estáveis, permanecendo reduzidas e ativas durante o período de análise das reações.

Palavras-chave: Hidrotalcita, Bio-óleo, Ácido Acético, Reforma a Vapor

ABSTRACT

Among the various existing methodologies for the production of hydrogen as an alternative energy, the use of biomass is a great alternative for this purpose. The processing of biomass by thermochemical technologies such as pyrolysis generates fumes that come from the decomposition of the raw material, exposed to high process temperatures. Subsequently, these vapors condense giving rise to bio-oil, which is a dark liquid composed mainly by organic oxygenated molecules. The bio-oil can be divided into a hydrophobic part (oil itself), which has several applications in industry, and a hydrophilic part that has a low added value due to their lack of utility, as its mainly composition is only water and some carboxylic acids. Thus, it would be interesting to use the aqueous fraction of bio-oil as a raw material in reforming reactions to produce hydrogen, but due to the wide variety of compounds in its constitution, the reaction study becomes complex. One possible solution to this problem is the use of model compounds, such as acetic acid. To perform acetic acid reforming reaction the use of catalysts with high catalytic activity, high selectivity to the desired product and low cost, is required. Therefore, the nickel-based catalysts emerge as a good alternative and among them hydrotalcite precursors are a good choice, mostly because they can generate uniform mixed oxides with a large surface area. This work used precursors of the hydrotalcite type aiming the production of hydrogen using a model compound of the aqueous fraction of bio-oil. For this purpose, five different precursor Mg-Al-Ni, varying their molar ratio Ni / Mg in 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, and 0.6 were prepared (02NiMg, 03NiMg, 04NiMg, 05NiMg and 06NiMg). The characterization tests X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), X-ray diffraction *in situ* (XRD *in situ*), X-ray absorption near-edge structure (XANES) and temperature-programmed surface reaction (TPSR) were conducted to assess the behavior of each catalyst. It was observed that the compounds and oxides generated from them were successfully synthesized and that the mass content of nickel and magnesium had a direct influence on the reduction time and temperature of each sample. It is possible that the formation of a solid solution (Ni, Mg)O has also influenced on the reducibility of the samples. The minimum temperature required to start the reform reaction or the decomposition reaction of acetic acid was 400 ° C, because at lower temperatures it was not observed the formation of any product. In general, all samples have proved themselves quite stable, as they stood reduced and active throughout the period of analysis of reactions.

Key words: Hydrotalcites, Bio-oil, Acetic acid, Vapor Reform

1. INTRODUÇÃO

Uma série de eventos que ocorreu ao longo do século XX fez com que a humanidade começasse a rever os conceitos sobre o uso desenfreado de fontes de energia não renováveis e poluentes, além de clamar pela diversificação da matriz energética. Dentre estes eventos, podem-se destacar as crises políticas e econômicas advindas do petróleo, durante as décadas de 1970 e 1980, o agravamento do aquecimento global e diversas mudanças climáticas locais, além do crescente aumento da consciência ambiental das pessoas por todo mundo.

Na busca por fontes alternativas de energia, o hidrogênio aparece como possível opção, pois existe uma série de vantagens em sua utilização, das quais podem ser citadas: alta densidade energética, a maior dentre todas as fontes de energia conhecidas (2,75 vezes maior que os derivados de petróleo, por exemplo) (SINGH; WAHID, 2015); sua combustão não gera nenhum produto nocivo ao meio ambiente, apenas água; pode ser obtido à partir de matérias primas renováveis e por isso, teoricamente é um recurso infinito.

Para a produção desse gás, umas das vias mais promissoras é a utilização da biomassa como matéria prima, já que seu uso não é nocivo ao meio ambiente, exige baixa demanda de energia, pois o processo pode ser operado em condições mais brandas e, além disso, na biomassa incluem-se materiais renováveis ou não desejáveis, como a celulose e resíduos orgânicos, respectivamente. Estes constituintes da biomassa são alguns das várias fontes renováveis largamente reportadas na literatura para a produção deste gás (ARGUN et al., 2009; SINGH et al., 2013).

A conversão de biomassa para energia é feita, principalmente, por meio das tecnologias termoquímicas (pirólise, gaseificação e combustão, por exemplo) ou bioquímicas (fermentação e digestão anaeróbica, por exemplo) (KUMAR et al., 2015). Os processos termoquímicos são mais empregados industrialmente (principalmente a pirólise) e por isto, este trabalho focar-se-á no aproveitamento de seus subprodutos na geração de energia.

Através das tecnologias termoquímicas a biomassa é quebrada em três parcelas: uma sólida, uma líquida e uma gasosa, sendo suas frações dependentes exclusivamente das condições operacionais do processo empregado. A parte sólida é uma espécie de carvão e pode ser usada para geração de energia através de sua queima. A parte gasosa pode ser usada como fluido de troca térmica ou mesmo como produto principal do processo (gás de síntese, por exemplo). A parte líquida, juntamente com os vapores condensáveis, é denominada bio-óleo.

O bio-óleo é uma mistura complexa, formada praticamente por oxigenados orgânicos e que tem um poder calorífico de aproximadamente metade do óleo combustível comum (ZHANG et al., 2007). Ele pode ser dividido ou separado em duas partes: uma hidrofílica e outra hidrofóbica. A parte hidrofóbica é o óleo propriamente dito, que pode ser usado em processos industriais tanto para a fabricação de produtos, como resinas, ou como matéria-prima para geração de calor, e por isso, possui alto valor agregado. No entanto, a parte hidrofílica quase não possui utilidade, pelo fato de em sua composição haver majoritariamente água e ácidos carboxílicos, o que faz com que essa fração aquosa possua baixo valor agregado e geralmente seja descartada. Uma alternativa a seu descarte, seria o reaproveitamento desta parcela do bio-óleo para a produção de hidrogênio através de reações de reforma (EKATERINI; LEMONIDOU, 2008; RESENDE et al., 2015).

A utilização da fração aquosa do bio-óleo para a produção de hidrogênio possui alguns desafios a serem vencidos, sendo o principal deles, selecionar as melhores condições operacionais do processo. Isto acontece devido à sua vasta gama de componentes e à variabilidade mássica dos mesmos. Uma possível solução a esta problemática é a escolha de moléculas que possuam características que representem bem a fração aquosa do bio-óleo de forma geral e assim, possam ser usadas como compostos modelo nas reações catalíticas (GALDÁMEZ et al., 2005). Foi reportado na literatura que além da água, os ácidos carboxílicos são os componentes majoritários na fração aquosa do bio-óleo. Dentre eles, destaca-se o ácido acético como o mais abundante e portanto este pode ser utilizado satisfatoriamente como composto modelo (TAKANABE et al., 2004; RESENDE et al., 2015).

As reações que descrevem a reforma a vapor do ácido acético para a produção de hidrogênio foram relatadas por Mohanty et al. (2012) e podem ser vistas através das equações 1, 2 e 3, sendo 3 a combinação entre as equações 1 e 2.



Para a realização da reação de reforma a vapor é necessário selecionar catalisadores adequados. Na escolha dos catalisadores geralmente busca-se aqueles que possuam características favoráveis à realização do processo, das quais podem-se citar: baixo custo, alta

seletividade no produto desejado, alta conversão, alta atividade, capacidade de operação em temperaturas mais brandas e pouco propícios à desativação (LEVALLEY et al., 2014).

É sabido que catalisadores que usam metais nobres como fase ativa, como Pt, Pd, Rh, Ru, dentre outros, possuem características bastante almeçadas em reações de reforma, como alta resistência à formação de coque, rendimento e seletividade elevados para H_2 e desativação lenta. No entanto, tais metais possuem um custo muito elevado e geralmente são pouco disponíveis na natureza, sendo muito difícil usá-los em larga escala. Por estes aspectos, os catalisadores a base de níquel, mesmo que mais susceptíveis à desativação por deposição de carbono, menos seletivos e eficientes, quando comparados aos materiais a base de metais mais nobres, aparecem como uma boa alternativa, já que são extremamente mais baratos, bastante abundantes na natureza, seu emprego como fase ativa favorece a quebra de ligações entre carbonos (C-C) e entre carbono e hidrogênio (C-H), o que é muito importante no caso de reações de reforma de oxigenados orgânicos (ROH et al., 2003; LI et al., 2012).

Dentre os diversos precursores que empregam Ni, as hidrotalcitas, aparecem como uma excelente opção para a realização de reações de reforma. Hidrotalcitas são compostos de estrutura lamelar, na qual há a presença de cargas positivas oriundas dos metais, presentes em tais estruturas, e de cargas negativas vindas de ânions utilizados no preparo das mesmas. Elas são formadas quando ocorre a substituição parcial e isomórfica dos íons de magnésio na estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$), por outros íons de valência 2 ou 3, como o Ni e o Al (CAVANI et al., 1991). As principais vantagens de sua utilização ou de seus derivados como precursores catalíticos, frente a catalisadores suportados, são a capacidade de acomodar uma grande variedade de metais di e trivalentes e de formar óxidos mistos uniformes com grande área superficial, através de uma decomposição térmica (ZENG et al., 2013).

Na literatura, é possível encontrar trabalhos que empreguem moléculas modelo da fração aquosa do bio-óleo objetivando a produção de hidrogênio através de reações de reforma e utilizando precursores catalíticos do tipo hidrotalcita que possuam níquel. Como alguns exemplos podem ser citados Montañez et al. (2014), que estudaram a reação de reforma a vapor do etanol valendo-se de precursores do tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al, Guil-Lopez et al. (2015), que estudaram a reação de reforma a vapor da acetona também utilizando precursores do tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al e Resende et al. (2015), que reportaram a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do ácido acético, porém usando precursores $LaNiO_3$ do tipo perovskita. No entanto, não foi encontrado nenhum trabalho que reportasse a reação de reforma a vapor do ácido acético como molécula modelo da fração aquosa do bio-óleo, utilizando precursores catalíticos do tipo hidrotalcita.

Esta dissertação teve como objetivo sintetizar precursores catalíticos do tipo hidrotalcita, variando-se seus teores mássicos de níquel e posteriormente, avaliar o desempenho de cada um destes materiais frente às reações de reforma a vapor, usando o ácido acético como molécula modelo da fração aquosa do bio-óleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde a revolução industrial no século XVIII até os dias atuais, as fontes energéticas são predominantemente não renováveis. Do século XVIII até o início do século XX, a principal fonte de energia era o carvão mineral que foi gradativamente substituída pelo petróleo, nova matéria-prima bastante atrativa devido ao seu baixo preço e abundância. Porém com a chegada da segunda metade do século XX, o cenário energético global passou por alterações devido, principalmente, à instabilidade política e econômica dos principais países produtores de petróleo. Foi a partir dessa época que se criou a necessidade de procurar fontes alternativas de energia e buscar diversificar a matriz energética, para que a economia não ficasse dependente de um só recurso.

Aliada a esse problema econômico também estava a crescente consciência ambiental mundial. Estudos passaram a apontar que a combustão dos derivados de petróleo e do carvão mineral resulta na emissão de gases, como CO₂, CO, NO₂, SO₂ e CH₄, responsáveis pelo agravamento de uma série de problemas ambientais, como o aquecimento global, a destruição gradativa da camada de ozônio, diversas mudanças climáticas, dentre outros (MOHAN et al., 2006; ZHANG et al., 2007; SINGH; WAHID, 2015). Tais problemas fizeram com que a humanidade repensasse a utilização inconsequente de fontes não renováveis de energia e buscasse alternativas viáveis para a substituição gradativa das mesmas.

Dessa forma, o hidrogênio aparece como possível solução da problemática apresentada, pois existe uma série de vantagens em sua utilização, as quais ajudariam a amenizar os impactos citados anteriormente.

O hidrogênio possui a maior densidade energética dentre todas as fontes de energia conhecidas, cerca de 122 kJ/g. A título de comparação, este valor representa cerca de 2,75 vezes mais energia por massa do que os derivados de petróleo possuem (SINGH; WAHID, 2015). Sua combustão produz apenas água como produto, o que é interessante não só do ponto de vista ambiental mas também do ponto de vista econômico, já que esta água poderia ser reutilizada para a produção de mais hidrogênio. Outra grande vantagem é que ele pode ser obtido a partir de matérias-primas renováveis, além de ser o elemento químico mais abundante do universo. Este gás também possui alta empregabilidade em processos químicos industriais, como por exemplo, a síntese de amônia (largamente empregada na produção de fertilizantes) e metanol, controle de enxofre e de compostos aromáticos em combustíveis, etc (WEI et al., 2012).

Atualmente, a maioria da produção de hidrogênio ainda ocorre a partir de combustíveis fósseis. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), em 2002, 48% do hidrogênio produzido no mundo advinha das reformas de gás natural, 30% do petróleo, 18% do carvão e apenas 4% eram obtidos pela eletrólise da água.

Apesar do cenário desfavorável da utilização de fontes renováveis, há décadas existem diversos estudos sobre a obtenção de hidrogênio a partir das mesmas. Várias tecnologias como a pirólise catalítica e a gaseificação da biomassa, reforma a vapor de líquidos derivados de biomassa como o bio-óleo, óleos vegetais e o bio-etanol vem sendo bastante investigadas (GALDÁMEZ et al., 2005). Outros estudos que usam fontes renováveis para obtenção de hidrogênio incluem a quebra de água, ou seja, técnicas para quebrar as ligações entre o oxigênio e os hidrogênios, como a já citada eletrólise, processos fotocatalíticos e foto-eletoquímicos (LEVALLEY et al., 2014).

Os desafios da utilização das tecnologias de geração de energia a partir do hidrogênio incluem a produção desse gás e sua armazenagem. Diferentemente de algumas fontes não renováveis, o hidrogênio não está prontamente disponível na natureza na forma de gás (H_2), a qual é visada. Apesar de ser o elemento mais abundante do universo, ele não aparece de forma livre e sim, como componente de outros materiais como na constituição do metano e da água. Deste modo, faz-se necessária a utilização de processos químicos e físicos, para a obtenção do hidrogênio em sua forma desejável. Isso acarreta um aumento do custo de produção do gás, o que impossibilita o seu emprego em larga escala, na atual conjuntura.

O uso de matérias primas provenientes da biomassa pode ser uma possível solução para os problemas apresentados, pois não são nocivos ao meio ambiente, geralmente exigem baixa demanda de energia, são renováveis e podem ser oriundos de materiais não desejáveis, como a celulose e resíduos orgânicos. Estes constituintes da biomassa são alguns das várias fontes renováveis largamente reportadas na literatura para a produção deste gás (ARGUN et al., 2009; SINGH et al., 2013).

2.1 ENERGIA PROVENIENTE DA BIOMASSA

De acordo com Meade e Islam (2015), biomassa é um termo geral utilizado para definir a parte biodegradável de produtos, resíduos e detritos provenientes da agricultura, silvicultura e indústrias derivadas, assim como a parte biodegradável dos detritos industrial e municipal. Antes do advento da economia baseada em combustíveis fósseis, a biomassa era a maior fonte de energia do planeta. Porém, como sua conversão energética era muito baixa, os combustíveis

fósseis passaram a ser matérias-primas economicamente mais atrativas e por isso, passou-se a optar pela utilização dos mesmos, principalmente em indústrias. Com o agravamento dos problemas ambientais decorrentes do uso desenfreado destas fontes não renováveis de energia, durante quase dois séculos, a biomassa voltou a ser objeto de interesse na busca da geração de energia através de fontes renováveis e menos poluentes (TANKSALE et al., 2010).

No início do século XXI, a biomassa foi gradativamente ganhando espaço na geração de energia e se destacando na substituição de algumas matérias-primas não renováveis, derivadas do petróleo. Especificamente em 2003, a biomassa contribuiu com cerca de 2,9 quadrilhões de BTUs no fornecimento de energia dos EUA, o que corresponde a cerca de 3% de todo o consumo do país. Na época, representava em torno de 47% do consumo total oriundo de energias renováveis e já havia se tornado a maior fonte de energia renovável americana, ultrapassando inclusive, a tecnologia hidroelétrica (MOHAN et al., 2006).

É importante frisar que a biomassa é um conceito geral e engloba uma grande diversidade de materiais, que possuem características diferentes. Segundo McKendry (2002), a escolha do tipo de biomassa a ser empregada no processo de geração de energia deve ser feita baseando-se em seis fatores principais: teor de umidade, potencial calorífico, proporção entre carbonos fixos e matérias voláteis, teor de cinzas e de resíduos, teor de metais alcalinos e razão celulose/lignina.

McKendry (2002) também afirmou que o potencial energético da biomassa derivada de florestas e resíduos da agricultura é de cerca de 30 EJ por ano. Apesar de ser relativamente alto, este potencial energético representa aproximadamente apenas 1% de toda energia oriunda da luz solar, a qual é convertida em matéria através de processos fotossintéticos (na presença de CO₂ e água) e armazenada nas ligações químicas das moléculas orgânicas. Quando essas ligações são quebradas, por reações bio ou termoquímicas, a energia química armazenada é liberada, resultando na produção de CO₂ e água, o que se caracteriza como um processo cíclico, pois os produtos estarão novamente disponíveis no ambiente para produção de mais biomassa.

A conversão de biomassa para energia é feita, principalmente, por meio das tecnologias termoquímicas (pirólise, liquefação, gaseificação e combustão, por exemplo) ou bioquímicas (como fermentação e digestão anaeróbica) (KUMAR et al., 2015). Dentre os processos citados, este trabalho abordará o de pirólise, pois é através do mesmo que se pode obter o bio-óleo. Esta abordagem tem como foco o aproveitamento da fração aquosa do bio-óleo formado para a produção de H₂.

Segundo relatado por Bridgwater et al. (1999) e Zhang et al. (2007), a pirólise é o processo de conversão da biomassa em uma mistura trifásica (sólida, líquida e gasosa) através

do aquecimento desse material, na ausência de oxigênio. Na realização deste processo, devem ser levadas em consideração algumas variáveis de operação, cujas principais são: taxa de aquecimento e de resfriamento, geometria do reator, tempo de residência da matéria-prima e do vapor no reator, tamanho de partículas e umidade da matéria-prima, fonte e transferência de calor, separação do carvão e das cinzas gerados e coleta da parte líquida (MOHAN et al., 2006).

Tanksale et al. (2010) reportaram que existem dois tipos principais de pirólise: convencional e rápida. Eles se diferenciam, principalmente, por suas finalidades e condições operacionais. A pirólise convencional é utilizada majoritariamente na produção de carvão vegetal. Neste procedimento, a biomassa é aquecida de modo gradativo, com uma taxa relativamente baixa de temperatura (até 500°C) e o tempo de residência de sua fase vapor varia de 5 a 30 minutos. Já na pirólise rápida, a biomassa é aquecida e resfriada através de altas taxas de temperatura, que podem variar de 1.000 a 10.000 °C, e baixos tempos de residência da fase vapor gerada (normalmente medidos em frações de segundo). Quando o vapor proveniente do processo condensa, ele forma um líquido escuro denominado bio-óleo, que tem um poder calorífico de aproximadamente metade do óleo combustível convencional.

A pirólise rápida foi desenvolvida, inicialmente, para a produção de aromatizantes na indústria alimentícia, porém logo passou a ser empregada principalmente na fabricação de combustíveis (BRIDGWATER et al., 1999). Este processo requer uma operação cuidadosa, controlando-se adequadamente todas as variáveis, no intuito de gerar seletividades altas de líquido, fase em que está presente o bio-óleo. Segundo Toft (1996), a seletividade máxima de líquido é obtida quando se operam em temperaturas em torno de 500°C, atingidas por meio de uma taxa de aquecimento alta e baixo tempo de residência (geralmente menor do que dois segundos), minimizando-se, desta forma, reações secundárias. A seletividade de líquido em função da temperatura pode ser vista na Figura 1.

O processo de pirólise rápida gera cerca de 60 a 75% em massa de bio-óleo, 15-25% de carvão e 10-15% de gases não condensáveis, dependendo das características da biomassa utilizada. Geralmente nenhum resíduo é gerado, pois o bio-óleo e o carvão podem ser usados como combustível e o gás pode ser reciclado (MOHAN et al., 2006). O esquema de uma planta de pirólise pode ser visto na Figura 2.

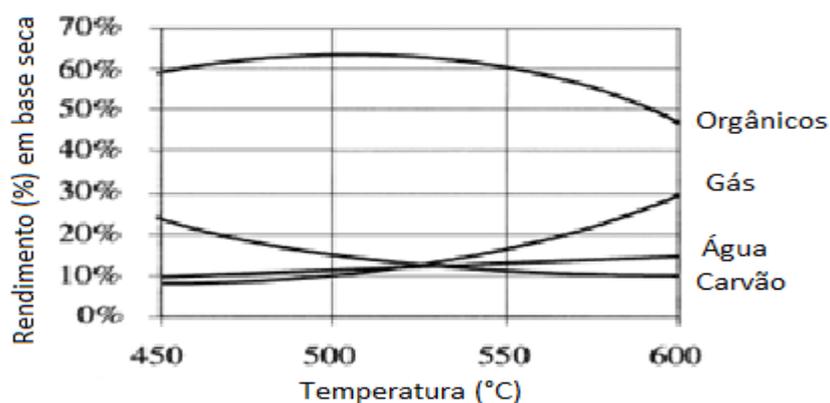


Figura 1: Seletividade dos produtos oriundos do processo de pirólise rápida de biomassa em função da temperatura (TOFT, 1996).

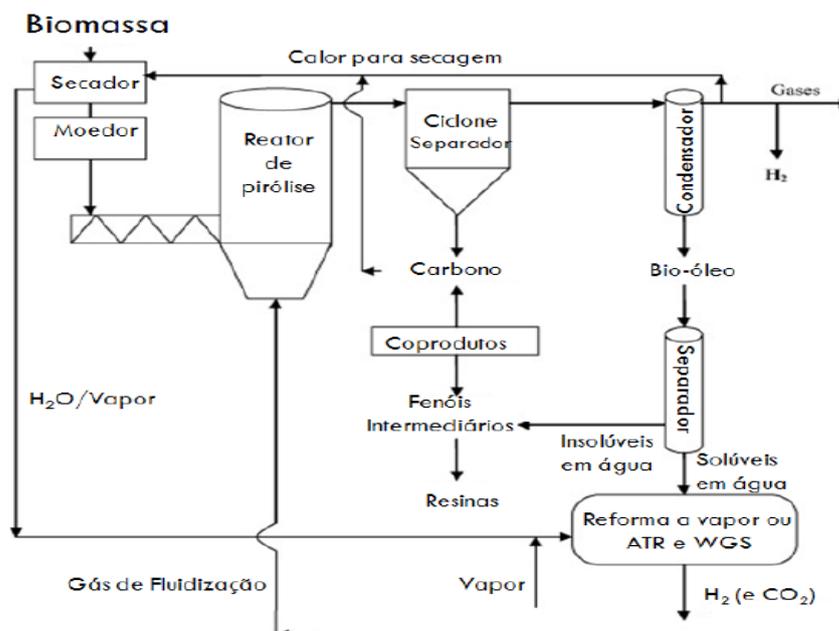


Figura 2: Reator de pirólise rápida aliado com sistema de reforma a vapor e autotérmica visando a produção de hidrogênio (TANKSALE et al., 2010)

Como se pode observar no esquema descrito por TANKSALE et al. (2010), para que as reações de pirólise sejam realizadas é necessário, primeiramente, um pré-tratamento da biomassa, no qual ela é seca e moída, objetivando diminuir sua umidade e padronizar seu tamanho de partículas. Logo após, o material segue para o reator onde ocorre a pirólise propriamente dita e seus produtos são gerados. Depois, estes produtos passam por um procedimento de separação, no qual a parte sólida (carvão) pode ser aproveitada na geração de calor no próprio reator ou no secador, enquanto os vapores destinam-se a um condensador.

Nele, os gases não condensáveis são usados no aquecimento do sistema e nas reações pirolíticas e o condensado (bio-óleo) vai para um separador. Separa-se a fração aquosa da não-aquosa do bio-óleo para que a segunda seja empregada na fabricação de diversos produtos, como resinas, e a primeira seja usada na produção de hidrogênio, através das reações de reforma a vapor e autotérmica.

2.2 BIO-ÓLEO

O Bio-óleo é uma mistura complexa, composto por vários oxigenados orgânicos como ácidos, ésteres, cetonas, aldeídos, álcoois, fenóis e éteres (ZHANG et al., 2007), os quais originam-se da fragmentação de basicamente três componentes-chave da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

Valendo-se de algumas operações unitárias ou até mesmo de adição de água, é possível separar o bio-óleo em duas partes: uma hidrofílica e outra hidrofóbica. A parte hidrofílica ou fração aquosa do bio-óleo é constituída, majoritariamente por água e ácidos carboxílicos (GALDÁMEZ et al., 2005), por isso possui baixo valor agregado e geralmente é descartada. A parte hidrofóbica, composta principalmente pelos derivados da lignina, é o óleo propriamente dito, possui diversas aplicabilidades na indústria (síntese de polímeros e combustão, por exemplo) e, conseqüentemente, possui alto valor agregado.

Apesar do nome bio-óleo, as propriedades do mesmo diferem-se bastante dos combustíveis convencionais provenientes do petróleo e podem variar dependendo do tipo de biomassa utilizada e das condições operacionais (temperatura, pressão, tempo de residência no reator, taxa de aquecimento, etc) na reação de pirólise. O paralelo entre a composição de ambos foi abordado por CZERNIK; BRIDGWATER (2004) e pode ser resumido através da Tabela 1.

Como pode ser observada na Tabela 1, a composição geral de oxigênio varia de 35 a 40% nos bio-óleos de forma geral e sua presença é a principal razão das diferenças encontradas entre os combustíveis convencionais e os óleos provenientes da biomassa. O alto teor de oxigênio no bio-óleo causa sua baixa densidade energética (que chegam a ter menos da metade do poder calorífico dos combustíveis convencionais), a imiscibilidade com hidrocarbonetos e é o principal responsável por sua alta instabilidade, que acarreta a polimerização de seus componentes, elevando sua viscosidade e seu peso molar ao longo do tempo.

Tabela 1: Comparativo entre propriedades de bio-óleos em geral e óleos combustíveis convencionais.

Propriedade Física	Bio-óleo	Óleo convencional
Umidade (%)	15-30	0,1
Composição de C (%)	54-58	85
Composição de H (%)	5,5-7,0	11
Composição de O (%)	35-40	1,0
Composição de N (%)	0,0-0,2	0,3
Cinzas (%)	0,0-0,2	0,1
Viscosidade (cP, à 50°C)	40-100	180
Sólidos (%)	0,2-1,0	1

A água é outro componente importante e sua quantidade depende do grau de umidade da biomassa utilizada no processo de pirólise e também das já citadas condições operacionais. A água é a molécula mais abundante no bio-óleo, presente em torno de 15 a 30%, sendo interessante destacar que sua presença causa impactos tanto negativos quanto positivos nas propriedades do bio-óleo. Ela contribui para a redução de sua viscosidade, auxiliando em sua combustão e na desaceleração do processo de polimerização deste óleo, propicia um perfil de temperatura mais uniforme em sua queima, a qual gera menos emissões de NO_x, porém ao mesmo tempo contribui na diminuição de seu poder calorífico e de sua temperatura de ignição.

Trane et al. (2012) apontaram outros comparativos relevantes que devem ser levados em consideração. Segundo os autores, a acidez do bio-óleo, oriunda do teor de oxigênio, causa problemas de corrosão em tubulações e equipamentos, sendo necessária a utilização de materiais mais resistentes para evitá-la e assim elevam-se as despesas financeiras. O teor de enxofre, apesar de ser menor do que aquele presente nos óleos combustíveis convencionais, também merece atenção porque mesmo baixo, ele pode ser responsável pela desativação de catalisadores por envenenamento, principalmente se forem empregados metais mais sensíveis ao mesmo como o níquel ou metais nobres.

Como se pode observar, existem vários obstáculos a serem vencidos para a substituição efetiva de alguns dos combustíveis fósseis pelo bio-óleo, pois este apresenta características indesejáveis e de alto custo operacional como: como alta viscosidade, instabilidade térmica, incompatibilidade com outros combustíveis convencionais e alta corrosividade. Deste modo,

fazem-se necessárias adaptações e implementos de tecnologia para que sua utilização torne-se uma realidade definitiva (PENG; QY, 2000).

A utilização do bio-óleo quando comparado aos combustíveis fósseis tem uma série de vantagens do ponto de vista ambiental. Podem-se citar os fatos de ele ser uma fonte neutra na emissão de CO₂ (todo carbono que a biomassa emite, ela o reutiliza), que sua queima não emite gases sulfurosos como SO₂ e SO₃ e emite 50% menos gases nitrogenados como NO e NO₂ (MOHAN et al., 2006; ZHANG et al., 2007), os quais, além de serem tóxicos, são alguns dos responsáveis pelo agravamento do efeito estufa e causadores de chuvas ácidas. Também se destaca que o bio-óleo pode ser produzido a partir de detritos orgânicos, o que é extremamente vantajoso, pois além de ser uma fonte energética “limpa”, concomitantemente ajuda-se a resolver o problema do acúmulo de lixo urbano.

A fração aquosa do bio-óleo tem baixo valor agregado e quase nenhuma utilidade, sendo muitas vezes descartada. Uma das soluções para o aproveitamento da mesma seria empregá-la na produção de hidrogênio através de reações de reforma (EKATERINI; LEMONIDOU, 2008; RESENDE et al., 2015).

Devido à vasta gama de componentes presentes na fração aquosa do bio-óleo (principalmente água e ácidos carboxílicos), torna-se extremamente difícil selecionar qual seria a melhor condição operacional visando à produção de hidrogênio a partir da mesma. Uma das alternativas a esta problemática é a escolha de moléculas que possuam características que representem o bio-óleo de forma geral e assim, possam ser usadas como compostos modelo nas reações catalíticas (GALDÁMEZ et al., 2005). Neste aspecto, destaca-se o ácido acético, por ser o mais abundante dentre todos os compostos orgânicos (RESENDE et al., 2015; ZIN et al., 2015). Outras moléculas que se apresentam em grande quantidade na fração hidrofílica também podem ser utilizados como, por exemplo, o acetol (RAMOS et al., 2007).

O maior incentivo para o trabalho com moléculas modelo é a possibilidade de compreensão das reações químicas, da influência das condições experimentais aplicadas, das possíveis causas para a desativação dos catalisadores, dentre outros. Isto é devido ao conhecimento prévio que se tem das moléculas escolhidas, sabendo-se exatamente o que está sendo colocado no meio reacional e assim, é possível recriar condições parecidas em diferentes testes catalíticos, facilitando a comparação entre eles. Além do mais, o uso de moléculas modelo facilita a separação e a análise dos efluentes reacionais, devido ao número limitado de produtos (TRANE et al., 2012).

A Tabela 2, reportada por TRANE et al. (2012), exemplifica as composições de dois tipos de bio-óleo e enfatiza a presença majoritária de água e de ácidos orgânicos, relatada anteriormente. Segundo os autores, “Outros” incluem cetonas, aldeídos e alcoois.

Tabela 2: Composição do bio-óleo produzido por dois tipos diferentes de biomassa. *HPA: hidrocarboneto poliaromáticos (TRANE et al., 2012)

Espécies	85% pinheiro e 15% espruce	Mistura de madeiras macias
Água (% mássica)	20-23	30-35
Ácidos (% mássica)	3-22	3-27
Outros (% mássica)	2-21	2-27
Açúcares (% mássica)	4-9	4-7
Fenóis (% mássica)	3-4	1-3
Lignina (% mássica)	2-18	13-32
HPA (% mássica)	8	3

2.3 REAÇÕES DE REFORMA

A reforma é definida como a conversão catalítica e endotérmica de um combustível líquido, sólido ou gasoso disponível comercialmente para um gás combustível (H_2). A maioria dos processos utiliza hidrocarbonetos leves para a obtenção do hidrogênio. Os hidrocarbonetos leves são aqueles com cadeias carbônicas situadas entre o metano e a nafta, com pontos de ebulição inferiores a $250^\circ C$. Esses compostos podem reagir com a água a altas temperaturas entre 700 e $900^\circ C$ em presença de catalisadores, resultando numa mistura de gases contendo principalmente H_2 , CO , CO_2 e CH_4 (LAOSIRIPOJANA, ASSABUMRUNGRAT, 2005; HALABI et al., 2010; WEI et al., 2012; LEVALLEY et al., 2014).

Uma das principais desvantagens das reações de reforma é a formação excessiva de coque, proveniente justamente das condições severas de temperatura já citadas, as quais propiciam um grande acúmulo de carbono na superfície dos catalisadores utilizados, provocando a eventual desativação dos mesmos (GARCIA et al., 2000; ZHANG et al., 2007).

Dentre todos os combustíveis que podem ser empregados nos processos de reforma catalítica dar-se-á ênfase, neste trabalho, à fração aquosa do bio-óleo oriundo da pirólise da biomassa, da qual a maioria do hidrogênio é propriamente produzida. Uma de suas maiores vantagens é o potencial de produção e recuperação de coprodutos originados da reação de reforma catalítica, que podem sustentar todo o processo, em termos econômicos. Por exemplo, os coprodutos derivados da lignina podem ser usados como substitutos do fenol, em resinas de

fenol-formaldeído ou serem convertidos em hidrocarbonetos aromáticos e éteres utilizados como componentes de gasolina de alta octanagem (GALDÁMEZ et al., 2005).

Como dito anteriormente, as reações de reforma objetivando a produção de hidrogênio ocorrem em condições extremamente severas, com altas temperatura e pressão, pois são altamente endotérmicas. Logo, é comum ocorrer a desativação de catalisadores utilizados no processo reacional devido, principalmente, à deposição de carbono sobre o mesmo. Com o intuito de evitar esse tipo de desativação, uma das medidas mais efetivas a serem adotadas, no caso da reforma a vapor, é o emprego de uma alta razão de vapor d'água/hidrocarboneto, o que infelizmente eleva os custos de operação (MATTOS et al., 2003).

De forma geral, segundo LeValley et al. (2014), a produção de gás hidrogênio a partir da reforma a vapor pode ser esquematizada como mostrado na Figura 3.

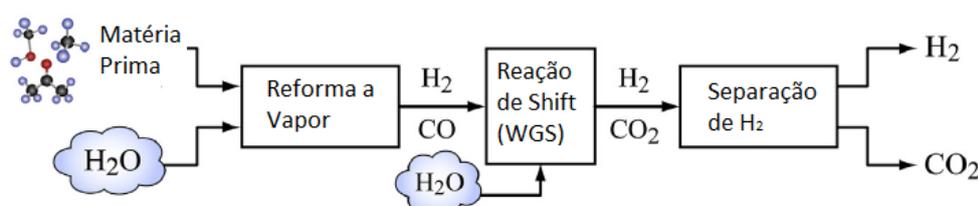
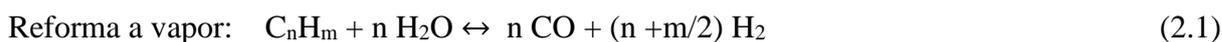


Figura 3: Esquematização da produção de hidrogênio através de reações de reforma à vapor (LEVALLEY et al., 2014).

Geralmente, o processo de reforma a vapor convencional consiste na conversão de hidrocarbonetos juntamente com vapor d'água, a altas temperaturas, em monóxido de carbono e hidrogênio. Esta reação, na maioria das vezes, é acompanhada da reação de “water gas shift” (WGS) ou deslocamento de gás d'água e da reação de metanação. As reações mencionadas são bem conhecidas e vêm sendo reportadas ao longo de décadas na literatura (ROSTRUP-NIELSEN, 1973; ANGELI et al., 2015) e podem ser observadas a seguir:



A reforma a vapor pode ser realizada a partir de diferentes tipos de matérias primas. Compostos como metano, etano, cetonas, ácidos carboxílicos, álcoois e hidrocarbonetos de cadeia longa são os mais reportados na literatura. Porém, ressalta-se que a maioria dos estudos

envolvendo reações de reforma a vapor tem como foco o metano, devido ao fato de ele ser um recurso bastante abundante, uma molécula mais simples e apresentar condições mais favoráveis na formação de H₂, em relação às demais matérias primas (WEI et al., 2012).

HALABI et al. (2010) relataram que as reações de reforma de metano podem ser descritas segundo às reações 2.4, 2.5 e 2.6.



Em operações catalíticas a altas temperaturas, tanto a Equação 2.5 como a Equação 2.6, reação WGS e metanação reversa, respectivamente, sempre aparecem associadas à reação de reforma a vapor de metano, equação 2.4. A metanação reversa é termodinamicamente e linearmente dependente da reforma a vapor e da reação de shift, porém cineticamente independente (LAOSIRIPOJANA, ASSABUMRUNGRAT, 2005; HALABI et al., 2010).

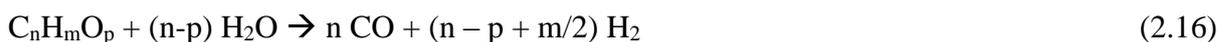
Os mecanismos da reforma a vapor de metano sobre catalisadores de níquel suportados, propostos por Bengaard et al. (2002), são apresentados pelas Equações 2.7 a 2.15, a seguir:



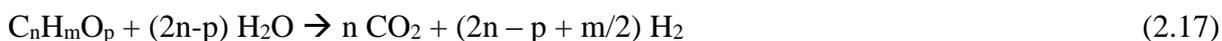
A cinética de reforma a vapor do metano vem sendo amplamente estudada. Segundo Laosiripojana e Assabumrungrat (2005), existe um consenso geral de que a ordem da reação em relação ao metano é sempre igual a 1. Entretanto, existem algumas divergências quanto aos

demais parâmetros cinéticos, dentre eles a dependência da concentração de água e do H₂, principalmente devido ao uso de catalisadores e às condições experimentais diferentes. Trabalhos que relatam os diferentes impactos dos parâmetros cinéticos sobre o comportamento das reações de reforma são facilmente encontrados na literatura (RAMIREZ-CABRERA et al., 2003; WEI, IGLESIA, 2004; LAOSIRIPOJANA, ASSABUMRUNGRAT, 2005; HALABI et al., 2010).

A análise de resultados e principalmente de mecanismos envolvendo o metano em reações de reforma são bastante importantes, já que alguns deles podem ser observados em oxigenados orgânicos presentes na fração aquosa do bio-óleo, como por exemplo, no ácido acético. Vários autores, como Ekaterini e Lemonidou (2008), Trane et al. (2012), Mohanty et al. (2012), relataram que a reação de reforma a vapor de tais componentes de forma genérica, pode ser representada pela equação 2.16.



A reação anterior quando combinada com a reação WGS torna-se:



Reações de decomposição térmica normalmente também acontecem devido à instabilidade intrínseca dos compostos oxigenados, mas essa reação deve ser minimizada com a gradativa formação de coque. A decomposição de oxigenados genéricos pode ser representada pela equação 2.18.



A reforma a vapor de compostos oxigenados é endotérmica e por isso favorecida pela operação em altas temperaturas. Baixas pressões também podem favorecê-la, uma vez que há um aumento do número de mols no sentido de formação dos produtos.

O uso de temperaturas altas no processo de reforma catalítica possui dois efeitos principais. O primeiro é que a reação de WGS é deslocada para o lado de formação de CO e H₂O, um efeito indesejável, pois diminui a concentração de H₂. O segundo é que o metano formado também é reformado o que requer altas temperaturas para a conversão total dos reagentes. Conclui-se que para maximizar as taxas de rendimento de H_{2(g)} nas reações de

reforma a vapor é conveniente operá-la em temperaturas elevadas e, paralelamente, projetar um sistema em que catalisadores propícios à realização de reações de shift são colocados na saída do reator, onde as temperaturas se encontram menos elevadas, favorecendo este tipo de reação (TRANE et al., 2012).

De acordo com ZHANG et al. (2014), a conversão de ácido acético para a produção de hidrogênio pode ser feita por meio de quatro rotas principais: reforma a vapor, decomposição, cetonização e desidratação. A reforma à vapor, de interesse neste trabalho, é uma rota endotérmica que produz altas taxas de H₂ e CO₂, cuja reação química global está representada pela equação 2.19.



As demais reações que podem ocorrer durante a reforma de ácido acético, incluindo as já citadas rotas de decomposição, cetonização e desidratação, foram reportadas por TRANE et al. (2012), e são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Reações químicas envolvendo ácido acético, que ocorrem no processo de reforma a vapor (TRANE et al., 2012).

Nº da Reação	Nome	Reação Química
1	SR (Reforma à Vapor)	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
2	Cetonização	$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3	SR da acetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 6\text{H}_2$
4	Decomposição 1	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
5	Decomposição 2	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
6	Desidratação	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CO}$
7	SR da ceteno	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
8	União de ceteno	$2\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO}$
9	União de acetona 1	$2\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CCHCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
10	União de acetona 2	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CCHCOCH}_3 \rightarrow \text{C}_9\text{H}_{12} + 2\text{H}_2\text{O}$
11	União de acetona 3	$\text{C}_9\text{H}_{12} \rightarrow \text{Coque}$

Para o melhor entendimento das reações de reforma do ácido acético, alguns mecanismos de reação foram propostos na literatura. Gursahani et al. (2001) relataram a cinética das quebras de ácido acético (moléculas acetil e acetato) nas reações de reforma a vapor, em catalisadores de platina. O mecanismo de reação é mostrado pelas Equações 2.20 a 2.24.



Takanabe et al. (2004) também realizaram estudos sobre a reforma a vapor do ácido acético em catalisadores de platina suportados em zircônia (Pt/ZrO₂) e propuseram que o primeiro passo da reação seria uma adsorção dissociativa do ácido, formando as espécies acetato ou acetil na superfície da platina, como é mostrado nas Equações 2.25 e 2.26.



Ainda segundo Takanabe et al. (2004), depois de formadas, as espécies acetil e acetato podem ser decompostas para CO, CO₂ e CH_x (sendo $x \leq 3$), através do mecanismo proposto por Gursahani et al. (2001). As moléculas de CH_x podem tanto passar por um processo de polimerização, quanto reagir com espécies OH⁻ (formado através da adsorção dissociativa do vapor de água) para formar óxidos de carbono e H₂.

Vagia e Lemonidou (2008a) fizeram um estudo termodinâmico, que pode ser visto na Figura 4, no qual avaliaram a influência da temperatura na concentração percentual dos produtos oriundos tanto da reforma autotérmica (cujos resultados estão representados pelas linhas contínuas) quanto da reforma a vapor de ácido acético (resultados apresentados pelas linhas tracejadas). Nesta análise manteve-se a razão molar H₂O/CH₃COOH igual a 6 e seu objetivo principal era encontrar qual seria a razão molar O₂/CH₃COOH ótima que minimizasse a quantidade de energia necessária para a operação da reforma autotérmica frente à reforma a vapor do ácido acético, usado como composto modelo da fração aquosa do bio-óleo.

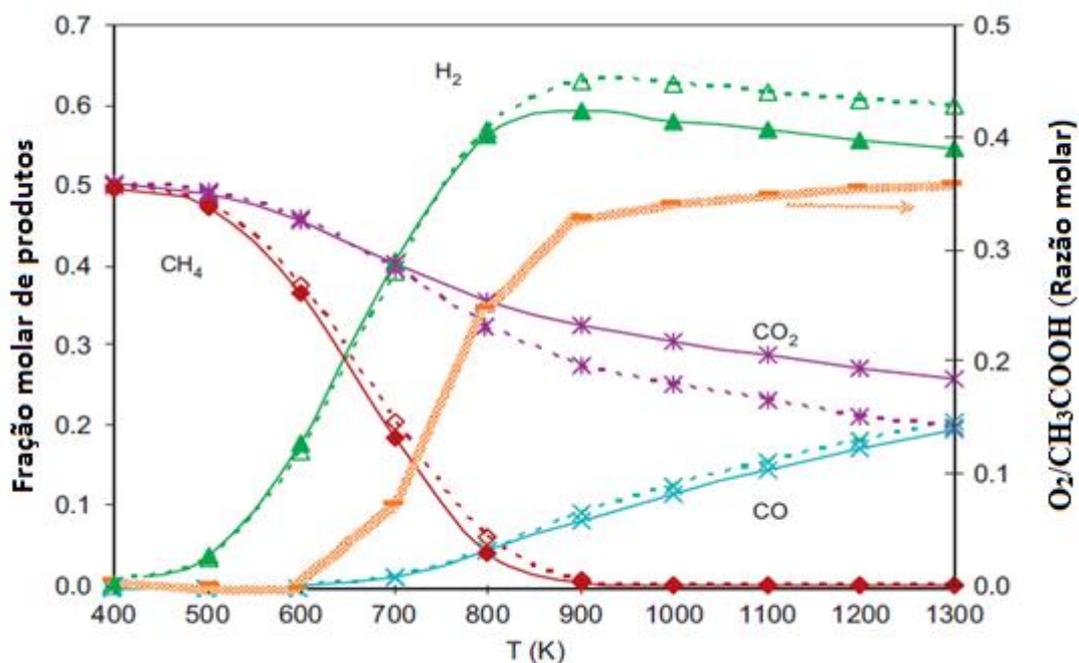


Figura 4: Concentração molar de produtos em função da temperatura, na reação de reforma autotérmica do ácido acético (VAGIA; LEMONIDOU, 2008).

Através das análises, Vagia e Lemonidou (2008) observaram que a temperatura de operação influencia diretamente na concentração molar de produtos da reforma autotérmica e na razão molar O_2/CH_3COOH . O rendimento máximo em hidrogênio foi obtido para temperaturas em torno de 900 K (627 °C) e que em temperaturas superiores a esta, passava a haver o desfavorecimento da produção de H_2 , evidenciado pelo decréscimo brando da curva. Os autores ainda concluíram que existe uma diferença considerável entre os resultados de reforma a vapor e reforma oxidativa de ácido acético em temperaturas acima de 800 K (527 °C), que foi atribuída à participação da reação de oxidação. Isto pode ser explicado, pois em temperaturas relativamente baixas, em que ocorrem predominantemente reações de decomposição, o consumo de O_2 é muito pequeno e, por isso, o desempenho das duas reações, tanto de reforma a vapor quanto autotérmica, é semelhante. Também foi observado que a medida em que as reações de reforma tornam-se mais relevantes, aumenta-se a energia necessária para que elas ocorram e, conseqüentemente, aumenta-se a demanda de oxigênio na reação de reforma autotérmica. Os autores atribuíram a queda de H_2 na reforma autotérmica com relação a reforma a vapor ao consumo do gás durante a reação de combustão, que acontece de forma paralela. Além disso, afirmaram que o número de mols de hidrogênio no equilíbrio

termodinâmico é determinado pela reação de deslocamento gás-água, a qual acompanha as reações de reforma.

A razão molar entre a quantidade de vapor d'água e carbono nos reagentes é outro parâmetro de suma importância nas reações de reforma, porque ela afeta não só na produção de hidrogênio, mas também no acúmulo de carbono no meio reacional. Um aumento nesta razão molar ocasiona o aumento da pressão parcial da água e isso possibilita a gaseificação do carbono depositado no processo (na forma de CO e CO₂, por exemplo) e dificulta a decomposição térmica dos reagentes oxigenados (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2008). A razão molar H₂O/CH₃COOH foi avaliada no estudo termodinâmico de Vagia e Lemonidou (2008a), em uma temperatura fixa de 627 °C (temperatura em que houve seletividade máxima de H₂), como pode ser visto na Figura 5.

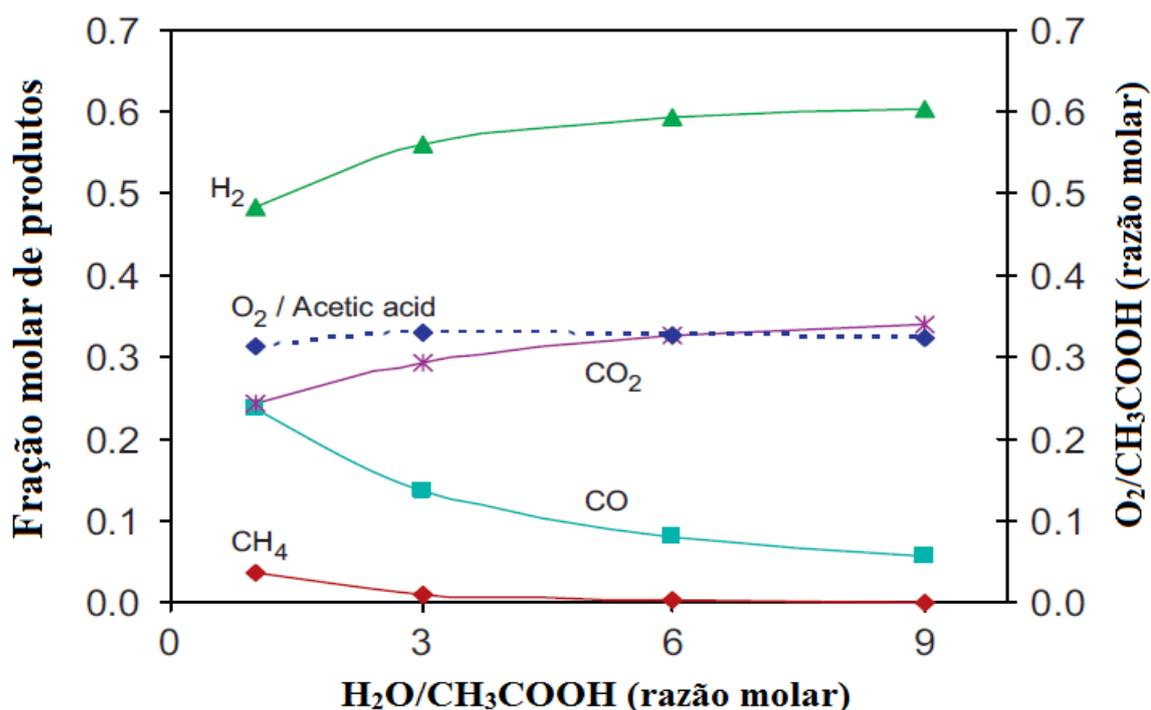


Figura 5: Concentração molar dos produtos em função da razão molar H₂O/CH₃COOH na reação de reforma autotérmica do ácido acético (VAGIA; LEMONIDOU, 2008).

Em suas análises, Vagia e Lemonidou (2008a) observaram que a fração molar de hidrogênio aumenta consideravelmente com o aumento da razão molar H₂O/CH₃COOH, sendo que a maior concentração de H₂ foi obtida quando a razão H₂O/CH₃COOH foi igual a 9. Eles atribuíram este resultado à reação de WGS, que sofre um deslocamento em seu equilíbrio termodinâmico para o lado de consumo de H₂O, devido ao excesso de água no meio reacional,

favorecendo a produção de hidrogênio e de CO₂. O efeito do vapor também influencia na quantidade de oxigênio necessária para neutralizar a reação de reforma, de modo que, quanto maior a quantidade de O₂ para fornecer o calor necessário da reação, maior a quantidade de H₂ produzida.

2.4 ESCOLHA DOS CATALISADORES

Uma das formas mais efetivas para diminuir os custos de produção em larga escala do gás hidrogênio é através do desenvolvimento de catalisadores. Segundo LeValley et al. (2014), devem ser feitos investimentos na busca de catalisadores com maiores taxas de conversão, menos propícios à desativação e que operem em temperaturas mais brandas (demandem menores quantidades de energia). Tais características melhorariam, por exemplo, a atividade das reações de reforma a vapor e/ou oxidativa e também as reações WGS, largamente empregadas na síntese de hidrogênio.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que testam uma série de catalisadores objetivando a produção do hidrogênio e gás de síntese. Cita-se, por exemplo, estudos com catalisadores de ródio (VAGIA; LEMONIDOU, 2008), platina (TAKANABE et al., 2004) e rutênio (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2008), dentre outros metais nobres, os quais apresentaram atividade bastante satisfatória para as reações de reforma e resistentes às deposições de carbono.

Vagia e Lemonidou (2008) realizaram reações de reforma a vapor em dois componentes modelos do bio-óleo, ácido acético e acetona, sobre catalisadores de níquel (5% em peso) e metais nobres (0,5% em peso de Rh ou Ir), suportados em aluminatos de cálcio (CaO.2Al₂O₃ e 12CaO.7Al₂O₃). As reações foram feitas em três temperaturas diferentes (550, 650 e 750 °C), a velocidade espacial foi de 30.000 h⁻¹ e razão de vapor por carbono foi de 3 (S/C = 3). Os resultados mostraram que o ácido acético foi facilmente reformado a H₂ pelos catalisadores propostos, com taxas aproximando-se do equilíbrio químico. Tais taxas mostraram-se dependentes do tipo de metal usado e também do suporte. Os melhores rendimentos foram obtidos para catalisadores de Ni (5%Ni/CaO.2Al₂O₃), enquanto os catalisadores de ródio (0,5%Rh/CaO.2Al₂O₃) apresentaram as melhores resistências ao coqueamento. Estes dois catalisadores, que apresentaram melhor desempenho, foram testados na reforma da acetona e também mostraram alta atividade, baixa deposição de coque e uma pequena superioridade dos catalisadores de ródio em termos de produção de H₂.

Takanabe et al. (2004) utilizaram ácido acético como composto modelo na reação de reforma a vapor usando catalisadores de platina suportados em zircônia (Pt/ZrO₂) e obtiveram rendimentos em H₂ próximos aos do equilíbrio termodinâmico. A análise dos autores mostrou que a platina foi essencial para que a reforma a vapor ocorresse e que a zircônia teve papel fundamental na manutenção da atividade do catalisador durante o tempo de análise, além de também ter contribuído na formação de oligômeros nas condições investigadas. Seus resultados mostraram que as reações de reforma a vapor acontecem na interface entre Pt-ZrO₂ e a desativação dos catalisadores ocorre quando as interfaces são bloqueadas por oligômeros formados durante o processo.

Basagiannis e Verykios (2008) realizaram a reforma a vapor do ácido acético como composto modelo do bio-óleo através de catalisadores de rutênio suportados em alumina e magnésia/alumina. O principal objetivo dos autores foi estudar o comportamento do sistema em uma faixa ampla de temperatura e verificar a influência dos suportes na atividade catalítica. Suas conclusões foram que, na presença de Ru, a reação catalítica acontece em temperaturas menores (demandam menos energia para ocorrerem) e que a taxa de produção de hidrogênio também aumenta, com relação às reações operadas na ausência de Ru. O rutênio realiza a reação de reforma a vapor e, ao mesmo tempo, retarda a taxa de deposição de carbono na superfície do catalisador, o que é ideal nesse tipo de reação e o torna extremamente atrativo. A adição de MgO ao Al₂O₃ também teve um efeito positivo na deposição de carbono durante a reação.

Alguns dos estudos recentes de catalisadores para produção de hidrogênio envolvem a utilização de compostos bi ou, até mesmo, tri metálicos. Segundo WEI et al. (2012), a associação de metais na produção de catalisadores resulta em compostos únicos, cujas propriedades estão fortemente associadas às novas estruturas eletrônicas e geométricas. Pesquisas apontam características significativamente melhores de tais compostos frente aos catalisadores monometálicos, como melhores taxas de conversão, seletividade para H₂, estabilidade e condições mais favoráveis de operação. No entanto, deve-se atentar-se ao fato de que compostos bi ou tri metálicos são mais complexos de serem sintetizados e caracterizados, justamente pela variação e combinação entre os diferentes tipos de metais.

Profeti et al. (2009) trabalharam com catalisadores bimetálicos, que foram sintetizados a partir de catalisadores de níquel do tipo Ni/CeO₂-Al₂O₃, impregnados com soluções de Pt, Pd, Ir e Ru obtendo-se os compostos NiPt, NiPd, NiIr e NiRu (todos suportados em céria-alumina). Para estudar o efeito desses metais nobres na atividade catalítica, eles utilizaram esses catalisadores para efetuar reações de reforma a vapor do etanol, outro composto que também pode ser usado como molécula modelo do bio-óleo. As reações foram conduzidas de 450 a

600°C, a uma razão molar água/etanol (3:1) e analisou-se também a distribuição de produtos oriundos do processo, cujos majoritários foram H₂, CO, CO₂ e CH₄. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Seletividades de H₂, CO, CO₂ e CH₄, conversões (%) e taxa de deposição de coque durante a reforma a vapor do etanol usando catalisadores de Ni suportados em céria/alumina e impregnados por diferentes metais (PROFETI et al., 2009)

Cat.	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	Conversão 450 °C	Conversão 600 °C	Coque (mmol/h)
Ni	2,75	0,45	0,86	0,41	32	98	0,223
NiIr	3,01	0,55	0,87	0,48	95	99	0,066
NiPd	4,43	0,81	1,31	0,66	98	100	0,104
NiPt	3,22	0,55	1,01	0,88	90	100	0,050
NiRu	3,08	0,56	0,87	0,42	87	99	0,165

Os resultados mostraram que os catalisadores impregnados com metais nobres obtiveram desempenhos melhores do que o de níquel puro. Todos os catalisadores impregnados com metais forneceram maiores rendimentos em H₂ maiores, melhores conversões e menores taxas de coqueamento. Na reforma a vapor de etanol, o melhor desempenho foi atingido pelo catalisador de paládio NiPd/CeO₂-Al₂O₃, na temperatura de 600°C. Uma desativação progressiva foi observada no Ni/CeO₂-Al₂O₃ durante a reação a 450°C, enquanto os catalisadores impregnados com os metais nobres exibiram excelente estabilidade, sem desativação no tempo de experimento. Segundo os autores isso aconteceu, porque os metais nobres estabilizaram os sítios de Ni, que permaneceram em sua forma reduzida durante todo o processo. Além do mais, um efeito eletrônico causado pela interação do Ni com os demais metais podem explicar o efeito benéfico na atividade catalítica das reações de reforma.

2.4.1 Catalisadores de Níquel Suportados

Anteriormente, foram mostrados alguns trabalhos que relataram as vantagens do uso de metais nobres em reações de reforma do ácido acético. Foi provado que eles possuem características bastante almejadas nesse tipo de processo, como alta resistência à deposição de coque, rendimento e seletividade elevados em H₂ e desativação lenta. No entanto, sob o ponto de vista da indústria, os catalisadores utilizados devem ter baixo custo para que possam ser empregados em larga escala e tornar o processo economicamente viável. Por este aspecto, os catalisadores de níquel, mesmo que mais susceptíveis à desativação por deposição de carbono,

menos seletivos e eficientes, quando comparados aos metais mais nobres como Pt, Ru e Rh, aparecem como uma boa alternativa, já que são mais baratos (ROH et al., 2003; LI et al., 2012). Além disso, o níquel é diversas vezes mais abundante na natureza do que os metais nobres citados, principalmente em relação ao rutênio, que devido à sua baixa disponibilidade teria apenas uma pequena parcela no mercado de reforma a vapor e um baixo impacto sobre o mesmo (LAOSIRIPOJANA, ASSABUMRUNGRAT, 2005). Outra importante vantagem a ser citada é que o níquel possui alta capacidade de quebrar ligações entre carbonos (C-C) e entre carbono e hidrogênio (C-H). No entanto, é de suma importância frisar que a natureza do suporte usado no processo influencia diretamente na atividade catalítica do Ni, afetando sua dispersão, área superficial e estabilidade (HU; LU, 2010; NOGUEIRA et al., 2014).

Atualmente, a produção em larga escala de hidrogênio e gás de síntese é baseada em reações de reforma utilizando catalisadores de níquel suportados. Os suportes de alumina, tanto a α -Al₂O₃ quanto a γ -Al₂O₃, são alguns que merecem destaque devido principalmente ao seu baixo custo. No entanto, os dois tipos de alumina não possuem estabilidade satisfatória para reações de reforma, seja pela desativação por deposição de carbono ou por sua deteriorização devido à exposição às altas temperaturas (responsáveis pelo efeito de sinterização, no qual a área superficial catalítica é diminuída devido ao fechamento dos poros do metal), intrínsecas a esse tipo de processo. Desta forma, é preciso que esses suportes sejam modificados ou mesmo que se escolham outros mais propícios às condições empregadas das reações de reforma a vapor. Roh et al. (2003) e Laosiripojana e Assabumrungrat (2005) reportaram que suportes como ZrO₂, MgO, MgAl₂O₄, CaAl₂O₄, dentre outros, são amplamente reportados na literatura e que existem vários estudos em andamento na busca de novos catalisadores com maior estabilidade e atividade para reações de reforma.

A quantidade mássica e o tamanho das partículas de níquel nos catalisadores possuem efeito direto no desempenho dos mesmos e na seletividade dos produtos oriundos das reações de SR realizadas. Li et al. (2012) afirmaram que a quantidade de Ni em um suporte afeta a interação entre ambos, assim como a dispersão do Ni no suporte (tamanho de cristalitos), o que posteriormente influencia no comportamento catalítico das espécies. De forma geral, as espécies metálicas apresentam alta dispersão sobre o suporte quando há uma baixa concentração das mesmas (porcentagem mássica baixa) e tendem a se agregar, formando partículas maiores, quando há o emprego de altas concentrações das mesmas.

O entendimento da relação entre a dispersão do níquel e seu comportamento catalítico é de suma importância para o preparo de catalisadores de Ni mais seletivos, estáveis e ativos. Li et al. (2012) investigaram os efeitos da quantidade mássica e do tamanho de partículas de Ni

em reações de reforma a vapor, sobre catalisadores de níquel suportados em zircônia, utilizando ácido acético como reagente. O objetivo dos autores era analisar a distribuição dos produtos gerados e a formação de coque ao longo da reação. O preparo dos catalisadores foi realizado variando-se a quantidade mássica de Ni de 0 a 23%, pelo método da impregnação. Os testes de desempenho foram feitos em um reator de quartzo de leito fixo, com temperaturas variando de 250 a 500 °C. Os catalisadores foram calcinados a 500°C e reduzidos durante 3h, passando-se uma mistura H₂/N₂ com 50 % de H₂, a uma taxa de 60 mL/min. Os testes de estabilidade foram conduzidos utilizando uma razão S/C igual a 1 e a velocidade da mistura água ácido acético de 10,1 h⁻¹ (LHSV = 10,1 h⁻¹) a uma temperatura de 500 °C durante 360 minutos. Os autores concluíram que os catalisadores que continham até 16 % de Ni em massa não apresentaram mudanças no tamanho médio de cristalitos, ao passo que os que possuíam uma porcentagem mássica acima deste valor, apresentaram um aumento significativo em seus tamanhos de partículas. O tamanho médio de cristalitos de cada precursor foi calculado através da equação de Scherrer e os resultados obtidos podem ser vistos através da Figura 6.

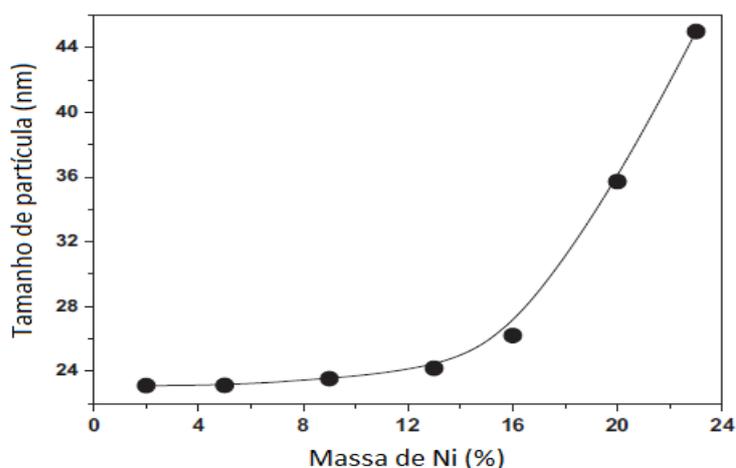


Figura 6: Tamanho de partículas em função da massa de níquel usada nos catalisadores (LI et al., 2012).

Este mesmo trabalho relata a influência do teor mássico de Ni na formação de coque durante a reação de reforma a vapor do ácido acético. Li et al. (2012) observaram que houve a diminuição da produção de coque aumentado-se a quantidade de níquel até 16% em massa e, com teores de Ni variando de 20 a 23%, a quantidade de coque passou a aumentar. Segundo os autores, a polimerização da acetona, formada nas reações, é a principal fonte de formação de depósitos de coque nos catalisadores com baixa quantidade de Ni. Além disso, a decomposição do metano e do CO são as principais rotas na formação de coque para os catalisadores com maior quantidade de Ni, pois são favorecidas com a presença de partículas grandes. Em

temperaturas mais elevadas, de 500°C, o metano contribuiu mais para a formação de coque do que o CO. A quantidade de coque depositada em cada um dos catalisadores foi medida por uma análise termogravimétrica, é mostrada na Figura 7.

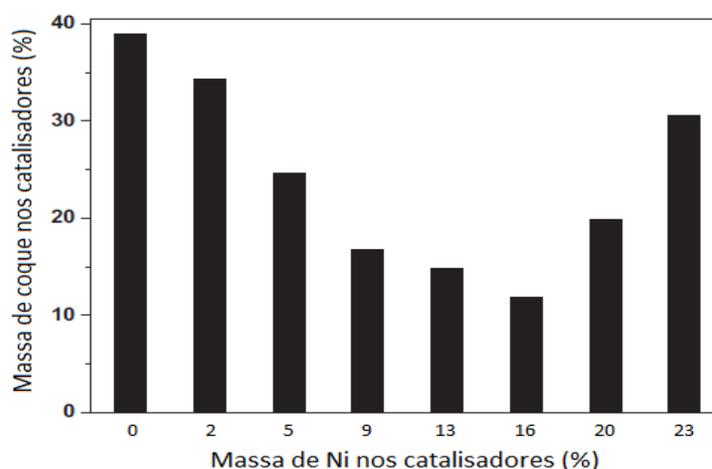


Figura 7: Quantidade de coque depositada sobre os catalisadores em função da massa de Ni empregada (LI et al., 2012).

A literatura também mostra que os catalisadores de níquel comerciais possuem boa atividade em reações de reforma de líquidos derivados da biomassa (ZHANG et al., 2007), como a fração aquosa do bio-óleo. De acordo com GARCIA et al. (2000), isto é devido à presença de uma maior quantidade de sítios hidrofílicos nas vizinhanças dos cristais de níquel com relação a outros metais, como o cobalto, o que propicia um incremento na estabilidade do catalisador. Os autores ainda afirmam que apesar da desativação catalítica ocorrer de modo mais acentuado, quando usados compostos provenientes do bio-óleo em relação ao gás natural ou nafta, os catalisadores de níquel podem ser regenerados por vapor ou gaseificação de CO₂ após a desativação. Estes fatos foram comprovados por outros autores como Czernik et al. (2004), que mostraram que o tempo necessário para que a regeneração catalítica ocorra pode variar entre 20 minutos a duas horas.

Na literatura, são encontrados trabalhos sobre a reforma a vapor do ácido acético (usado como molécula modelo da fração aquosa do bio-óleo), usando catalisadores de níquel em diferentes suportes. Diversas variáveis foram estudadas e seus efeitos relatados. Hu e Lu (2010) estudaram a reação de reforma a vapor do ácido acético em catalisadores a base de níquel e de outros metais de transição. Foram utilizados suportes do tipo γ -Al₂O₃ (129 m²/g, 0,35–0,60 mm) e 20 % em peso dos metais a serem analisados (Ni, Co, Fe e Cu). As reações foram realizadas

em um reator de leito fixo a temperaturas de 300 a 600 °C. Os resultados reacionais de conversão e seletividade, obtidos pelos autores, podem ser vistos na Figura 8.

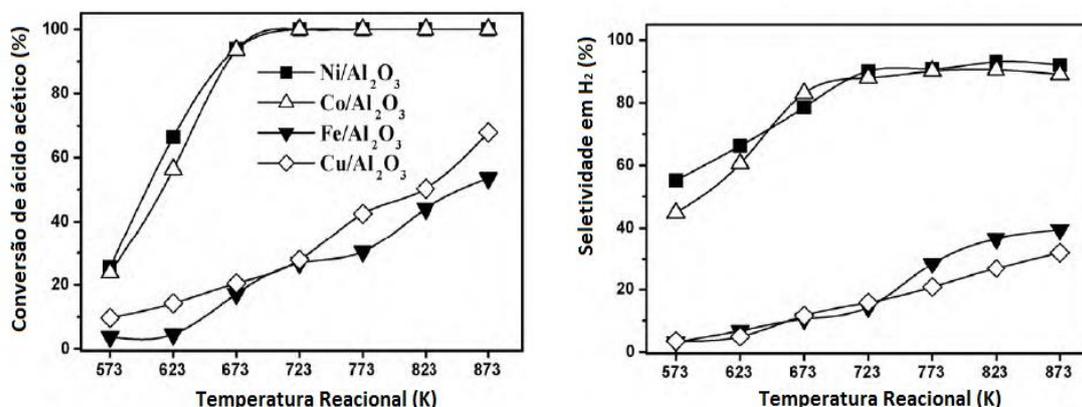


Figura 8: Conversão de ácido acético e seletividade em H₂ em função da temperatura reacional (HU; LU, 2010).

Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ mostraram-se ativos para a reação de reforma do ácido acético, ao contrário do Cu/Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃, os quais apresentaram baixas atividades. Segundo os autores isso aconteceu devido à diferença de fase ativa dos metais na quebra de ligações C-C e C-H, presentes no ácido acético, onde são formados intermediários CO_x, CH_x e H_{ads}, precursores da formação dos produtos CO₂, CH₄ e H₂. Como Fe e Cu mostram-se ineficazes, os autores focaram-se em comparar detalhadamente os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ quanto à seletividade para H₂, estabilidade e atividade catalítica. Eles concluíram que o catalisador de Ni foi mais estável, pois resistiu melhor ao processo de sinterização, à deposição de coque e ao processo de oxidação da fase ativa, ao passo que o de Co sofreu rápida desativação.

Nogueira et al. (2014) investigaram a atividade e deposição de carbono em catalisadores de níquel promovidos com magnésio e suportados em γ -Al₂O₃ (usado para se obter catalisadores de Ni com grande área superficial), na reforma a vapor de ácido acético. Neste estudo, foram preparados catalisadores de Ni (15%Ni/ γ -Al₂O₃) e de Ni modificados com Mg com 15% de Ni em peso e variando-se as quantidades de Mg de 1 a 10% em peso (1%Mg/ γ -Al₂O₃, 5%Mg/ γ -Al₂O₃ e 10%Mg/ γ -Al₂O₃). A temperatura reacional foi mantida entre 500 e 600°C, em um reator de leito fixo e a mistura reacional foi usada na proporção molar H₂O/Ácido acético de 2:1. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o catalisador 15Ni5Mg/Al apresentou os melhores resultados, com menores quantidades de deposição de coque e maiores conversões, como pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5: Conversão de ácido acético e deposição de coque às temperaturas de 500 e 600°C (NOGUEIRA et al., 2014).

Catalisadores	Conversão (%)		Coque	
	500 °C	600 °C	500 °C mmol	600 °C mmol
			C/h	C/h
15Ni/Al	98	93	0,103	0,079
15Ni1Mg/Al	94	97	0,125	0,088
15Ni5Mg/Al	96	96	0,114	0,057
15Ni10Mg/Al	92	93	0,112	0,050

A análise de difratograma de raios-X mostrou que a adição de Mg nos catalisadores calcinados não acarreta nenhuma mudança no comportamento do Ni. Porém, os catalisadores que possuem magnésio em suas composições apresentaram maior resistência à desativação por coque e alta atividade catalítica. Isto pode ser explicado pela menor acidez do suporte contendo Mg ($MgAl_2O_4$), quando comparado ao suporte $\gamma-Al_2O_3$, e à sua capacidade de minimizar o efeito de sinterização das partículas de Ni. Foi observado que a inserção de Mg na composição do catalisador causou a redução no tamanho das partículas de Ni, de 15,0nm no catalisador 15Ni/Al para 9,5 nm no catalisador 15Ni5Mg/Al.

Os autores ainda concluíram que a temperatura de operação de 600°C é mais apropriada para catalisadores que possuem os metais Ni e Mg em sua composição, pois observaram que a 500°C a seletividade em H_2 em todos os catalisadores são similares ao passo que a 600°C, o 15Ni5Mg/Al apresentou melhor performance na produção de hidrogênio, além de mostrar alta estabilidade durante a reação de reforma a vapor de ácido acético de duração de 24h. Os autores atribuíram este fato à capacidade do MgO de resistir ao processo de sinterização, à baixa acidez do $MgAl_2O_4$ quando comparado ao Al_2O_3 e também à interação entre o Ni e o $MgAl_2O_4$, que promoveu uma maior atividade e resistência ao processo de coqueamento.

2.4.2 Hidrotalcitas

Dentre os precursores catalíticos que possuem níquel em suas composições e que podem ser empregados em reações de reforma para produzir hidrogênio, podem-se destacar as hidrotalcitas. As hidrotalcitas, também conhecidas como argilas aniônicas ou compostos duplo lamelares (HDL), são estruturas lamelares, na qual há a presença de cargas positivas oriundas

dos metais, presentes em tais estruturas, e de cargas negativas vindas de ânions utilizados no preparo das mesmas (CAVANI et al., 1991). As principais vantagens de sua utilização ou de seus derivados como precursores catalíticos, frente a catalisadores suportados, são a capacidade de acomodar uma grande variedade de metais di e trivalentes e de formar óxidos mistos uniformes com grande área superficial, boa dispersão da fase metálica, estabilidade térmica e com capacidade de reconstruir a estrutura lamelar inicial (ZENG et al., 2013; MONTAÑEZ et al., 2014). A fórmula estrutural de tais compostos pode ser escrita como $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]_x(A^{-n})_{x/n}y \cdot H_2O$, na qual M^{2+} e M^{3+} são metais divalentes e trivalentes, respectivamente, A é um ânion de compensação qualquer, y é o número de moléculas de água localizadas entre lamelas e x é a relação entre metais, que pode ser escrita como: $x = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$ (LI et al., 2010; ZENG et al., 2013; MONTAÑEZ et al., 2014; ASHOK et al., 2015).

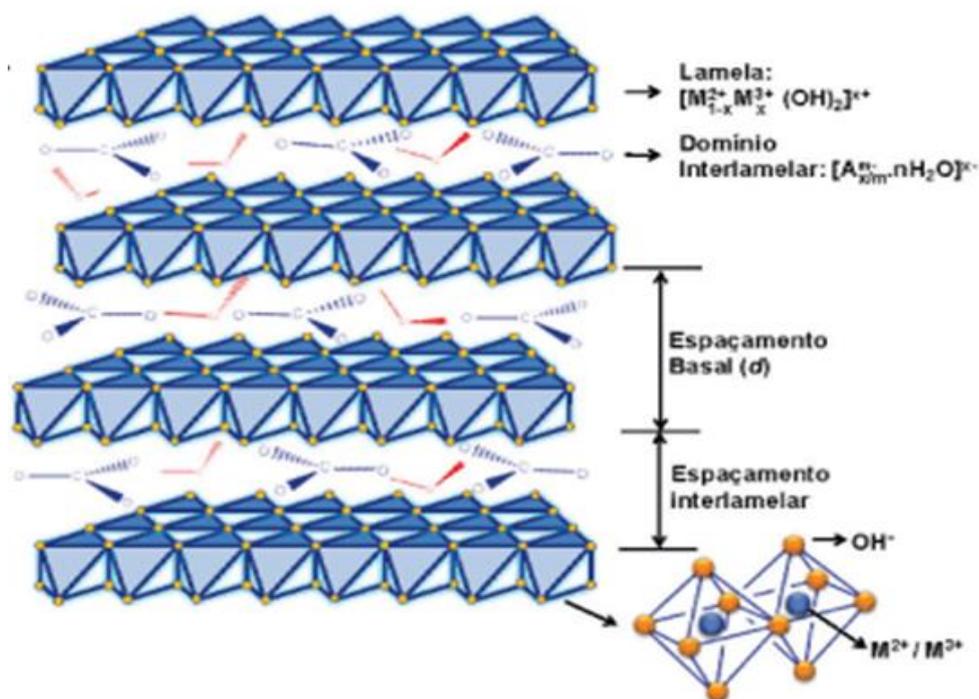


Figura 9: Representação esquemática da estrutura lamelar das hidrotalcitas (CUNHA et al., 2010).

A estrutura das hidrotalcitas é similar à da brucita, Mg(OH)₂, a qual possui lamelas octaédricas compostas pelos cátions Mg²⁺ ligados aos seis grupos hidroxilas. Quando se substitui parcialmente parte dos íons Mg²⁺ por Al³⁺ de forma isomórfica, ocorre a formação da hidrotalcita, gerando uma carga positiva parcial [Mg₃Al(OH)₈]⁺ compensada pelos ânions usados, geralmente carbonatos [(CO₃)_{1/2} · 2H₂O]⁻, que ficam localizados dentro da região

interlamelar (MONTAÑEZ et al., 2014). O desenho esquemático da estrutura lamelar das hidrotalcitas foi representado através da Figura 9.

A primeira patente registrada no estudo desse tipo de composto foi em 1970, na qual foi reportada como um precursor que otimiza rotas de hidrogenação, porém a hidrotalcita (descoberta em torno de 1842, na Suécia) também pode ser encontrada na natureza sob a forma de hidroxicarbonato de magnésio e alumínio (CAVANI et al., 1991). A primeira fórmula registrada para uma hidrotalcita foi $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (MANASSE et al., 1915) sendo que, na época, acreditava-se que tais compostos eram uma mistura de hidróxidos. Com o passar das décadas, estudos levaram à fórmula genérica, citada anteriormente, $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]_x(A^{-n})_{x/n} \cdot y \cdot H_2O$, além do fato de que se passou a reportá-las como compostos com estrutura lamelar. Tal mudança estrutural ocorreu na década de 1960, através da análise de raios X nos cristais da estrutura, como relatado por ALLMANN (1968 *apud* CAVANI et al., 1991) e TAYLOR (1969 *apud* CAVANI et al., 1991). Ambos chegaram à conclusão de que, na verdade, os cátions estavam presentes em uma camada enquanto os ânions carbonato e a água localizavam-se entre lamelas.

Geralmente, as hidrotalcitas são preparadas pelo método de coprecipitação de sais inorgânicos em meio aquoso, mantendo-se o pH constante. Este método, segundo Cavani et al. (1991), é comprovadamente um dos mais confiáveis e reprodutíveis para preparação de precursores de metais não nobres. Através desta técnica, obtêm-se precursores homogêneos, com dois ou mais elementos intrinsecamente misturados, o que favorece o aumento dos efeitos sinérgicos. Durante o preparo, são necessários muitos cuidados e várias considerações teóricas para que o precursor formado tenha exatamente as propriedades desejadas para a reação química em questão. Fatores como composição dos metais, condições de precipitação (temperatura do meio, velocidade de agitação da solução e envelhecimento), tipos de reagentes, lavagem, secagem, calcinação e ativação são de extrema importância e devem ser rigorosamente estudados e padronizados para se evitar, por exemplo, segregações químicas e falta de homogeneidade.

A escolha dos metais utilizados na síntese das hidrotalcitas varia de acordo com a necessidade e das condições reacionais. Industrialmente, opta-se por aqueles que aliem abundância, eficiência e competitividade econômica. Além disso, segundo Miyata e Kumura (1973, *apud* CAVANI et al., 1991), para que esta síntese seja quimicamente possível é necessário avaliar o raio atômico do íon metálico em estudo. Isso acontece, pois os íons bi e trivalentes, ou seja, M(II) e M(III) são locados nos espaços deixados pelos grupos OH⁻, assim

como na estrutura da brucita e por isso, a brucita pode ser considerada como base de estudo na síntese da hidrotalcita. Conclui-se que os metais a serem utilizados no precursor devem ser capazes de formar a estrutura octaédrica e possuir raio atômico próximo ao do magnésio, do contrário, a mesma dificilmente será sintetizada, como são os casos do Be^{2+} , que possui raio atômico muito pequeno ou do Ba^{2+} , que possui raio atômico muito grande.

A Tabela 6 mostra os raios atômicos de alguns cátions bivalentes e trivalentes reportados na literatura.

Tabela 6: Relação entre alguns dos metais bi e trivalentes com seus respectivos raios atômicos em angstroms.

M(II)	Be 0,30	Mg 0,65	Cu 0,69	Ni 0,72	Co 0,74	Zn 0,74	Fe 0,76	Mn 0,80	Cd 0,97	Ca 0,98
M(III)	Al 0,50	Ga 0,62	Ni 0,62	Co 0,63	Fe 0,64	Mn 0,66	Cr 0,69	V 0,74	Ti 0,76	In 0,81

Na síntese dos precursores do tipo hidrotalcita também é importante analisar o valor de x de sua fórmula genérica, cuja faixa ideal para se obter compostos do tipo hidrotalcita é $0,2 \leq x \leq 0,33$, pois estudos mostram que fora desta faixa, pode-se obter hidróxidos puros dos metais utilizados ou mesmo outras estruturas ao invés das desejadas (MASCOLO; MARINO, 1980). No caso do alumínio, por exemplo, quando o valor de x utilizado foi superior a 0,33, obteve-se $\text{Al}(\text{OH})_3$, pois segundo Brindley e Kikkawa (1979), o alto valor de x ocasionou a proximidade dos átomos de alumínio da estrutura octaédrica e favoreceu a precipitação do sal hidróxido de alumínio. O mesmo aconteceu com o magnésio para valores de x inferiores a 0,2: a alta concentração de Mg^{2+} possibilitou a precipitação da brucita, ou seja, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A escolha do ânion também é uma variável que deve ser levada em consideração no processo de síntese de hidrotalcitas. A função dos ânions dentro da estrutura do precursor é realizar um equilíbrio de cargas, compensando os íons metálicos que são positivos e, a quantidade, o tamanho, a força e a orientação das ligações entre os ânions e os grupos hidroxila são fatores determinantes na espessura da lamela (CAVANI et al., 1991). Além do carbonato (CO_3^{2-}), já citado anteriormente, podem ser utilizados diversos tipos de ânions, como inorgânicos Cl^- , Br^- , $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, ânions orgânicos, heteropoliácidos, complexos lamelares, dentre outros. É necessário frisar que qualquer ânion utilizado que não seja o carbonato, faz com que seja difícil evitar a contaminação da solução com CO_2 presente no ar.

Outro fator de suma importância no estudo das hidrotalcitas é a avaliação da estabilidade térmica de tais compostos. Um dos sistemas de HDL mais estudados quanto à sua estabilidade térmica é a hidrotalcita e seus similares sintéticos, são os sistemas (Mg-Al-CO₃) (DUAN; EVANS, 2006). A decomposição térmica da hidrotalcita é uma sequência complexa de etapas que envolvem a desidratação, a desidroxilação (perda das hidroxilas) e a perda de carbonato do material inicial. Ela acontece através do processo de calcinação das amostras que transforma a estrutura lamelar inicial da hidrotalcita em uma mistura de óxidos simples do tipo M²⁺O ou mistos, como o MgO e MgAl₂O₄, como seu produto final.

Para se determinar a estabilidade térmica dos HDL, uma técnica bastante utilizada é a análise termogravimétrica. Assim as etapas de decomposição do material segundo Rives (2002) e Duan e Evans (2006) são:

- (a) remoção de moléculas de água adsorvidas na superfície do material;
- (b) remoção de moléculas de água interlamelares;
- (c) remoção dos grupos hidroxilas das lamelas;
- (d) remoção dos ânions interlamelares.

A primeira etapa de decomposição (a) que vai da temperatura ambiente até cerca de 100 °C, onde ocorre a perda de moléculas de água adsorvidas. A segunda etapa (b) segue até aproximadamente 200 °C, decorrente da perda de moléculas de água interlamelares. A decomposição dos grupos hidroxila na terceira etapa (c) segue até 400 °C. Já a quarta etapa (d), que envolve a decomposição do ânion carbonato formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar, que vai até cerca de 550 °C. Estas faixas de decomposição podem variar de um material para outro dependendo do ânion interlamelar, da natureza dos cátions e sua proporção e da cristalinidade do material (RIVES, 2002). No entanto, estas etapas de decomposição nem sempre ocorrem de forma independente, pois normalmente as etapas (c) e (d) se sobrepõem (CAVANI et al., 1991; VACCARI, 1998; VACCARI, 1999).

Como já mencionado, a decomposição térmica das hidrotalcitas dá origem à formação de óxidos mistos, os quais apresentam características importantes para catálise. Vários autores (CAVANI et al., 1991; VACCARI, 1998; LI et al., 2010; MONTAÑEZ et al., 2014) reportaram que as propriedades mais interessantes destes óxidos mistos podem ser resumidas como:

- Elevada área superficial.
- Boa dispersão da fase metálica.
- Efeito sinérgico entre os elementos, devido à dispersão favorecendo o desenvolvimento de propriedades básicas ou de hidrogenação.
- Partículas pequenas e termicamente estáveis.
- Efeito Memória.

O termo efeito memória é utilizado para designar a capacidade de regeneração da estrutura lamelar que alguns HDL calcinados apresentam quando em contato com ar atmosférico ou em solução aquosa. Esta propriedade está relacionada com a decomposição dos precursores dos compostos tipo hidrotalcita, que contêm ânions voláteis como o carbonato. A regeneração da estrutura lamelar ocorre quando o material calcinado entra em contato com vapor d'água e CO₂ (DUAN; EVANS, 2006). O efeito memória é uma propriedade observada em diversos HDL, altamente dependente da temperatura de aquecimento durante o tratamento térmico e que pode ser reduzido aumentando a temperatura de calcinação da hidrotalcita original acima de 800°C. Acima desta temperatura, a calcinação resulta na formação progressiva de espinélios estáveis (óxido misto do tipo M²⁺M³⁺₂O₄), o que é um fator decisivo na perda do efeito memória, pois apenas a fase amorfa dos óxidos mistos dá origem à regeneração da estrutura original (DUAN; EVANS, 2006).

Devido a todas essas características, as hidrotalcitas e os óxidos mistos derivados de suas estruturas lamelares são largamente utilizados como catalisadores, suportes, trocadores iônicos, peneiras moleculares, absorventes, dentre outros (ASHOK et al., 2015). Sob o ponto de vista catalítico, os óxidos provenientes das hidrotalcitas são altamente promissores para a produção de hidrogênio e vários artigos com este fim podem ser encontrados na literatura. Como este trabalho busca avaliar diferentes tipos de catalisadores oriundos de precursores na reação de reforma a vapor de moléculas modelo da fração aquosa do bio-óleo para a produção de H₂, ele focar-se-á em hidrotalcitas ou óxidos provenientes da decomposição térmica da mesma que possuam níquel em sua estrutura.

ZENG et al. (2013) estudaram a reforma a vapor de etanol sobre precursores do tipo MgAl e NiMgAl, oriundos de hidrotalcitas e de outros sintetizados a partir do efeito memória da mesma, que foram denominados de catalisadores “shell-core” (sc-NiMgAl). As reações de reforma também foram realizadas a 700 °C, usando-se de 10 a 200 mg de catalisadores reduzidos e uma mistura água:etanol na razão molar de 3:1, bombeada na vazão de 2 a 10 mL/h. Os catalisadores do tipo NiMgAl provenientes da calcinação direta das hidrotalcitas mostraram excelente atividade catalítica para reações de reforma de hidrocarbonetos simples. No entanto, os autores fazem a ressalva de que a distribuição uniforme dos átomos de Ni na superfície do catalisador causaram o aumento da quantidade de átomos de Ni irreduzíveis e inalcansáveis, o que é prejudicial às reações de reforma. Além disso, o total de partículas de Ni disponíveis e acessíveis para os reagentes e intermediários diminuíram pelo estreitamento ou fechamento dos poros do catalisador, ocasionados pelo coqueamento, envelhecimento ou incrustações. Eles

ressaltaram que o etanol é uma molécula mais complexa do que um hidrocarboneto simples, como o metano, devido à presença do grupo funcional OH e de ligações entre carbonos. Os autores concluíram que a temperatura de 700 °C os catalisadores shell-core produziram uma maior taxa de H₂ por mol de Ni, quando comparados com os demais. Todas as amostras apresentaram 100 % de conversão e a quantidade de produtos gerados ao longo da reação (de 0 a 450 min) manteve-se constante e que em estudo posterior, os catalisadores não se desativaram após 50 h de reação. Porém deve-se levar em consideração que uma massa grande de catalisador foi usada para uma vazão de mistura baixa, o que sugere a operação em um regime no qual a transferência de massa é a etapa controladora do processo.

Montañez et al. (2014) realizaram estudos sobre reações de reforma autotérmica para o etanol, utilizando óxidos mistos provenientes da decomposição térmica de hidrotalcitas de níquel como precursores catalíticos. As hidrotalcitas foram preparadas por meio de duas metodologias diferentes, a coprecipitação e a hidrólise de uréia, variando-se a porcentagem de níquel de 5 a 20 %. As amostras foram calcinadas a 550 °C durante 16 h, resultando nos óxidos mistos de interesse. A reação de reforma autotérmica foi realizada à temperatura de 550 °C e pressão atmosférica, valendo-se de 50 mg de catalisador, a uma vazão de 0,01 mL/min de solução de etanol (que vaporizada e misturada ao N₂ totalizou um fluxo de 30 mL/min) e de uma razão molar oxigênio:etanol:água de 0,5:1,0:3,0. A reação foi operada durante 6h e o desempenho catalítico dos catalisadores foi avaliado durante este tempo. Os autores concluíram que as duas metodologias foram eficazes na síntese dos precursores do tipo hidrotalcita, porém os óxidos obtidos das hidrotalcitas produzidas pelos método da hidrólise obtiveram melhores propriedades redutivas, menores tamanhos de partícula e maiores diâmetros de poro, e por isso melhores propriedades catalíticas. Independentemente do método de preparação dos precursores, atingiu-se 100 % de conversão de etanol para os catalisadores que tinham entre 10 e 20 % de massa de Ni e conseguiu-se atingir a seletividade relativa máxima (relatada pela termodinâmica) de H₂ que foi de 3,2 mol de H₂ por mol de etanol. Apesar dos resultados bastante satisfatórios, faz-se a ressalva de que a quantidade de catalisador usada foi alta para a quantidade de reagentes, o que infere o trabalho em um regime em que a etapa lenta da reação é o de transferência de massa e não a reação química em si.

LI et al. (2010) estudaram as reações de reforma a vapor do etanol, frente a catalisadores de Ni, derivados da decomposição térmica de precursores do tipo hidrotalcita, para a produção de hidrogênio. Neste estudo, precursores com diferentes teores molares Ni/Mg (NiMg₆, NiMg₈ e NiMg₁₀, cujas razões entre os dois metais eram de 1/6, 1/8 e 1/10, respectivamente) foram preparados pelo método da coprecipitação e as mesmas foram calcinadas a uma temperatura de

700 °C, durante 5 h. Os testes catalíticos foram conduzidos utilizando 0,2 mL de catalisador misturado a 1 mL de SiC, à pressão atmosférica, variando-se as temperaturas de 400 a 700 °C. A solução de etanol foi vaporizada e misturada com N₂, resultando em uma vazão de 45 mL/min, cuja proporção molar água:etanol foi estabelecida em 6:1. Após todos os testes e análises, os autores concluíram que os catalisadores sintetizados apresentaram bom desempenho e atividade nas reações de reforma a vapor do etanol para a produção de H₂, sendo que o etanol foi totalmente convertido para a amostra NiMg6 a 400 °C. Eles observaram que a concentração de H₂ aumentou à medida que também aumentaram-se temperatura, GHSV e a razão Ni/Mg. O catalisador NiMg10 foi o que apresentou menor atividade e estabilidade devido à desativação por coqueamento. Este fato foi atribuído à quantidade baixa de Ni⁰ presente nesta amostra. As estruturas dos precursores e dos óxidos foram avaliadas através da técnica de difração de raios-X. Os autores mostraram que os picos característicos dos cristalitos de precursores do tipo hidrotalcita ((003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113)) podem ser observados no difratograma da Figura 10, o que comprova que a estrutura hidrotalcita foi realmente formada. O mesmo ocorreu no difratograma das amostras calcinadas mostrado na Figura 11, onde se pode observar que os picos característicos de MgO, NiO e Ni-Mg-O, sobrepuseram-se entre as amostras, além de não ser evidente nenhum pico de Al₂O₃, provavelmente devido à boa dispersão do Al ou por se encontrar em estado amorfo. Os picos de Ni de interesse para as reações de reforma foram mostrados na Figura 12, na qual podem ser vistos os difratogramas das amostras reduzidas. Podem ser vistos nos ângulos $2\theta = 44,4^\circ$, $2\theta = 51,6^\circ$ e $2\theta = 76,1^\circ$ (correspondem a Ni (111), Ni (200) e Ni (220), respectivamente). Os diâmetros de partícula de Ni⁰ foram calculados e aumentaram de 8,5 nm para 11,2 nm com o decréscimo da relação Ni/Mg. As medidas de DRX mostraram que a solução sólida Ni-Mg-O foi a principal fase formada e que à medida que o teor Ni/Mg diminuiu, a fase Ni⁰ na solução também diminuiu.

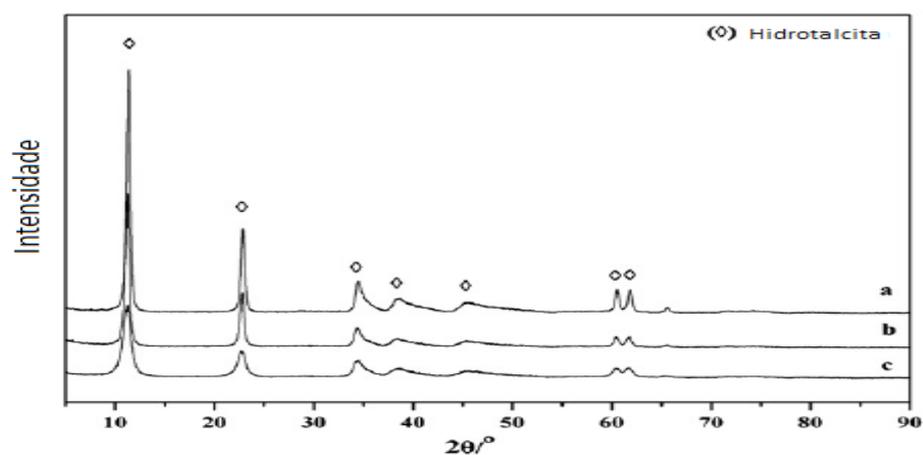


Figura 10: Difratoograma dos precursores hidrotalcita. (a)NiMg6 (b) NiMg8 (c) NiMg10 (LI et al., 2010).

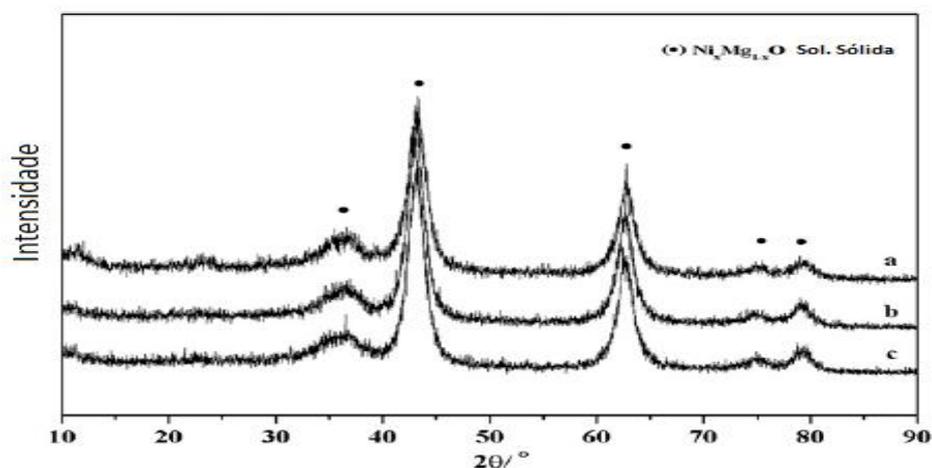


Figura 11: Difratoograma dos óxidos gerados por hidrotalcitas. (a)NiMg6 (b) NiMg8 (c) NiMg10 (LI et al., 2010).

LI et al. (2010) também avaliaram as propriedades texturais dos catalisadores tais como parâmetros como área superficial, volume e diâmetro de poros foram determinados por adsorção de nitrogênio à temperatura de nitrogênio líquido. A área superficial foi obtida pelas isotermas através do método BET. O diâmetro e volume dos poros foram obtidos pelo método BJH. Os resultados estão apresentados na Tabela 7. Como pode ser observado, NiMg10 obteve os piores resultados, apresentando a menor área superficial e menor volume de poros e assim, espera-se que seu desempenho catalítico, como a conversão de etanol e a seletividade para H₂, sejam menores que dos demais.

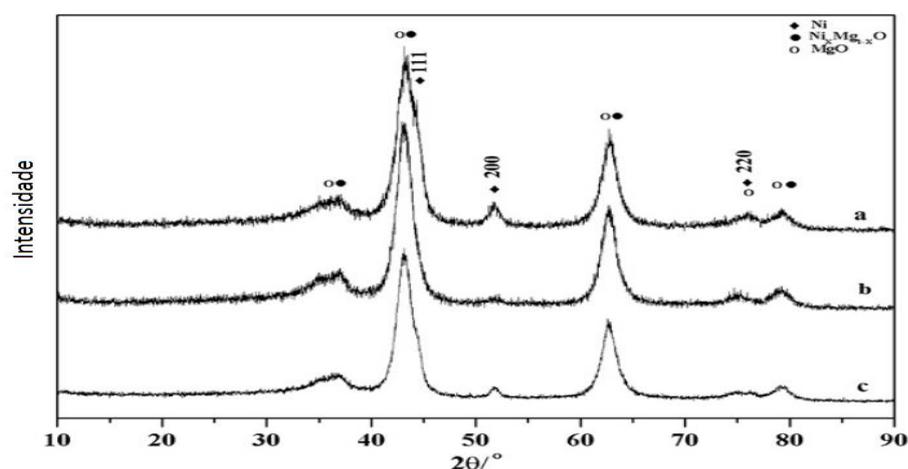


Figura 12: Difratoograma dos catalisadores reduzidos. (a) NiMg6 (b) NiMg8 (c) NiMg10 (LI et al., 2010).

Tabela 7: Área BET, volume e tamanho de poros dos óxidos (LI et al., 2010).

Amostra	Razão molar Ni/Mg/Al	Ni (%)	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)
NiMg6	0,43/2,58/1	14,0	177	0,43	11,8
NiMg8	0,33/2,64/1	11,0	212	0,48	14,3
NiMg10	0,27/2,7/1	9,0	157	0,42	12,6

GUILT-LOPEZ et al. (2015) utilizaram a acetona como molécula modelo da fração aquosa do bio-óleo em reações de reforma a vapor, usando diferentes tipos de precursores catalíticos: os de Ni suportado, óxidos mistos de Ni e Ni em estruturas do tipo spinel. Dois catalisadores foram preparados em alumina modificada com Mg, cujo teor de Ni foi de 12 % em massa (Ni/MgA-c e Ni/MgA-f). Os óxidos mistos foram provenientes de dois precursores do tipo hidrotalcita (20 % de Ni e 60 % de Ni em massa), preparadas pelo método da coprecipitação e depois calcinadas sob um fluxo de ar constante, durante 7 h, a 850 °C. Três precursores do tipo spinel foram preparados por impregnação úmida: Ni/A (Ni suportado em alumina sem a presença de Mg), Ni-Al spinel (NiAl₂O₄) e (Ni,Mg)-Al spinel (Ni/Mg = 1). Os ensaios de redução à temperatura programada (TPR, do inglês temperature programmed reduction), no qual 30 mg de cada amostra calcinada foram reduzidos por uma mistura H₂/Ar com 10 % vol em H₂ e submetidos a um aumento linear de temperatura, da temperatura ambiente até 1000 °C. Os resultados deste teste podem ser vistos na Figura 13, em que se observou que os catalisadores do tipo spinel possuem altas temperaturas de redução (acima de

800 °C) devido à grande estabilidade destes compostos. A incorporação do Mg na amostra Ni-Al spinel também foi responsável por aumentar a estabilidade dos íons de níquel, o que ocasionou o aumento de sua temperatura de redução. Com relação à amostra de Ni suportado em alumina (Ni/A), observou-se que houve um pico na temperatura de 540 °C, que segundo os autores, corresponde à redução do NiO suportado. Quando há o incremento de Mg no suporte de alumina, os perfis de redução mudam significativamente e a temperatura necessária para reduzir a amostra Ni/MgA-f ficou em torno de 735 °C, o que indica uma incorporação do Ni²⁺ na estrutura do Mg-Al. O óxido oriundo do precursor do tipo hidrotalcita, com 20 % em massa de Ni, apresenta um perfil muito similar ao visto para Ni/MgA-f e sua temperatura de redução foi de 760 °C. Os autores explicaram que isto ocorreu pela interação dos íons de níquel com a estrutura de Mg-Al. Já o óxido, proveniente da hidrotalcita, que possuía 60 % de teor mássico de níquel apresentou um comportamento bem diferente, possuindo quatro características principais: NiO suportado com fraca interação com o suporte (pico a 470 °C), NiO suportado em alumina com forte interação com a estrutura Ni-Al (pico a 590 °C), Ni²⁺ parcialmente incorporado à estrutura de Mg-Al e Al (picos a 650 °C e 735 °C) e finalmente Ni²⁺ incorporado nas estruturas de spinel de Ni-Al e (Ni,Mg)-Al (pico acima de 800 °C). Pode-se inferir que a temperatura necessária para ativar os catalisadores suportados é de 600 °C, enquanto que para ativar os demais catalisadores é necessária uma temperatura de 800 °C.

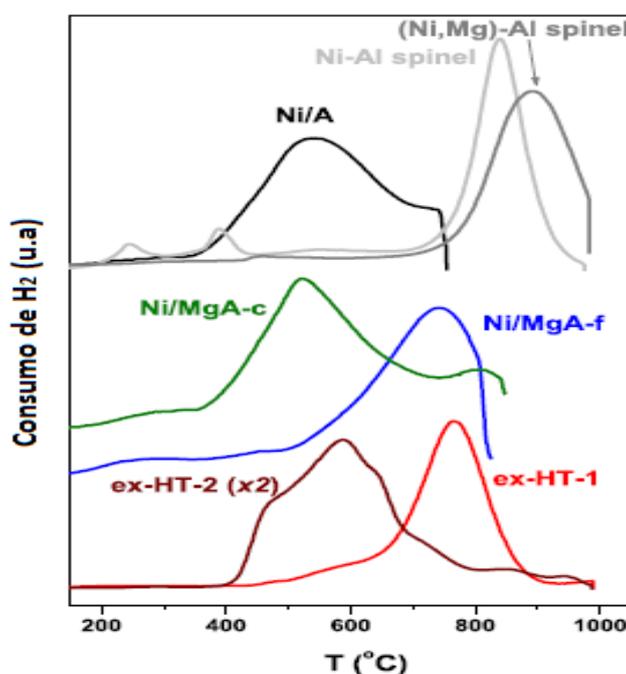


Figura 13: TPR das amostras calcinadas (GUILT-LOPEZ et al., 2015)

GUILT-LOPEZ et al. (2015) concluíram que todos os catalisadores são bastante seletivos na produção de H_2 e que todos obtiveram conversão completa de acetona em H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Todos os catalisadores mostraram-se estáveis com o tempo, porém os óxidos derivados dos precursores do tipo hidrotalcita apresentaram um pequeno decréscimo na seletividade de H_2 e aumento na seletividade de CH_4 . A capacidade de gaseificação da acetona de cada amostra pode ser colocada em ordem decrescente de grandeza: $Ni/MgA-c > ex-HT-1 > Ni/MgA-f > ex-HT-2 > Ni/A$. Isto prova que a acidez dos suportes participa no mecanismo de reforma dessa molécula modelo.

Lucrédio et al. (2010) estudaram os efeitos da adição de cério e lantânio em precursores do tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al, na reação de reforma a vapor do etanol. Os óxidos provenientes dos precursores foram caracterizados pela análise de XANES (espectroscopia de absorção de raios-X, do inglês X-ray absorption near-edge structure), na qual o espectro foi medido na borda K do Ni, variando-se a energia de 8200 até 8800 eV. Os espectros de Ni^0 e NiO também foram medidos e utilizados como padrões de referência nas análises. As amostras foram aquecidas através de uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, de 25 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (permanecendo nesta temperatura por 30 minutos) e reduzidas por um fluxo de H_2 de $50\text{ mL}/\text{min}$. A reação foi realizada valendo-se de uma mistura água:etanol de razão molar 3:1 e uma vazão de $2,5\text{ mL}/\text{h}$. Os resultados de XANES obtidos pelos autores podem ser vistos através da Figura 14.

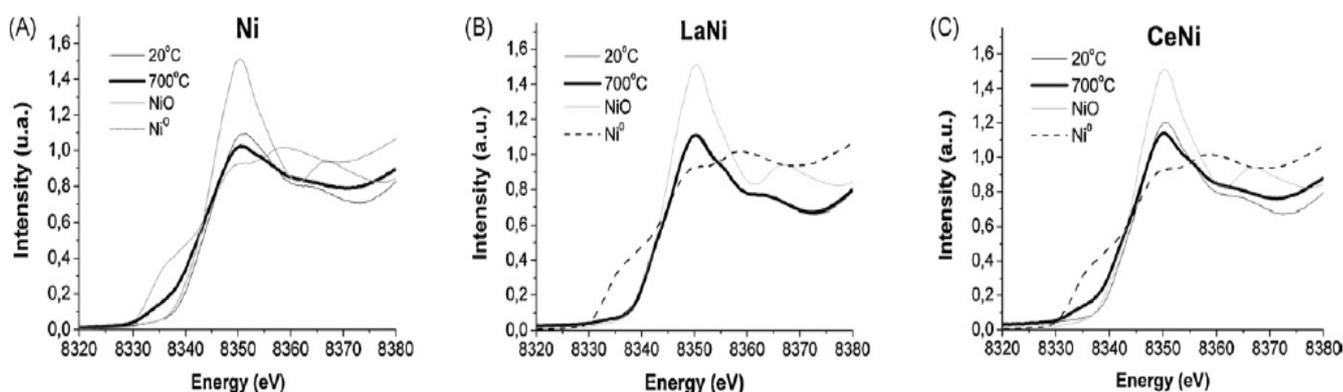


Figura 14: Resultado das análises de XANES das amostras de Ni, LaNi e CeNi (LUCRÉDIO et al., 2010).

Observando os gráficos obtidos das análises de XANES, os autores concluíram que as amostras tiveram comportamento semelhante ao do padrão de NiO, já que a posição dos picos na energia de 8350 eV é similar ao mostrado pelo NiO, o que sugere a presença dos íons Ni^{2+} , oriundos deste óxido e a possível formação de uma solução sólida $(Ni,Mg)AlO$. O fato de os

picos em 8350 eV dos espectros das amostras não terem diminuído de maneira considerável durante o teste, mesmo em condições bastante redutoras, indicam que apenas uma pequena parcela do níquel presente nas amostras foi reduzida até a temperatura de 700 °C.

Resende et al. (2015) fizeram um estudo termodinâmico sobre a reforma a vapor do ácido acético usado como molécula modelo da fração aquosa do bio-óleo e utilizando precursores catalíticos do tipo perovskita LaNiO_3 . Uma das análises de caracterização empregada neste trabalho foi a de reação superficial à temperatura programada (TPSR, do inglês *temperature programmed superficial reaction*), na qual uma amostra com 50 mg dos óxidos provenientes dos precursores foi ativada por meio de um aumento linear de temperatura de 10 °C/min até 700 °C (na qual permaneceu constante por duas horas) e sob um fluxo de 30 mL/min de H_2 . Depois, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente por um fluxo de argônio de 30 mL/min e com o reator isolado, duas correntes de argônio saturadas com água e ácido acético, nas temperaturas de 60 e 45 °C, respectivamente, foram alimentadas às linhas em um fluxo de 30 mL/min cada. Nestas condições, a composição da corrente reacional total foi de 5 vol% de ácido acético e 15 vol% de água, cuja razão molar é de 3:1 de água:ácido acético. Depois de estabilizadas as linhas, a mistura foi direcionada ao reator, que foi aquecido até 700 °C e monitorado por um espectrômetro de massas. Os resultados do teste de TPSR podem ser vistos através do gráfico modificado na Figura 15.

De acordo com o teste de TPSR apresentado na Figura 15, o ácido acético pode ser transformado em produtos, a partir da temperatura de 250 °C através de duas vias principais: reforma a vapor e cetonização. Na cetonização, uma molécula de ácido acético é decomposta e gera uma de acetona, uma de CO_2 e outra de H_2O . Na reforma a vapor, o ácido acético reage com a água e dá origem a produtos como o CO e o H_2 , mas também a outros como o CH_4 , apesar de em menores quantidades. A pequena quantidade de metano gerada foi explicada pelos autores devido às sucessivas dehidrogenações de espécies CH_x^* em outras do tipo C^* e H_2 . Depois de parte das moléculas de metano serem decompostas, os carbonos formados são oxidados pelas moléculas de água sendo formados os compostos CO e H_2 . Apesar disto, a concentração molar de CO é mais baixa do que a de H_2 , e por isto os autores relataram que a maioria das moléculas de CO produzidas são convertidas em CO_2 através da reação de deslocamento gás-água, que também explica o porquê de a concentração de CO_2 ser maior que a de acetona nas análises. Além disto, os autores constataram que a conversão de ácido acético atinge o máximo após quatro horas de reação, permanecendo estável por outras 20 horas.

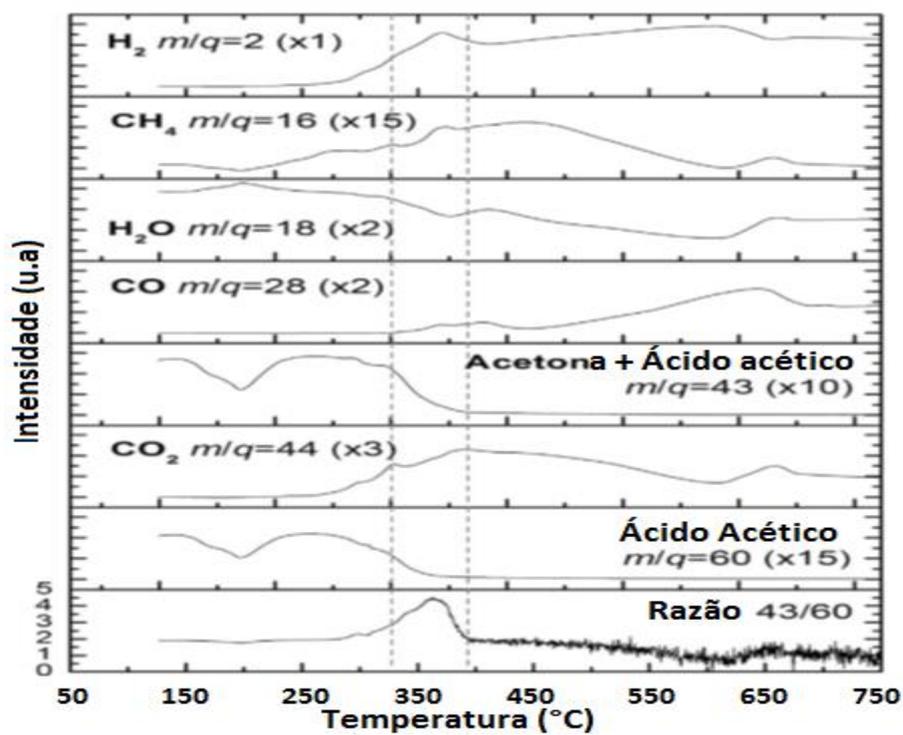


Figura 15: TPSR depois da ativação dos óxidos provenientes dos precursores do tipo perovskita $LaNiO_3$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (RESENDE et al., 2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Nitrato de níquel hexahidratado – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) – 97%

Nitrato de magnésio hexahidratado - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAAL) – 99,6%

Nitrato de alumínio nonahidratado - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (NUCLEAR) – 98%

Carbonato de sódio anidro – Na_2CO_3 (VETEC) – 99,5%

Hidróxido de Sódio (Impex) – Pureza 99%

Carbonato de Sódio Anidro (Vetec) – Pureza 99,5%

Oxigênio (99,999%)

Argônio (99,999%)

Hidrogênio ultrapuro (99,999%) da White Martins

Mistura gasosa contendo 5% de H_2/He usado no LNLS da White Martins

Ar sintético da IBG Gases Especiais.

Hélio (99,999%)

Ácido Acético PA (VETEC) - 99,5%

Água destilada deionizada

Quartzo moído

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Neste trabalho foram preparados cinco precursores do tipo hidrotalcita pelo método da coprecipitação em pH constante ($\text{pH} = 10,0 \pm 0,5$). Variou-se a proporção molar dos metais bivalentes, $\text{Ni}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ em 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6, e atribuindo-se as nomenclaturas 02NiMg, 03NiMg, 04NiMg, 05NiMg e 06NiMg, para cada um, respectivamente. A razão molar $\text{M}^{3+} / (\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+})$, ou seja, $\text{Al}^{3+} / (\text{Ni}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})$ também foi mantida constante e igual a 0,25, o que garante a formação da estrutura lamelar da hidrotalcita, segundo reportado por Cavani et al. (1991).

Inicialmente, estabeleceu-se a quantidade mássica suficiente de precursores a serem sintetizados para a realização de todos os testes catalíticos e de caracterização. Com base nisto, calculou-se a massa dos reagentes a serem utilizados, os nitratos de níquel, magnésio e alumínio. Os cálculos estão descritos nos apêndices A.

Com as massas de reagente pré-estabelecidas para cada precursor, preparou-se uma solução aquosa com as mesmas utilizando água destilada. Essa solução foi gradativamente adicionada à uma outra solução de carbonato de sódio, sob agitação de 650 rpm, com o auxílio de uma bomba peristáltica, na vazão de 1 mL/min. O pH foi controlado e mantido constante ($\text{pH} = 10,0 \pm 0,5$), através de uma solução de hidróxido de sódio (4,0M) (CAVANI et al., 1991).

Realizada a mistura dos reagentes, a solução final foi filtrada a vácuo, para garantir a inexistência de contaminantes. O processo foi feito diversas vezes com água destilada a 80 °C, até que seu pH se tornasse neutro ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$). Com a filtração obteve-se uma torta, que foi devidamente seca em estufa, durante 24 h, a 105 °C. Depois de seca, a torta foi macerada em um pó fino, o qual foi calcinado a 450 °C durante duas horas e sob vazão de 50 mL/min de ar comprimido. O aquecimento foi realizado em uma mufla, valendo-se de uma rampa de 5 °C/min.

Após todas as etapas, originou-se o material utilizado para as reações e caracterizações.

A composição química dos precursores calcinados pode ser vista na Tabela 8.

Tabela 8: Percentual mássico teórico das amostras de hidrotalcitas calcinadas

Amostras	NiO	Al ₂ O ₃	MgO	Ni (metálico)
02NiMg	19,8%	27,0%	53,3%	16,2%
03NiMg	26,4%	26,1%	47,5%	22,0%
04NiMg	31,8%	25,3%	42,9%	26,8%
05NiMg	36,2%	24,7%	39,1%	30,9%
06NiMg	39,9%	24,2%	35,9%	34,3%

3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS PRECURSORES

As técnicas de caracterização visam determinar algumas das características físicas e químicas dos precursores a serem utilizados e, com isso, correlacioná-las ao comportamento catalítico de cada um deles.

3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX de todos os catalisadores foram conduzidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Todas as análises foram realizadas em um equipamento SHIMADZU modelo XRD-6000, utilizando radiação

CuK α (1,540 Å). Estas análises foram efetuadas utilizando 2 θ entre 5 e 80°, um passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos por passo.

O objetivo desta análise foi identificar as fases cristalinas presentes na hidrotalcita, os picos referentes aos óxidos formados após o processo de calcinação e o pico reduzido de níquel após o processo de redução e passivação. A técnica também permite a determinação do tamanho médio dos cristalitos das hidrotalcitas e também sua dispersão na estrutura do catalisador. Pode-se realizar o cálculo de tamanho médio de cristalito, através da Equação de Scherrer, apresentada abaixo:

$$d = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.1)$$

Na qual:

d é o tamanho médio de cristalito em angstrom (Å)

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (CuK α = 1,540 Å)

K é a constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de β .

β é a largura à meia altura dos picos de interesse.

θ é o ângulo de incidência da radiação X na amostra.

O cálculo de dispersão foi feito como mostrado por Parada (2012), através da equação 3.2. A dedução do cálculo de dispersão pode ser visto nos Apêndices B.

$$D = \frac{3 \cdot MW_{Ni}}{N_A \cdot r_p \cdot \rho_{Ni} \cdot A_{Ni}} \quad (3.2)$$

Na qual:

MW_{Ni} é a massa molecular do átomo de níquel (58,6934 g/mol)

N_A é o número de Avogrado ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

r_p é o raio médio de cristalito do níquel metálico.

ρ_{Ni} é a densidade do níquel (8908000 g/m³)

A_{Ni} é a área do átomo de níquel metálico ($4,831 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$)

Para a determinação da dispersão e do tamanho médio de cristalito, cada amostra calcinada teve de passar por um tratamento térmico sob uma atmosfera redutora de H_2 puro. Elas foram reduzidas à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, durante duas horas, aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura de redução, por uma rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Logo após, foram resfriadas naturalmente e posteriormente, passivadas à temperatura de $1,0 \text{ }^\circ\text{C}$, com o auxílio de um banho de gelo, sob fluxo de 5% de O_2 . Então, novamente a técnica de DRX foi utilizada para identificação das fases presentes nas amostras passivadas.

As fases encontradas através do DRX foram analisadas qualitativamente, fazendo-se uso de fichas do banco de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database).

3.3.2 *Redução à Temperatura Programada (TPR)*

A técnica de redução à temperatura programada é utilizada para determinar em qual temperatura o catalisador estará melhor reduzido e, conseqüentemente, terá melhor desempenho nas reações químicas a serem realizadas. Para efetuar a TPR basta submeter as espécies metálicas de interesse a uma atmosfera redutora, geralmente hidrogênio gasoso diluído em um gás inerte, juntamente a um aumento gradativo e contínuo da temperatura.

As medidas de TPR foram realizadas usando um detector de condutividade térmica. O reator utilizado era de quartzo e foi aquecido por um forno de cerâmica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura. A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 75 mg. As amostras foram submetidas à redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura contendo 10% de hidrogênio em nitrogênio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo constante por 30 min.

Para a determinação da quantidade de H_2 consumida pelo catalisador, foram obtidas as áreas abaixo das curvas de TPR, que foram convertidas em mols de H_2 , através de uma curva de calibração. Os valores de consumo experimental de hidrogênio obtidos, foram divididos pelo consumo de hidrogênio teórico, no cálculo dos graus de redução.

3.3.3 Difração de Raios-X *in situ*

As análises de DRX *in situ* foram realizadas para verificar o comportamento dos catalisadores tipo hidrotalcita durante o processo de redução efetuado antes das reações de reforma. Essas análises foram efetuadas usando um difratômetro (Huber) da linha de luz D10B-XPd do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) instalado na cidade de Campinas-SP.

A radiação $\text{CuK}\alpha$ e a energia utilizadas para as análises foram, respectivamente de 1,540 Å e 8 keV. A região de interesse abrangeu de 2θ compreendido entre 38 e 57°, região do pico do níquel metálico de acordo com as fichas cristalográficas do ICSD, com passo de 0,003° e 1 s de contagem. As amostras já calcinadas foram maceradas e peneiradas em malhas de 20 µm e uniformemente colocadas no porta-amostras. A amostra foi então colocada em um forno com temperatura programável.

No procedimento de DRX *in situ* os precursores do tipo hidrotalcita foram ativados, sob fluxo de 100 mL/min de uma mistura redutora He e H₂, com 5% molar de H₂, através da elevação da temperatura a uma taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 800 °C, na qual permaneceu constante, durante duas horas.

Essa técnica engloba os conceitos já citados de DRX e TPR, de forma que ambos podem ser analisados instantaneamente, ou seja, através dela também é possível identificar as fases cristalinas presentes, o tamanho de cristalitos, em qual temperatura inicia-se o processo de redução para cada amostra, em qual temperatura cada amostra foi devidamente reduzida e o tempo de duração do processo de redução.

3.3.4 Absorção de Raios-X Próximo à Borda da Estrutura (XANES)

As análises de XANES de todos os catalisadores foram conduzidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As propriedades eletrônicas do Ni foram monitoradas através da análise de XANES, na qual os espectros foram registrados na borda K do níquel ($E_0=8,333$ keV), tanto durante o processo de redução das amostras (TPR-XANES) quanto durante as reações de reforma à vapor nas mesmas.

Para a realização dos dois procedimentos, foi necessário alimentar uma mistura 5% H₂:He no procedimento de redução, além de água e ácido acético no procedimento de reação. O controle de vazão da mistura 5% H₂:He que segue diretamente para o reator é feito por um

controlador MKS enquanto que o controle da vazão de He que entra nos saturadores, objetivando arrastar os reagentes ácido acético e água, é feito por rotâmetros.

Durante o teste de TPR-XANES, os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 800 °C, durante 2h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, sob vazão de 100 mL/min da mistura 5% H₂:He. Após a redução, a vazão da mistura 5% H₂:He foi interrompida, o forno de aquecimento foi resfriado sob vazão de 150 mL/min de He e, após a temperatura de 150 °C ser atingida, iniciou-se a alimentação da mistura reacional.

Nas reações de reforma a vapor do ácido acético, as vazões dos rotâmetros foram ajustadas para 125 mL/min para o saturador de ácido acético (mantido a 25 °C) e 121 mL/min para o saturador de água (mantido a 37 °C). O cálculo da pressão de vapor de uma espécie *i* (P_i^{vap}) foi feito utilizando uma equação empírica (Equação 3.1) disponível no Banco de Dados Sul-Coreano de Propriedades Termofísicas (KDB, Korea Thermophysical Properties Data Bank), cujos coeficientes A_i , B_i , C_i e D_i são dados na Tabela 9. A partir da pressão de vapor, determinou-se a fração volumétrica (Equação 3.2) e a vazão volumétrica (Equação 3.3) de cada espécie nas respectivas correntes de saída dos saturadores.

Tabela 9: Coeficientes das espécies utilizadas no procedimento reacional de XANES

Espécie	Coeficiente			
	A	B	C	D
AcAc	-7,80	-7,03E+03	6,82E+01	5,93E-06
H₂O	-7,34	-7,27E+03	6,70E+01	4,16E-06

$$\ln P_i^{\text{vap}} (\text{kPa}) = A_i \ln T + B_i T^{-1} + C_i + D_i T^2 \quad (3.1)$$

$$y_i = \frac{P_i^{\text{vap}}}{101,325} \quad (3.2)$$

$$Q_i = Q_{\text{He}} \left(\frac{y_i}{1 - y_i} \right) \quad (3.3)$$

Nas condições mencionadas acima, são arrastados 2,11 mL/min de ácido acético e 6,33 mL/min de água, o que leva a uma razão molar água/AcAc igual a três e uma vazão total de 205 mL/min.

Durante o procedimento de reação, o sistema foi aquecido de 150 °C a 600 °C, através de uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo na temperatura de 600 °C por 1h. Os produtos oriundos da reação foram monitorados por um espectrômetro de massa Balzers

modelo Omnistar GSD 301 O1 e utilizados posteriormente para a análise de desempenho de cada catalisador.

O tratamento dos dados de XANES foi realizado com a utilização do software livre ATHENA. A normalização dos espectros foi feita subtraindo-se uma reta da pré-borda e multiplicando todo o espectro com o intuito de que as oscilações ocorressem em torno de um no eixo normalizado.

3.3.5 REAÇÃO SUPERFICIAL À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

Os testes de TPSR foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em um reator tubular valendo-se de 15 mg de catalisador misturados a 115 mg de nitreto de boro (usado como inerte) em cada amostra. Durante a análise, as hidrotalcitas foram ativadas mediante aumento linear de temperatura (10 °C/min) até 800 °C, na qual permaneceu constante, durante duas horas, sob fluxo de 100 mL/min de uma mistura redutora Hélio e H₂, com 5% molar de H₂.

Após o procedimento de redução, todas as amostras foram resfriadas sob fluxo da mistura He e H₂, até temperatura de 150 °C. O reator foi isolado e preparou-se a mistura reacional constituída por água e ácido acético, que foram alimentados ao sistema por meio de dois saturadores, nos quais o He foi usado como gás de arraste. A alimentação ocorreu valendo-se de uma vazão de 205 mL/min, com uma razão molar água/ácido igual a 3 e com as seguintes composições: 1% ácido acético:3% de água:96%hélio.

Após a estabilização dos fluxos de água e ácido acético (condição verificada pela estabilização dos sinais no espectrômetro de massas), iniciava-se o TPSR alimentando a mistura reacional para o reator e elevando-se a temperatura a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 600 °C, na qual permanecia por 1 h. A análise procedeu usando-se um espectrômetro de massas, do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar. As seguintes massas foram acompanhadas: 2, 16, 18, 28, 32, 43, 44 e 45, correspondente ao H₂, CH₄, H₂O, CO, O₂, CH₃COCH₃ ou CH₃CO*, CO₂ e , respectivamente.

O tratamento de dados foi realizado normalizando as intensidades dos sinais de todos os produtos pelo sinal de hélio, já que este inerte é praticamente constante em todas as reações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

Os difratogramas das cinco amostras não calcinadas (Figura 4.1), revelaram picos característicos de precursores do tipo hidrotalcita, em 2θ iguais a 11° , 24° , 35° , 39° , 44° , 60° e 62° (6296 - ICSD), que correspondem aos planos basais de 003, 006, 012, 015, 018, 110 e 113, comprovando desta maneira, a formação da estrutura da hidrotalcita (LI et al., 2010; FANG et al., 2014).

Pode-se afirmar que tanto os cátions de Ni quanto os de Al foram incorporados isomorficamente nas lamelas da brucita, substituindo alguns cátions de Mg neste processo e assim, permitindo a formação da estrutura da hidrotalcita. Além disto, os picos relativamente largos e intensos que foram gerados, indicam uma cristalinidade alta das amostras sintetizadas (CAVANI et al., 1991).

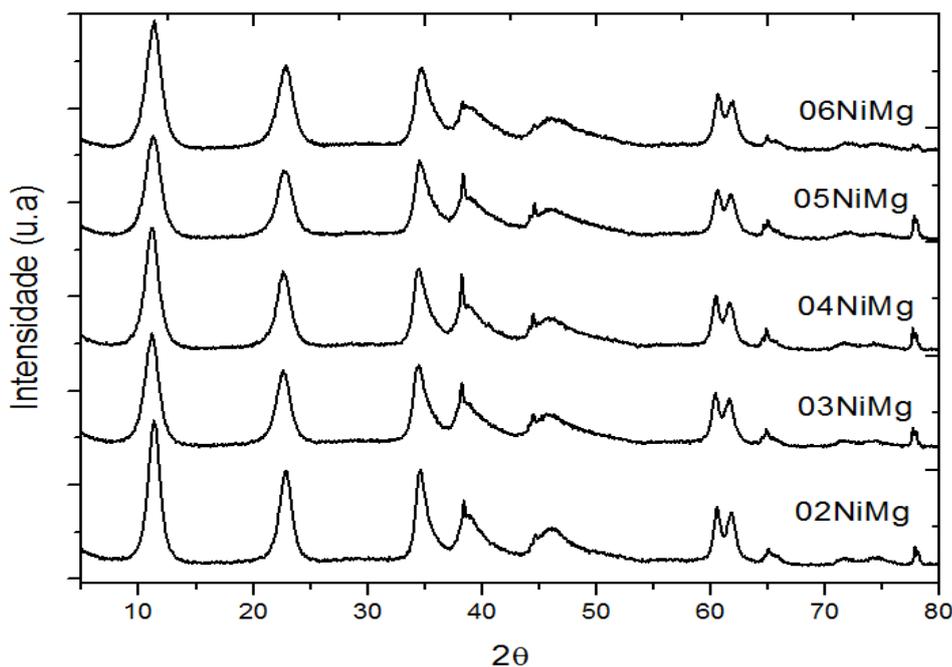


Figura 4.1: DRX dos precursores do tipo hidrotalcita não calcinados.

Os difratogramas das amostras calcinadas podem ser vistos na Figura 4.2. Pode-se notar a presença de picos de difração característicos de NiO (9866 – ICSD) e MgO (9863 - ICSD) em 2θ iguais a $36,9^\circ$, $42,8^\circ$ e $62,2^\circ$, além de uma possível solução sólida de NiO-MgO (290603 – ICSD) também em 2θ igual a 44° . Isto comprova que a estrutura da hidrotalcita foi destruída durante o processo de calcinação, no qual as amostras foram expostas a 450°C .

A alteração da estrutura da hidrotalcita devido à exposição à temperatura relativamente elevada, ocorreu mediante a desidratação (perda tanto da água superficial quanto da localizada na região interlamelar), desidroxilação e por último perda dos ânions carbonato, restando os óxidos dos respectivos metais presentes (DUAN; EVANS, 2006). É importante destacar que os picos formados em 2θ variando de 40° até 45° são coincidentes para todos os óxidos formados, sendo muito difícil distinguí-los visualmente.

Nenhum pico relevante relativo a uma fase isolada de NiAl_2O_4 foi observado nos difratogramas das amostras calcinadas, o que pode ser atribuído à baixa temperatura de calcinação empregada (CAVANI et al., 1991).

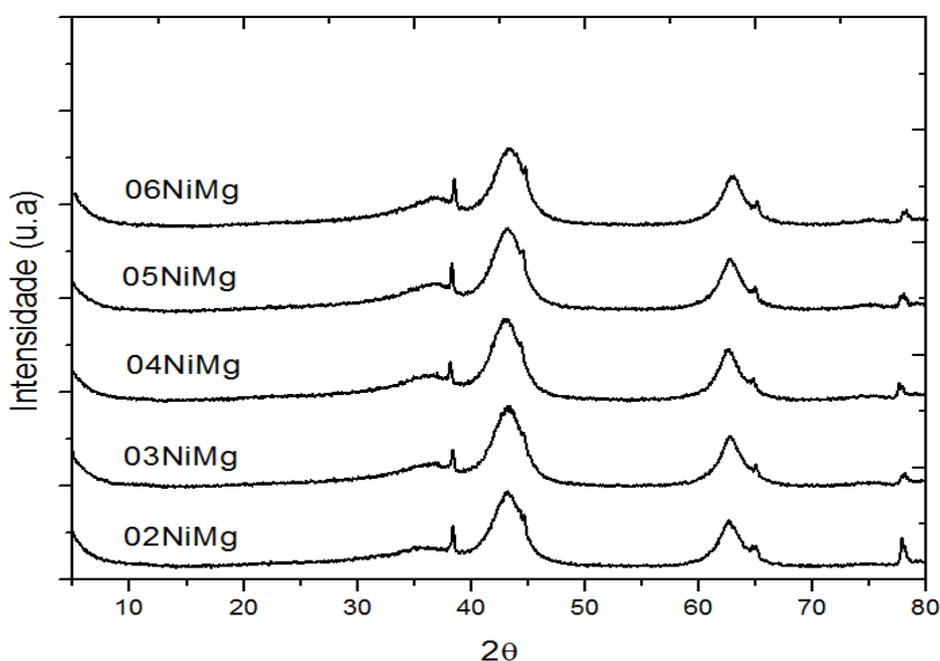


Figura 4.2: DRX dos precursores do tipo hidrotalcita calcinados

4.2 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Como visto anteriormente, a técnica de redução à temperatura programada é utilizada para acompanhar a cinética de redução dos precursores. No caso das amostras reportadas neste trabalho, o metal que passará pelo processo de redução e será responsável pelo consumo de H_2 é o Ni, uma vez que Mg e Al não devem apresentar redução significativa até a temperatura de 1000°C . A equação que descreve a redução do óxido de níquel em níquel metálico (PEASE; COOK, 1926), é mostrada na Equação 4.1.



A Figura 4.3 apresenta os perfis de redução à temperatura programada dos precursores tipo hidrotalcita calcinados a 450 °C. Através das curvas de TPR das cinco amostras, pode-se observar que há consumo de H₂ em duas regiões distintas, sendo que a primeira entre 430 e 500°C e o segunda entre 715 e 815 °C, dependendo da amostra.

É razoável dizer que os pequenos picos, que variaram de 430 e 500°C, podem ser atribuídos à uma pequena quantidade de NiO que permaneceu fora da estrutura original da hidrotalcita e os picos de redução que variaram e entre 715 e 815 °C correspondem à redução da mistura de óxidos mistos dos metais presentes na estrutura. Um resultado similar foi observado por Schulze et al. (2001) e Fang et al. (2014), que atribuíram a presença de dois picos nas curvas de TPR à diferença de temperatura de redução existente entre os óxidos mistos e o NiO bulk. Nos óxidos mistos há interações fortes entre os íons de Ni e os demais íons metálicos, o que torna estas espécies muito mais difíceis de serem reduzidas e por isso apresentam temperaturas de redução maiores do que o óxido de níquel.

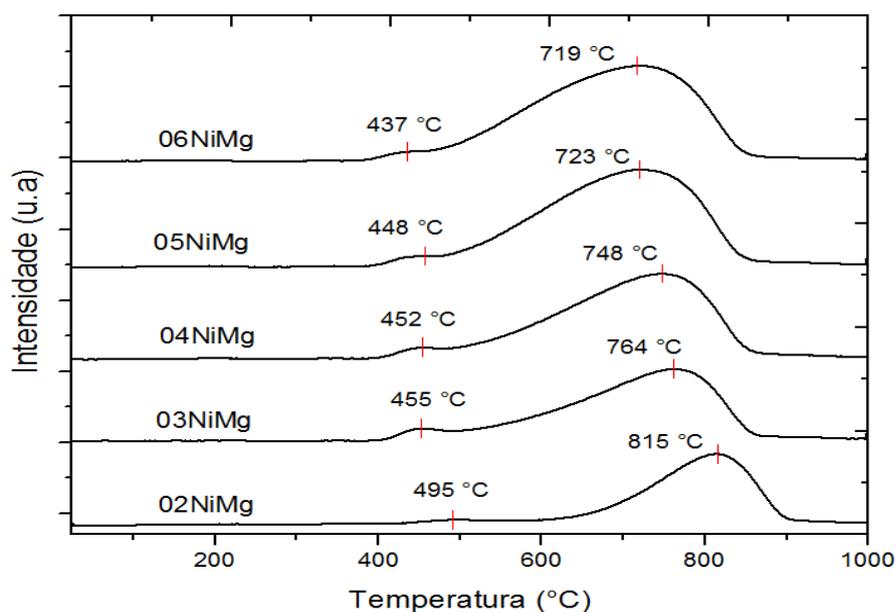


Figura 4.3: TPR dos precursores do tipo hidrotalcita calcinados

A literatura mostra que a variação do teor mássico de níquel é um dos principais fatores que influenciam na variação das temperaturas de redução de cada amostra, pois onde há menor quantidade de Ni, ocorre uma forte interação entre este metal e os óxidos de Mg e Al ou com uma possível solução sólida Ni-Mg-(Al)-O, dificultando a redução do mesmo e fazendo com que sejam necessárias temperaturas mais severas para que ele se reduza devidamente. O oposto acontece quando o percentual de Ni é mais alto, já que, neste caso, a interação do Ni com os

demais óxidos ou solução sólida é mais branda, acarretando em uma menor temperatura de redução. Portanto, quanto maior a quantidade de Ni, mais fácil será sua redução e consequentemente menor será a temperatura de redução (BASILE et al., 1998; GUIL-LOPEZ et al., 2006; MONTAÑEZ et al., 2014; FANG et al., 2014). Este comportamento pode ser observado nas amostras analisadas, sendo que a amostra 06NiMg, que possui o maior teor de Ni, começou a reduzir em temperaturas mais brandas e obteve a temperatura de redução mais baixa (719 °C). Por outro lado, a amostra 02NiMg, que tem a menor quantidade de Ni, só começou a sofrer redução em temperaturas mais elevadas e apresentou temperatura de redução superior (815°C).

Dados da literatura mostram que a diferença entre as temperaturas de redução das amostras também pode ser atribuída à quantidade mássica de MgO magnésio presente nas mesmas. Isto ocorre, pois o magnésio é um metal que possibilita maior estabilidade térmica à estrutura dos precursores, ou seja, quanto maior a quantidade de Mg, maior a interação deste metal com os átomos de Ni, maior a estabilidade do óxido misto e consequentemente, maior a temperatura necessária para que haja redução do composto (SCHULZE et al., 2001; ZENG et al., 2011). Nas amostras sintetizadas, a variação do teor de MgO foi baixa (de 27,0% na amostra 02NiMg e de 24,2% na amostra 06NiMg) e por isso espera-se que as diferenças entre os teores mássicos deste composto não tenham exercido uma influência significativa na temperatura de redução de cada amostra. Por outro lado, a relação Ni/Mg variou de 0,2 a 0,6, o que poderia explicar as diferenças nos processos de redução.

O consumo de H₂ em cada uma das amostras pode ser visto na Tabela 10. Este consumo de H₂ também está diretamente relacionado ao teor de Ni nos catalisadores, pois uma vez que a quantidade de níquel é maior em determinada amostra, consequentemente necessita-se de uma quantidade de H₂ maior para reduzi-la (FANG et al., 2014). Nos testes, isto foi confirmado, já que a amostra 06NiMg é a que possuiu maior teor de Ni e foi a que mais consumiu H₂, ao passo que a amostra 02NiMg, com o menor teor de Ni, foi a que menos consumiu H₂.

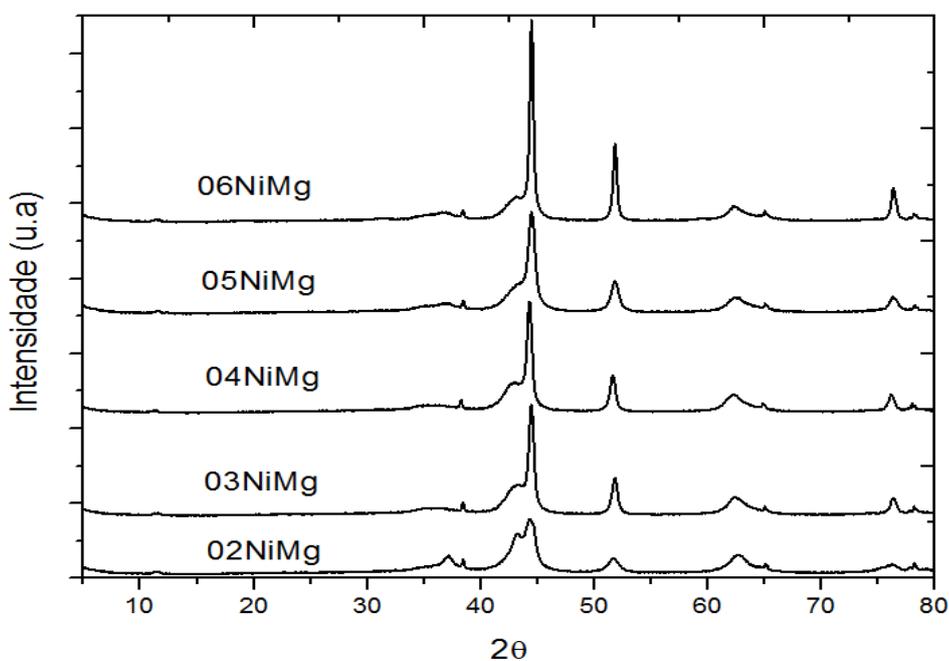
Pela Tabela 10, é possível notar que as amostras tiveram um grau de redução relativamente baixo, em torno de 60%. Isto pode ter acontecido devido ao baixo tempo de exposição à atmosfera redutora e na temperatura ideal de redução de 800 °C em que as amostras foram submetidas, durante a análise de TPR.

Tabela 10: Consumo experimental e teórico de H₂ das amostras durante o procedimento de TPR.

Amostras	Experimental (cm ³ /g)	Teórico (cm ³ /g)	Grau de Redução (%)
02NiMg	35,9	61,9	58
03NiMg	50,3	84,0	60
04NiMg	62,7	102,3	61
05NiMg	74,4	117,7	63
06NiMg	77,4	130,9	59

4.3 CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DE CRISTALITOS E DISPERSÃO DE PARTÍCULAS

Baseado nas análises de TPR, todas as amostras calcinadas foram reduzidas à temperatura de 800 °C, durante 2h, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma vazão de 30mL/min de H₂ puro e depois passivadas, conforme procedimento detalhado na seção experimental. Depois disto, as amostras foram submetidas à análise de DRX que pode ser visto na Figura 4.4.

**Figura 4.4: DRX dos precursores do tipo hidrotalcita passivados**

No difratograma é possível notar a presença de picos característicos de Ni metálico em 2θ iguais a $44,5^\circ$, $51,9^\circ$ (64989 – ICSD) e $76,1^\circ$ (LI et al., 2010; MONTAÑEZ et al., 2014) comprovando que realmente houve o processo de redução, onde o NiO reage com o H_2 para formar Ni^0 e água. É possível observar diferentes intensidades dos sinais em 2θ igual a $44,5^\circ$, $51,9^\circ$ e $76,1^\circ$ nas diferentes amostras. Tal fato é consequência do aumento do teor de Ni em cada amostra, pois à medida que se aumenta a quantidade de Ni, aumenta-se também o número de sítios metálicos que são reduzidos, causando um aumento gradativo da intensidade nos sinais relativos a esta fase no difratograma.

Apesar do processo de redução, o sinal de MgO ainda pode ser notado, o que já era esperado, pois o Mg não deve reduzir significativamente antes de temperaturas de $1000^\circ C$.

O tamanho médio de cristalitos e a dispersão de Ni de todas as amostras reduzidas foram estimados através do pico de $51,9^\circ$, característico de Ni^0 . Os valores podem ser vistos na Tabela 11. Escolheu-se este pico em detrimento dos demais, pois segundo a análise feita usando-se as fichas cristalográficas já citadas, garante-se que em 2θ igual $51,9^\circ$ tem-se a presença somente do Ni em sua forma metálica, diferentemente do que acontece em $44,5^\circ$, onde a presença do Ni reduzido pode ser confundida com o pico de MgO, que se localiza em uma região muito próxima ($2\theta = 42,8^\circ$).

Tabela 11: Tamanho médio de cristalitos e dispersão de níquel nas amostras obtidas pela redução dos precursores do tipo hidrotalcita.

Amostras	Ni^0 (%)	Tamanho médio de cristalitos de Ni^0 (nm)	Dispersão (%)
02NiMg	16,2	1,6	8,3
03NiMg	22,0	3,6	3,8
04NiMg	26,8	3,5	3,9
05NiMg	30,9	2,5	5,5
06NiMg	34,3	5,3	2,6

Observou-se que a quantidade de Ni utilizado na síntese de cada amostra juntamente com a relação entre Ni/Mg são fatores de suma importância em relação ao tamanho médio de cristalito de níquel metálico, e conseqüentemente na dispersão das mesmas. É esperado que quanto maior o teor mássico de Ni em um precursor, maior a possibilidade de sinterização das partículas, que consiste no processo de agrupamento de pequenas partículas de um determinado metal, na formação de uma maior. A ocorrência da sinterização é um revés em se tratando de catálise, uma vez que ela é responsável pelo aumento do tamanho médio de cristalitos, que

acarreta na diminuição da superfície metálica e, conseqüentemente, em um pior desempenho do catalisador, devido à diminuição dos sítios ativos do mesmo (LI et al., 2012). Tal efeito pode ser observado nas amostras sintetizadas neste trabalho, uma vez que o precursor 06NiMg, que possui o maior percentual mássico de Ni, apresentou o maior diâmetro de partícula. Paralelamente, a amostra 02NiMg, é o precursor que contém a menor quantidade mássica de Ni e apresentou o menor diâmetro de partícula.

De forma geral, as amostras apresentam alta dispersão quando o metal se faz presente em baixas concentrações mássicas e quando há o emprego de altas concentrações de metal, este tende a se agregar, formando partículas maiores. Tal efeito pode ser verificado neste trabalho, pois o precursor que apresentou menor diâmetro médio de cristalitos (02NiMg) obteve a melhor dispersão de Ni, ao passo que o que apresentou maior diâmetro médio de cristalitos (06NiMg) mostrou a pior dispersão de Ni dentre todos. No entanto, percebeu-se que as amostras 04NiMg e 05NiMg, com concentrações de níquel intermediárias, não seguiram a tendência da relação entre a quantidade mássica de Ni, o tamanho de partículas e a dispersão das mesmas. Isto pode ser devido a diferentes Ni/Mg ou ao fato de que há imprecisões na determinação dos diâmetros médios de cristalitos de níquel, uma vez que os valores foram muito próximos.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X *in situ*

Na realização da técnica de difração de raios-X *in situ*, optou-se pela varredura dos espectros em 2θ variando de 38° até 57° , pois de acordo com as fichas cristalográficas analisadas, os picos de Ni metálico (de interesse nesse trabalho) aparecem justamente neste intervalo, mais especificamente em $44,5^\circ$, $51,9^\circ$ (64989 – ICSD). Portanto, buscando reduzir a diferença de temperatura entre cada difratograma, optou-se por diminuir o intervalo de varredura que havia sido feito na técnica de DRX comum (2θ variando de 5° a 80°), pelo intervalo citado.

As Figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 mostram os perfis de DRX durante a redução *in situ* dos precursores 02NiMg, 03NiMg, 04NiMg, 05NiMg e 06NiMg, respectivamente, e as mudanças em suas fases cristalinas, da temperatura ambiente até 800°C .

Durante o processo, é possível perceber a formação gradativa dos picos característicos de Ni metálico em 2θ igual a $44,5^\circ$ e $51,9^\circ$, o que comprova que todas as amostras foram reduzidas ao longo do tempo. O que as difere, no entanto, é a temperatura de redução de cada uma, que variou devido às suas composições mássicas da fase ativa. Observou-se que as amostras com o menor teor de Ni foram mais difíceis de serem reduzidas e por isso necessitaram de uma

exposição durante maior tempo, à temperatura máxima de 800 °C para formarem os picos correspondentes ao Ni⁰. Li et al. (2010) também reportaram a dificuldade de redução para suas amostras do tipo hidrotalcita que possuíam baixo teor de níquel. Tais resultados também estão coerentes com o que foi observado nas análises de TPR e DRX das sessões anteriores. É possível observar que em temperaturas inferiores a 600 °C não houve mudança significativa nos difratogramas de nenhuma das amostras. Um resultado semelhante foi observado por Fang et al. (2014) para seus precursores do tipo hidrotalcita. Dentre todas amostras, a que levou mais tempo e que apresentou a maior temperatura de redução (800 °C) foi o precursor 02NiMg (Figuras 4.5). Os precursores 05NiMg e 06NiMg foram os que obtiveram as menores temperaturas de redução (744 °C e 750 °C, respectivamente) como pode ser visto nas Figuras 4.8 e 4.9. Tais resultados estão de acordo com a análise de TPR discutida anteriormente e podem ser atribuídos ao teor de Ni em cada uma destas amostras, em que vale a relação inversa entre a quantidade mássica de Ni em uma amostra e a temperatura de redução da mesma.

Percebe-se que há um pico adjacente ao de Ni, em 2θ igual a 42,8°, característico de MgO nas amostras 02NiMg e 03NiMg. O sinal deste composto ficou bem definido para esses precursores, pois são os que foram sintetizadas com as menores razões molares Ni/Mg, dentre as cinco, e portanto, possuem os maiores teores de magnésio, evidenciados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente. Conseqüentemente espera-se que sejam as amostras mais difíceis de se reduzir, conforme visto nos testes de TPR.

É importante salientar que os testes foram promovidos da temperatura ambiente até 800°C e por isto, as temperaturas acima desta, vistas nos testes de TPR, não foram observados para a amostra 02NiMg. O fato da temperatura de redução ter sido menor no precursor 05NiMg do que no 06NiMg, não significa que a análise de DRX in situ esteja contradizendo o que foi verificado nos testes de TPR, já que as temperaturas mostradas nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 foram obtidas através de uma média aritmética das temperaturas medidas nos termopares, durante a realização do difratograma. Como a diferença das temperaturas de redução entre essas duas amostras, obtidas no TPR, foi pequena, pode-se afirmar que as temperaturas de redução relatadas no DRX in situ estão condizentes com o que foi visto anteriormente.

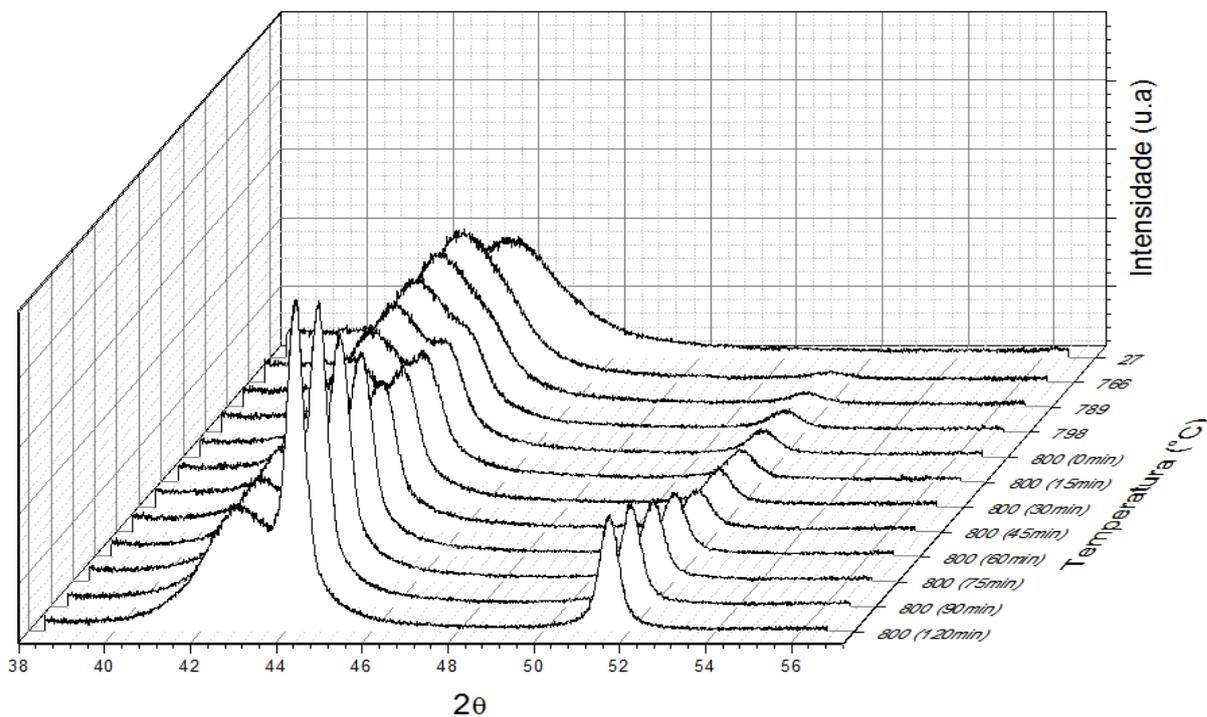


Figura 4.5: DRX *in situ* da amostra 02NiMg durante a redução em fluxo de 5% H₂/He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

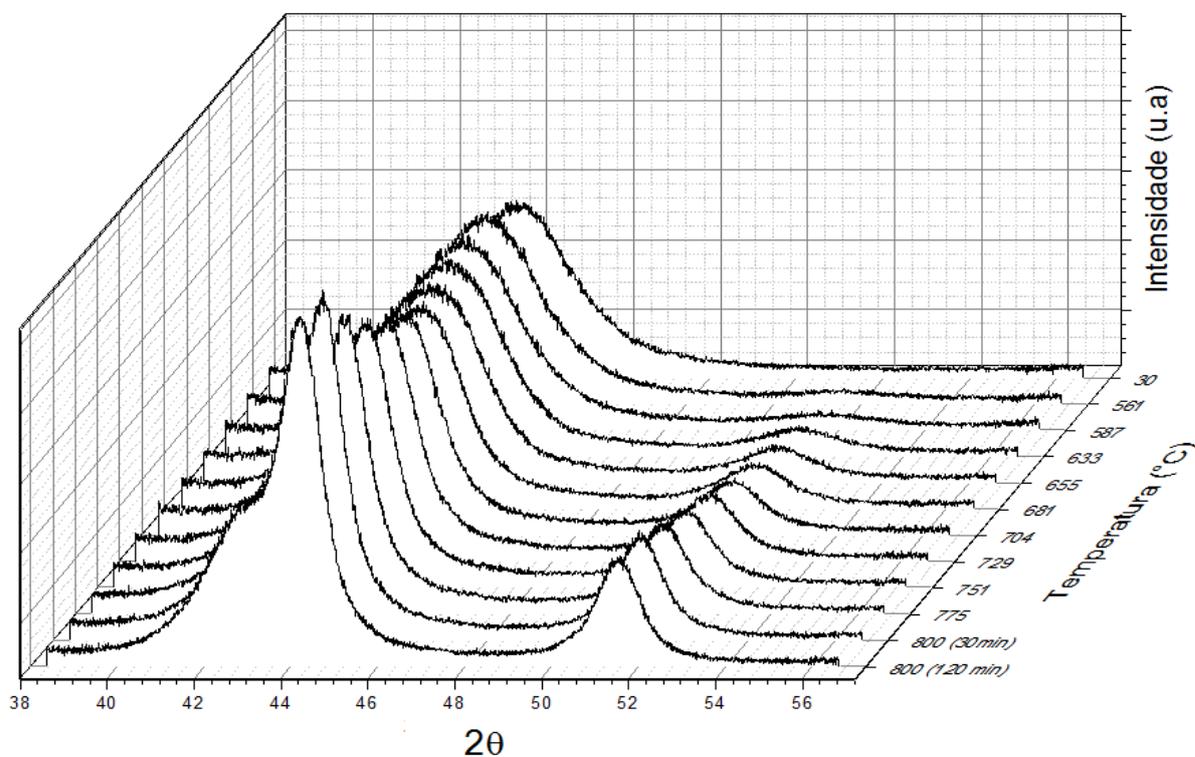


Figura 4.6: DRX *in situ* da amostra 03NiMg durante a redução em fluxo de 5% H₂/He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

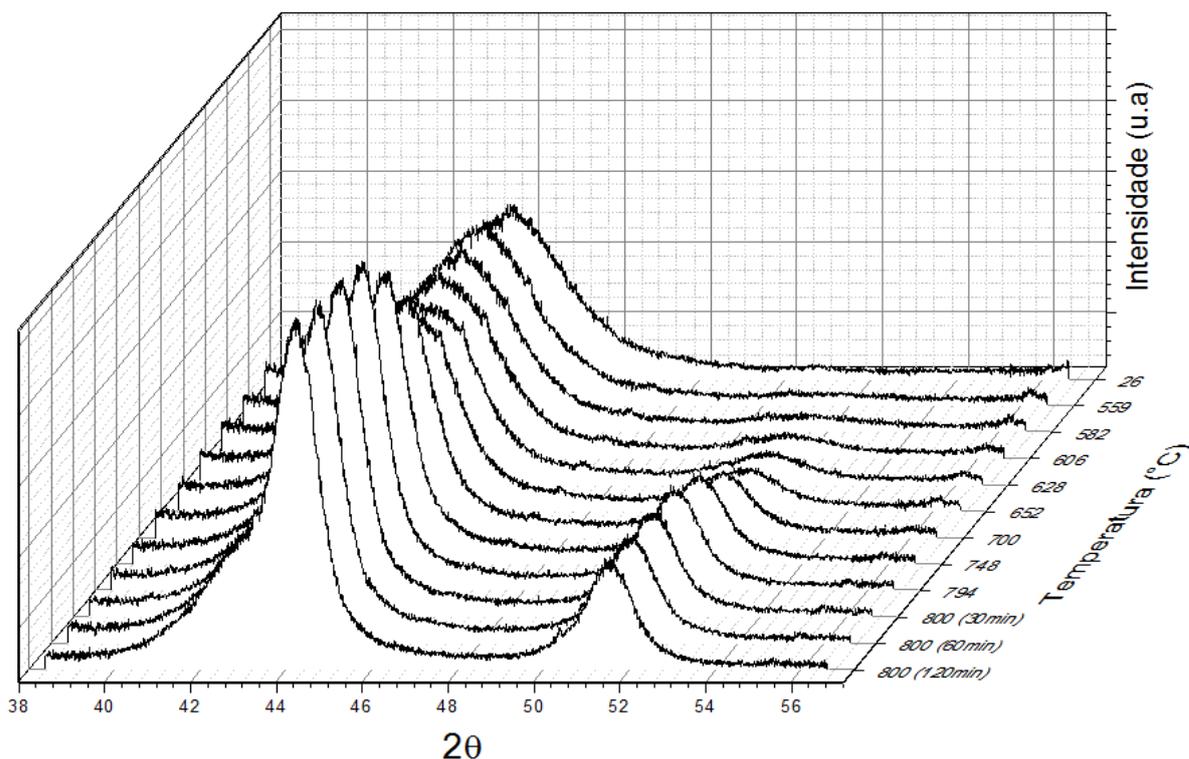


Figura 4.7: DRX *in situ* da amostra 04NiMg durante a redução em fluxo de 5% H₂/He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

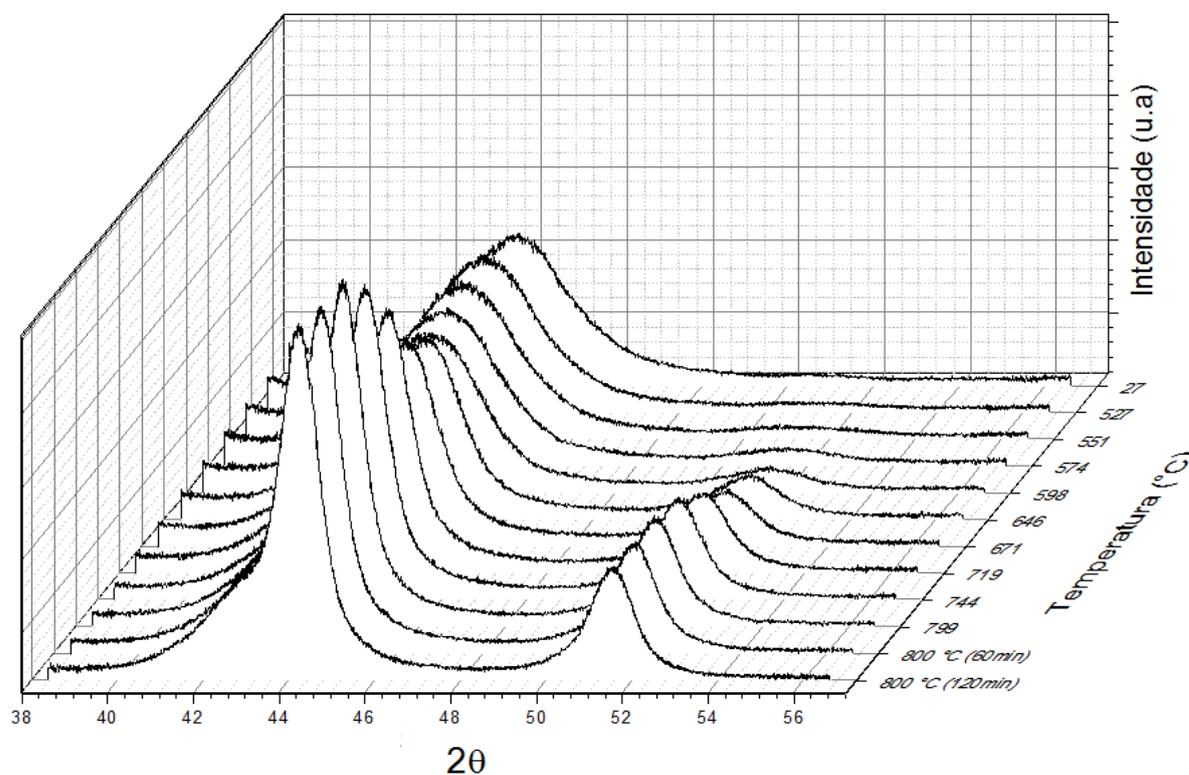


Figura 4.8: DRX *in situ* da amostra 05NiMg durante a redução em fluxo de 5% H₂/He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

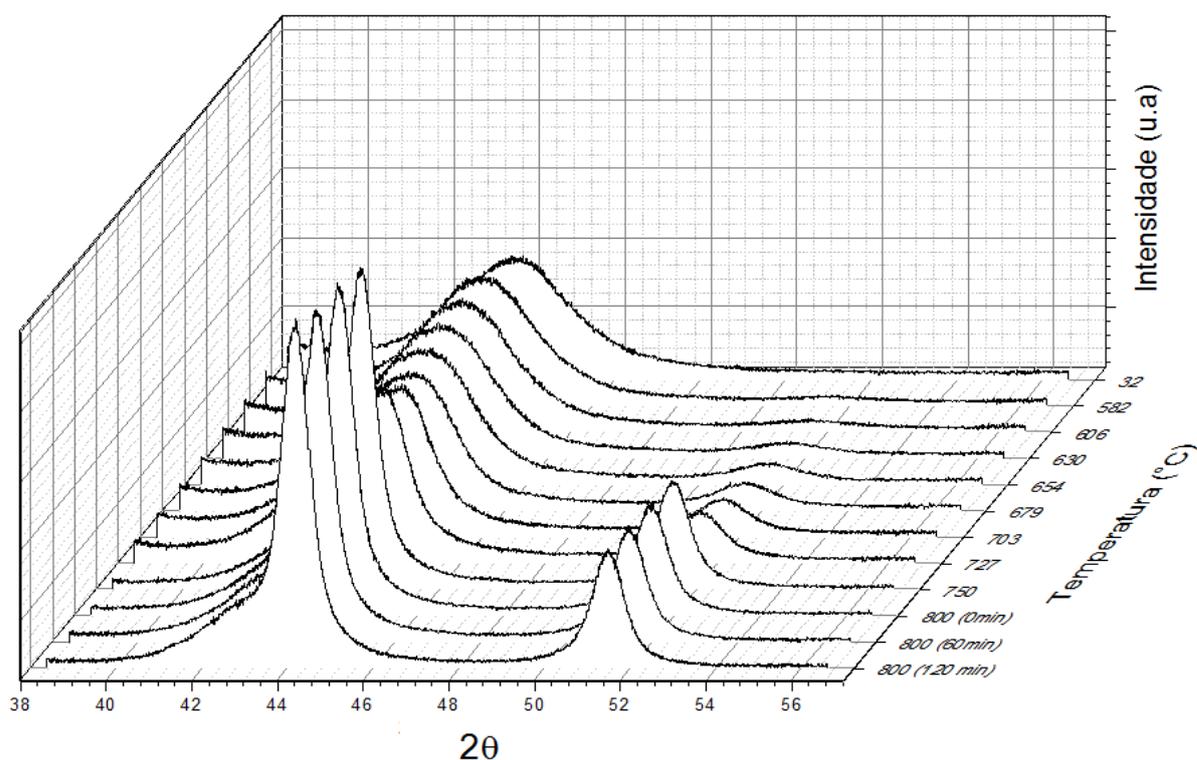


Figura 4.9: DRX *in situ* da amostra 06NiMg durante a redução em fluxo de 5% H₂/He com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XANES)

A análise de absorção de raios-X próximo da borda da estrutura (XANES) foi usada na borda K do Ni para avaliar o comportamento dos precursores catalíticos tanto durante o período de redução das amostras quanto de reação. Foram utilizadas folhas de referência de óxido de níquel (NiO) e níquel metálico (Ni⁰) de acordo com os seus estados de oxidação Ni²⁺ e Ni⁰, respectivamente, objetivando comparar com os espectros obtidos tanto no processo de redução quanto no de reação realizados nos precursores.

Os resultados obtidos para o processo de redução das amostras 02NiMg, 03NiMg, 04NiMg, 05NiMg e 06NiMg, usando-se uma mistura redutora 5%H₂:He e elevando-se a temperatura até 800 °C, podem ser vistos nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14, respectivamente.

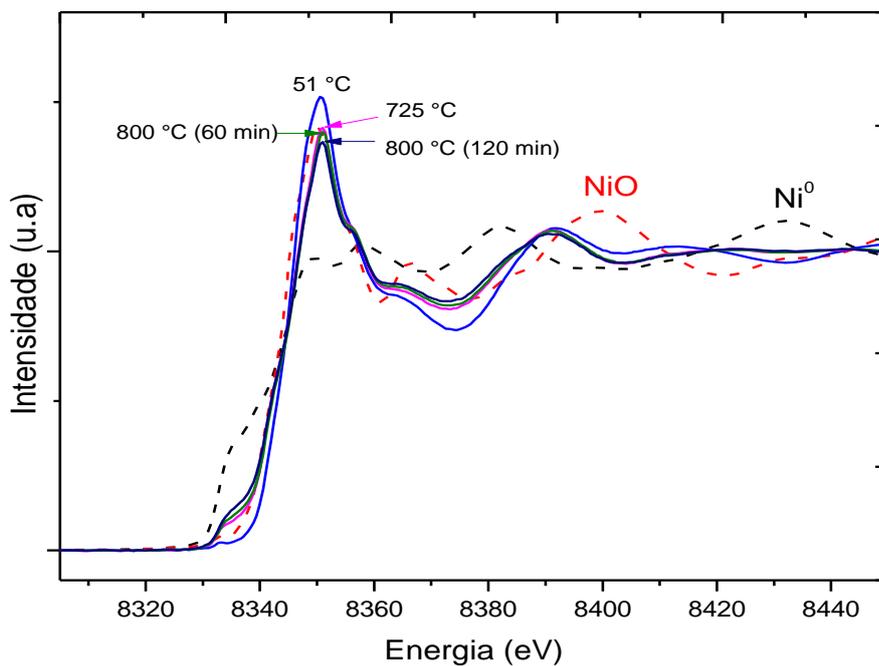


Figura 4.10: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 02NiMg

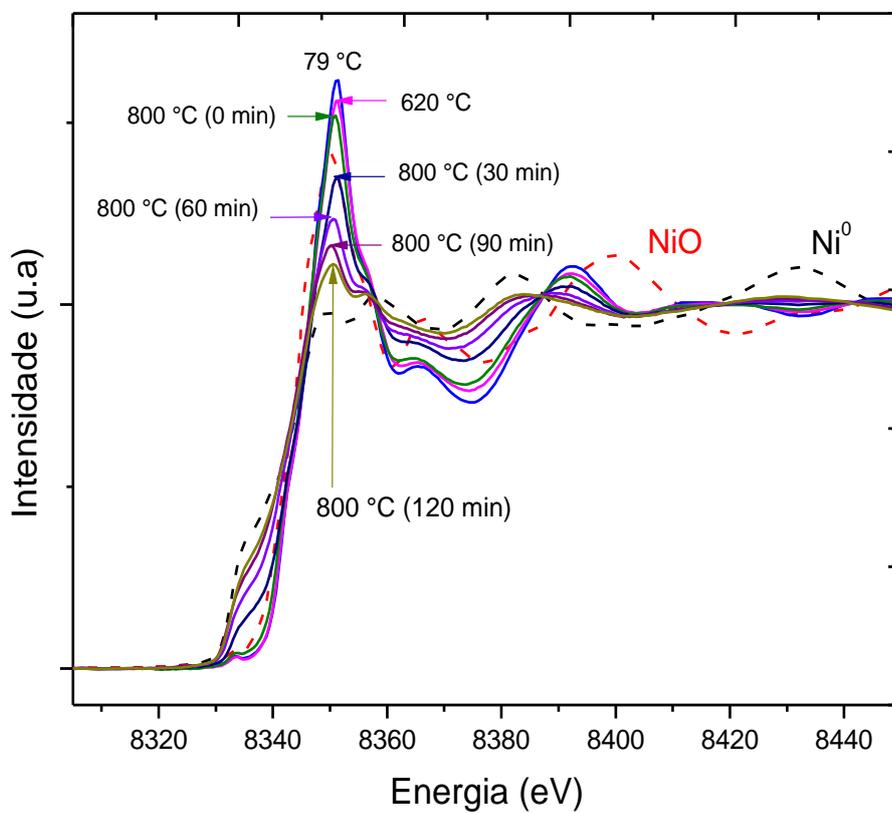


Figura 4.11: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 03NiMg

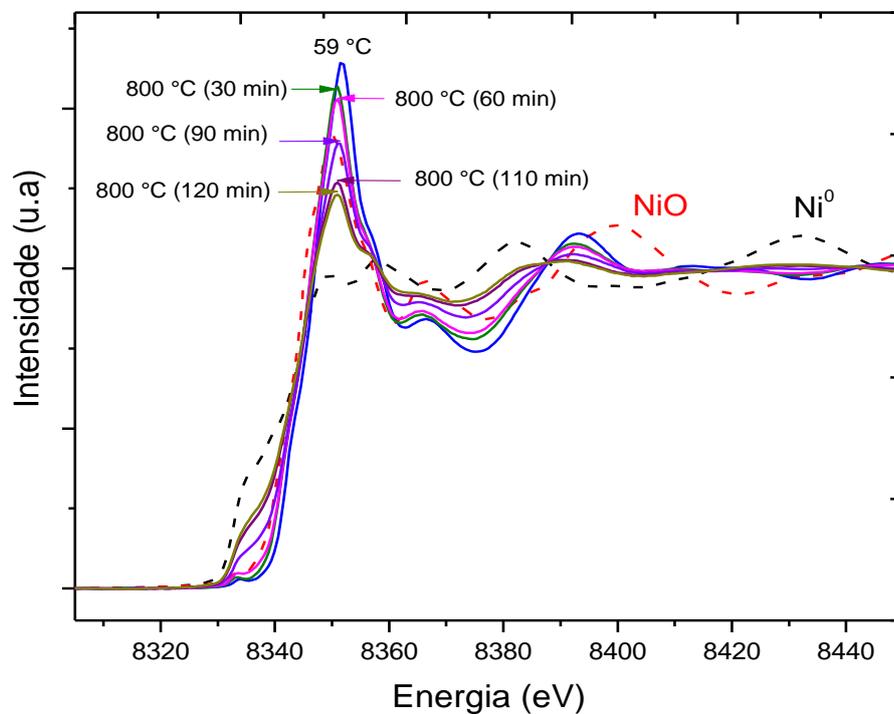


Figura 4.12: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 04NiMg

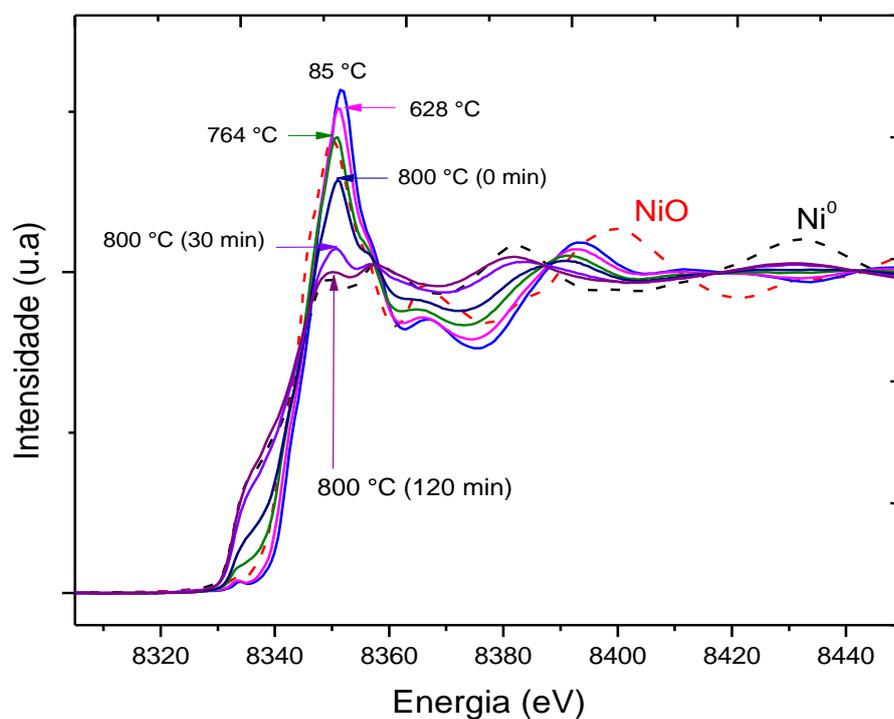
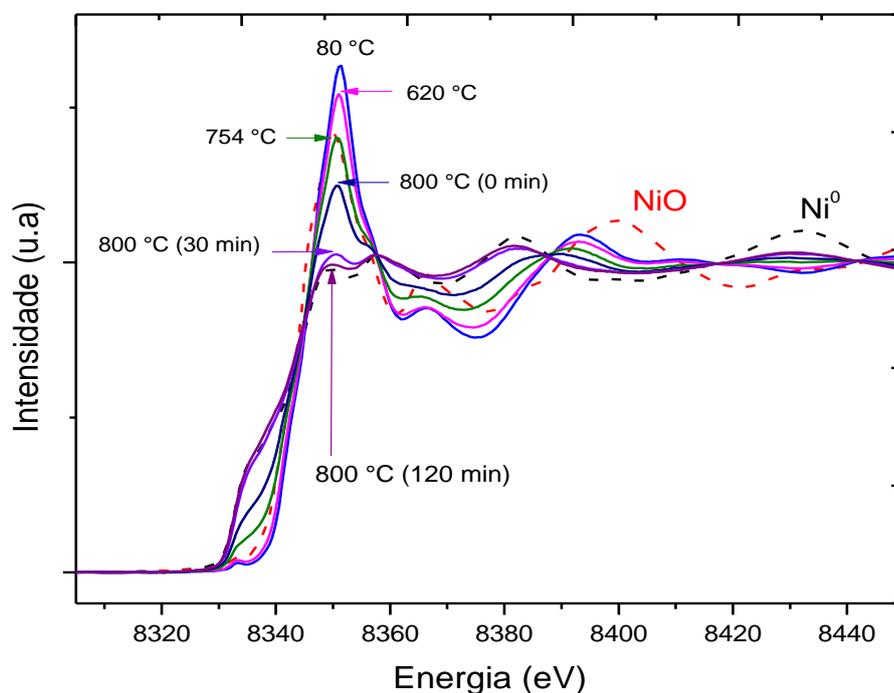


Figura 4.13: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 05NiMg**Figura 4.14: Tratamento de XANES durante a redução da amostra 06NiMg**

Os resultados de XANES, obtidos durante o processo de redução, reforçam o que foi observado nas análises de DRX, DRX *in situ* e TPR, ou seja, nota-se que todas as amostras reduziram-se de forma considerável perante atmosfera redutora.

De todos os precursores, o que menos reduziu foi a amostra 02NiMg, como pode ser visto na Figura 4.10. Pode-se observar que os espectros em 8350 eV tiveram comportamento próximo ao padrão de NiO e que a diferença entre eles foi pequena, o que prova que a redução ocorreu de forma branda, mesmo mantendo-se uma temperatura de 800 °C, durante duas horas. É possível que isto tenha acontecido pelo fato desta amostra possuir a menor quantidade de Ni e grande teor de Mg em sua composição. Lucrédio et al. (2010) obtiveram resultados parecidos em seus precursores do tipo hidrotalcita, os quais reduziram pouco mesmo submetidos à uma atmosfera redutora e sob temperatura de 700 °C. O comportamento demonstrado pela amostra 02NiMg na análise de XANES-TPR frisa o que foi visto nas análises de DRX, TPR e DRX *in situ*.

Comparativamente, a amostra 06NiMg (Figura 4.14), que possui a maior quantidade de Ni dentre todas as sintetizadas, foi a que mais reduziu, sendo que seu comportamento e a

intensidade de seu pico em 8350 eV ficaram muito próximos ao padrão de Ni metálico empregado na análise, após mantida a temperatura em 800 °C, durante duas horas. Para esta amostra em específico, é possível observar que depois de apenas 30 minutos de redução, o precursor está praticamente todo reduzido. Este resultado também está de acordo com as análises realizadas nas sessões anteriores.

Comprova-se que a quantidade mássica de Ni realmente influenciou no grau de redução das amostras, pois nos catalisadores com a maior quantidade de Ni, ou seja, 05NiMg e 06NiMg (Figuras 4.13 e 4.14, respectivamente), a intensidade dos picos em 3850 eV caíram consideravelmente, o que significa que vários espectros das amostras apresentaram comportamento e posições semelhantes ao padrão de Ni metálico empregado, indicando um estado de redução completo dos átomos deste metal nas mesmas, quando a temperatura atinge 800 °C. O oposto acontece no catalisador 02NiMg, onde os espectros da amostra tiveram comportamento próximo ao do padrão de NiO, o que embasa a afirmação de que esse catalisador se reduziu pouco em relação aos demais, mesmo mantendo-se a temperatura a 800 °C, durante duas horas. Desta forma, também é possível afirmar que os testes de XANES confirmaram a hipótese de que, de forma geral, o tempo de redução para as amostras em questão foram pequenos nos testes de TPR.

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19 mostram os resultados obtidos na análise de XANES para as reações de reforma a vapor, avaliadas utilizando-se os catalisadores 02NiMg, 03NiMg, 04NiMg, 05NiMg e 06NiMg, respectivamente. De forma geral, é possível afirmar que durante o tempo de análise, praticamente não houve desativação dos catalisadores por oxidação do níquel metálico, uma vez que o níquel manteve o mesmo estado de oxidação na reação. Isso pode ser comprovado, pois os picos em 8350 eV de todas as amostras mantiveram aproximadamente a mesma intensidade observada no final do processo de redução, ou seja, quando a temperatura encontrava-se estável em 800 °C. Pode-se notar que em alguns casos (Figuras 4.18 e 4.19), houve inclusive uma pequena redução nos catalisadores, nos quais os espectros obtidos a 600 °C, depois de 60 minutos, tiveram picos de intensidade menor do que quando imediatamente atingiu-se os 600°C. Deste modo, pode-se afirmar que os catalisadores obtidos são relativamente estáveis e não se desativam tão facilmente, mesmo em condições severas.

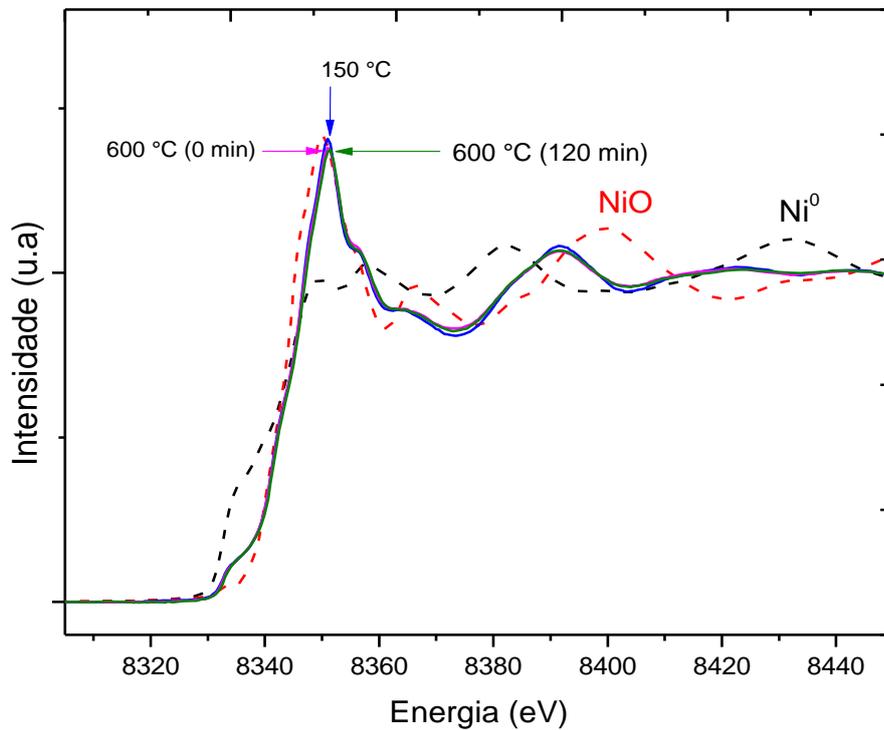


Figura 4.15: Tratamento de XANES durante a reação na amostra 02NiMg

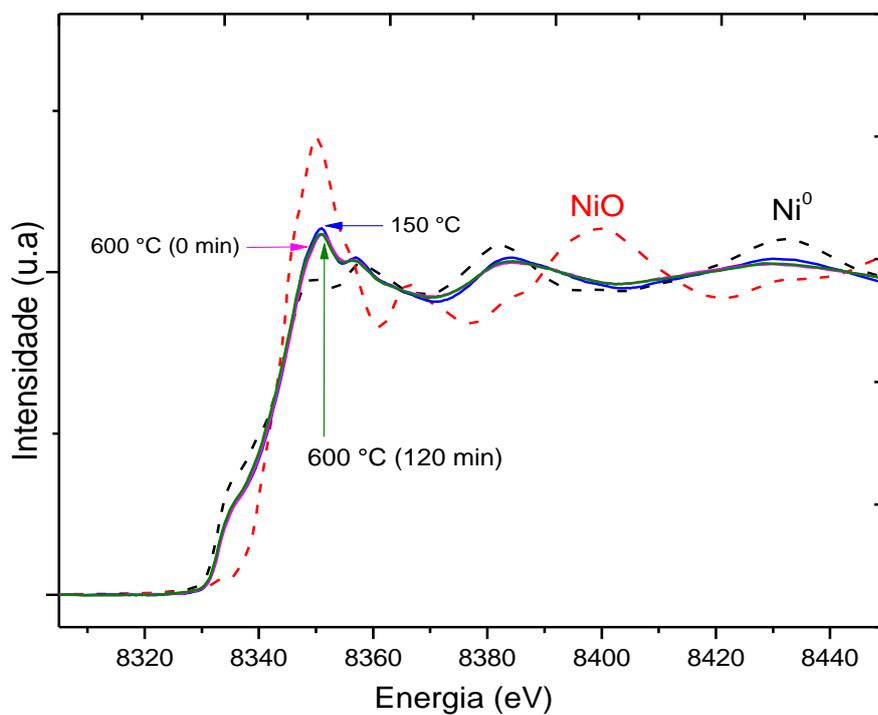


Figura 4.16: Tratamento de XANES durante a reação da amostra 03NiMg

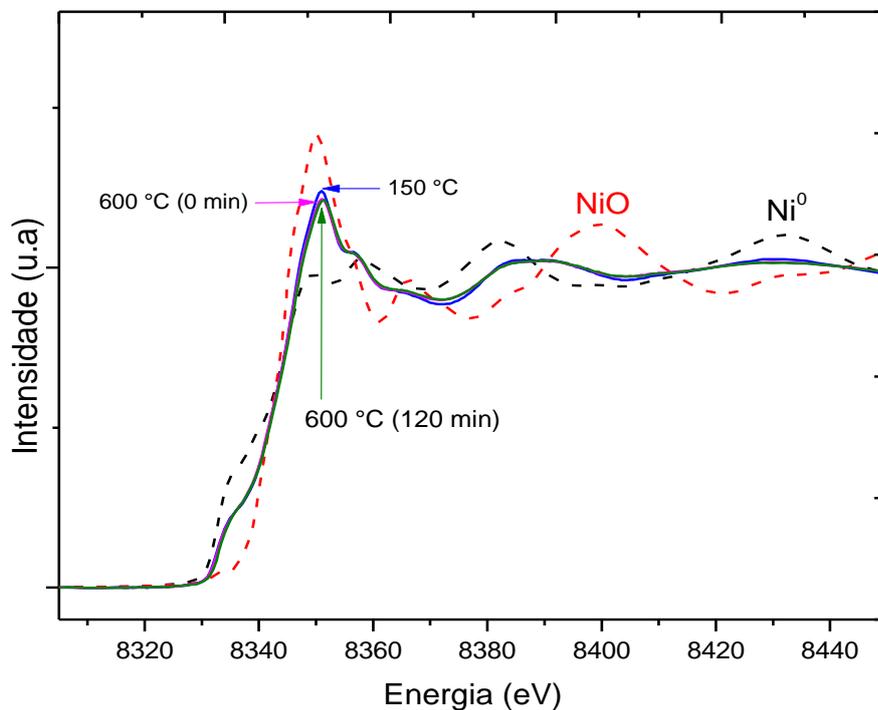


Figura 4.17: Tratamento de XANES durante a reação da amostra 04NiMg

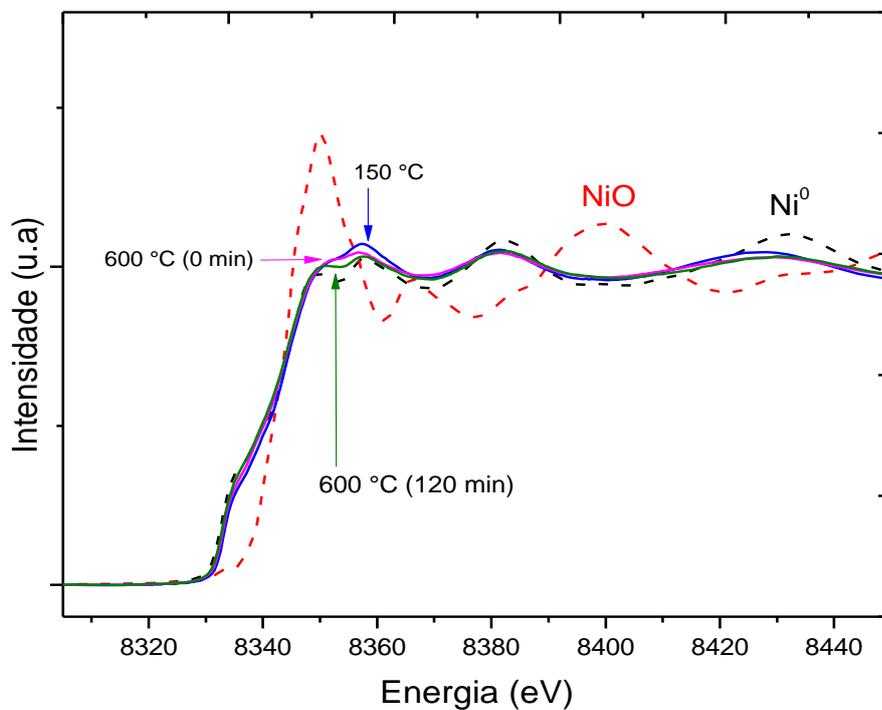


Figura 4.18: Tratamento de XANES durante a reação da amostra 05NiMg

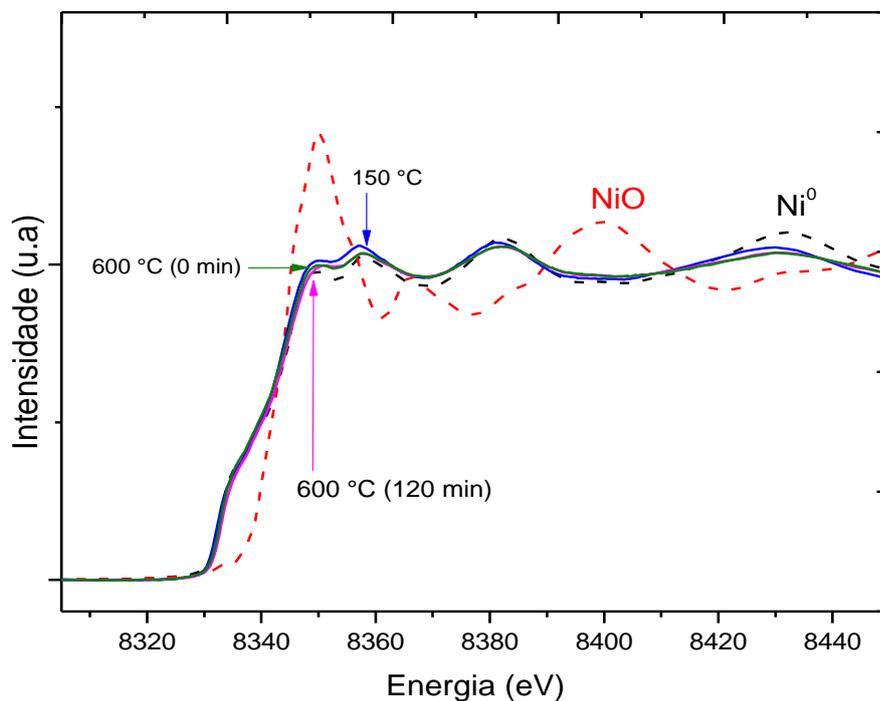


Figura 4.19: Tratamento de XANES durante a reação da amostra 06NiMg

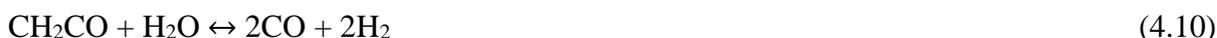
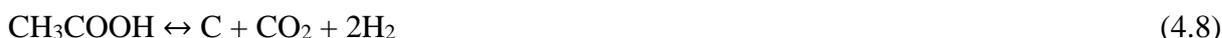
4.6 REAÇÃO SUPERFICIAL À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

O comportamento da reação de reforma a vapor do ácido acético foi avaliado para os catalisadores obtidos usando uma variação crescente de temperatura, de 10 °C/min de 150 °C a 600 °C, com alimentação de 1% ácido acético: 3% vapor de água: hélio (razão molar de água por ácido acético igual a três).

A reforma a vapor do ácido acético pode ser representada pela equação 4.2, sendo que a mesma geralmente é seguida pela reação 4.3, denominada reação de water gas shift (WGS, reação de deslocamento gás-água) e a combinação das duas resulta na reação 4.4 (MOHANTY et al., 2012).



Outras reações químicas que podem ocorrer em paralelo durante a reforma de ácido acético, como a cetonização (4.5), decomposição de ácido acético (4.7 e 4.8), desidratação do ácido acético (4.9), reforma a vapor de acetona e ceteno (4.6 e 4.10, respectivamente) foram listadas por TRANE et al. (2012):



Reações em paralelo que podem ocorrer durante a reforma a vapor e não envolvem diretamente o ácido acético foram reportadas por LI et al. (2012) e podem ser vistas a seguir:



Os perfis das reações de reforma a vapor obtidos para os catalisadores do tipo hidrotalcita são apresentados pelas Figuras 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, que correspondem aos precursores 02NiMg, 03NiMg, 04NiMg, 05NiMg e 06NiMg, respectivamente.

Pode-se notar que os produtos obtidos em quantidades significativas por um espectrômetro de massas, durante a reação superficial à temperatura programada da reforma a vapor do ácido acético foram: 2 (H_2), 16 (CH_4), 28 (CO), 44 (CO_2), 43 (CetAc) e 45 (AcAc), sendo CetAc uma quebra tanto para o ácido acético quanto para a molécula de cetona e AcAc uma quebra do ácido acético.

É possível notar em todos os perfis que as reações não acontecem em temperaturas inferiores a 400 °C, para nenhum dos catalisadores analisados, já que não foi observada a formação de nenhum produto nos perfis e os sinais correspondentes às quebras do ácido acético permaneceram coincidentes e constantes.

De forma geral, pode-se afirmar que acima de 400 °C as reações oriundas do processo começam a acontecer. Analisando os dados de TPSR, é possível dizer que reações de decomposição e de reforma a vapor estão ocorrendo paralelamente, evidenciadas pela subida das curvas de CO₂ e CO, respectivamente. Tal comportamento também foi observado por Chen et al. (2010) usando precursores do tipo perovskita LaNiO₃ em reações de reforma autotérmica do ácido acético para a obtenção de H₂. Os autores atribuem este comportamento à alta instabilidade térmica dos compostos oxigenados.

As reações de cetonização e de decomposição de ácido acético (4.5, 4.7 e 4.8), devem acontecer em temperaturas em torno de 500 °C para a amostra 02NiMg e a partir de 400 °C para as amostras 03NiMg, 04NiMg, 05NiMg e 06NiMg, já que os sinais dos produtos provenientes das mesmas (CH₄, CO₂ e H₂) aumentam consideravelmente nestas faixas de temperatura. Em temperaturas de cerca de 550 a 600 °C, a reação de reforma a vapor propriamente dita começa a ocorrer, o que já era esperado, pois trabalhos que reportam o estudo termodinâmico da reforma a vapor do ácido acético mostram que termodinamicamente essa reação é favorecida em temperaturas próximas a estas (RESENDE et al., 2015).

Quando a temperatura mantém-se constante a 600 °C, depois de certo tempo (que varia segundo a composição de cada amostra) verificou-se uma inversão das curvas de CO e CO₂ em todos os catalisadores. Isto pode ter ocorrido devido à reação de WGS (4.3) que é exotérmica e passa a ser desfavorecida pela temperatura elevada. Com isto, o equilíbrio dessa reação se desloca para o consumo de CO₂, diminuindo a concentração do mesmo e elevando a de CO. Outra possível causa de inversão dessas curvas é a ocorrência das reações 4.14 e 4.15, que são favorecidas pelo aumento de temperatura (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2008). A reação 4.15 propicia a formação de CO e o consumo de CO₂ na proporção de 2:1 e a reação 4.14 favorece a formação de CO e H₂, devido à atmosfera de reação rica em água. A ocorrência das reações 4.14 e 4.15 também podem ser justificadas por seus consumos de carbono sólido (C), principal causador da desativação dos catalisadores. O fato de que em todas as amostras (à exceção da amostra 06NiMg) não há redução da intensidade dos picos de H₂ e que o sinal de CO é alto, é uma indicação de que os catalisadores não sofreram desativação por coqueamento durante o tempo de análise. Assim, o carbono formado é consumido juntamente com o CO₂ ou com a água para formar CO. A reação 4.15 pode ser usada, inclusive, para explicar porque as curvas de CO serem mais intensas do que as de H₂ para as amostras 03NiMg, 04NiMg e 05NiMg, já que apesar de a reação 4.14 proporcionar a formação de H₂ e CO na proporção 1:1, a reação 4.15 além de não gerar H₂, é responsável por gerar 2 mols de CO para cada mol de CO₂ e carbono consumidos.

Para detectar o ácido acético em um espectrômetro de massas foram monitoradas as massas 43 e 45, uma vez que a massa 43 é também a principal massa a ser monitorada para a acetona. Isso explica porque os sinais das massas 43 e 45 não seguem os mesmos perfis para todas as amostras. Dessa maneira, o crescimento da curva relativa ao sinal 43 do espectrômetro de massas pode ser atribuído parcialmente à dessorção de ácido acético adsorvido nas amostras, quando atinge-se certa temperatura (RESENDE et al., 2015). Atribui-se as diferenças das intensidades dos sinais destas curvas, quando se compara os diferentes catalisadores, ao teor de Ni^0 , diâmetro de cristalitos e dispersão de partículas de cada catalisador. Porém, Wang et al. (1996) relataram em seu trabalho que há a produção de acetona através da reação 4.5 e um pouco de acetil (CH_3CO) através da reação 4.9, pelo processo de decomposição de ácido acético. Segundo os autores, a reação 4.5 deve acontecer em temperaturas de 400 °C, sendo evidenciada não só pela produção de acetona, mas também pelo aumento da produção de CO_2 . Deste modo, como a detecção da acetona também é feita pelo sinal 43 no espectrômetro de massas, pode-se dizer que a acetona também foi gerada nos catalisadores sintetizados, pois além do aumento da curva de CetAc(43), sem o aumento correspondente de sinal na massa 45, também verificou-se o aumento da intensidade da curva de CO_2 em temperaturas próximas à 400 °C. Portanto, a curva CetAc(43) é uma combinação entre a dessorção de ácido acético e produção de acetona.

Através da Figura 4.20, relativa ao TPSR de ácido acético da amostra 02NiMg, é possível observar que devido à baixa intensidade das curvas geradas pelo espectrômetro de massa, houve pequena formação de produtos ou de quebras referentes ao ácido acético. Tal comportamento está relacionado com o baixo teor de Ni desta amostra e com sua baixa redutibilidade, reportada na análise de XANES. Como esta amostra foi difícil de ser reduzida, apresentando de forma geral comportamento semelhante ao padrão de NiO, existem poucos átomos de Ni^0 em sua superfície e assim, a quantidade de sítios ativos disponíveis também é pequena, fazendo com que a quantidade de moléculas de ácido acético adsorvidas seja baixa e conseqüentemente também seja pequena a geração de produtos.

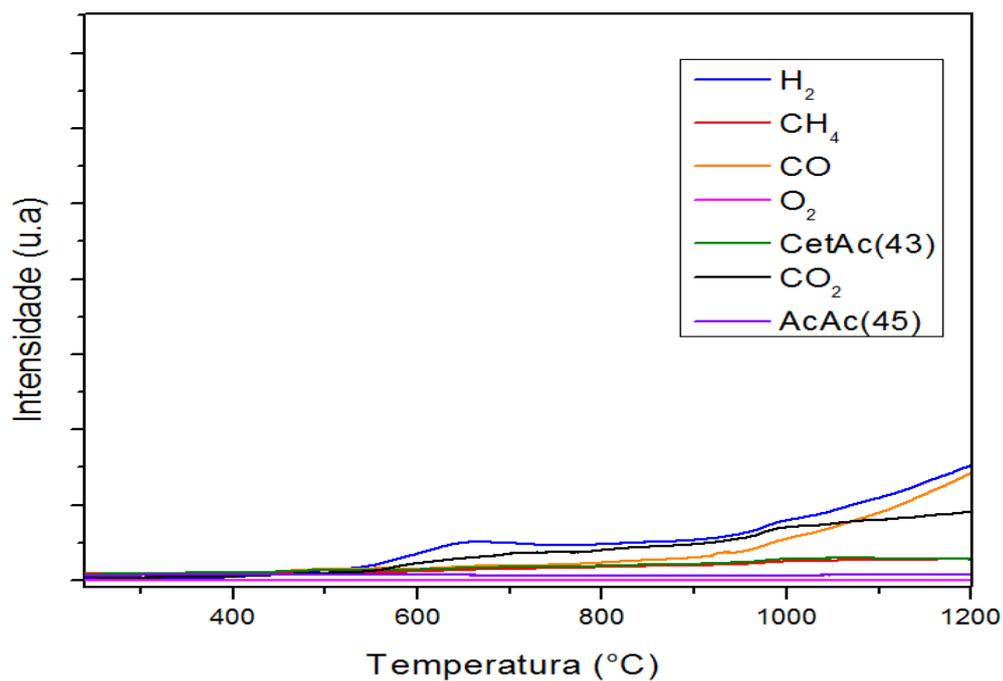


Figura 4.20: TPSR usando a amostra 02NiMg após redução em em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1%AcAc:3%H₂O molar em He.

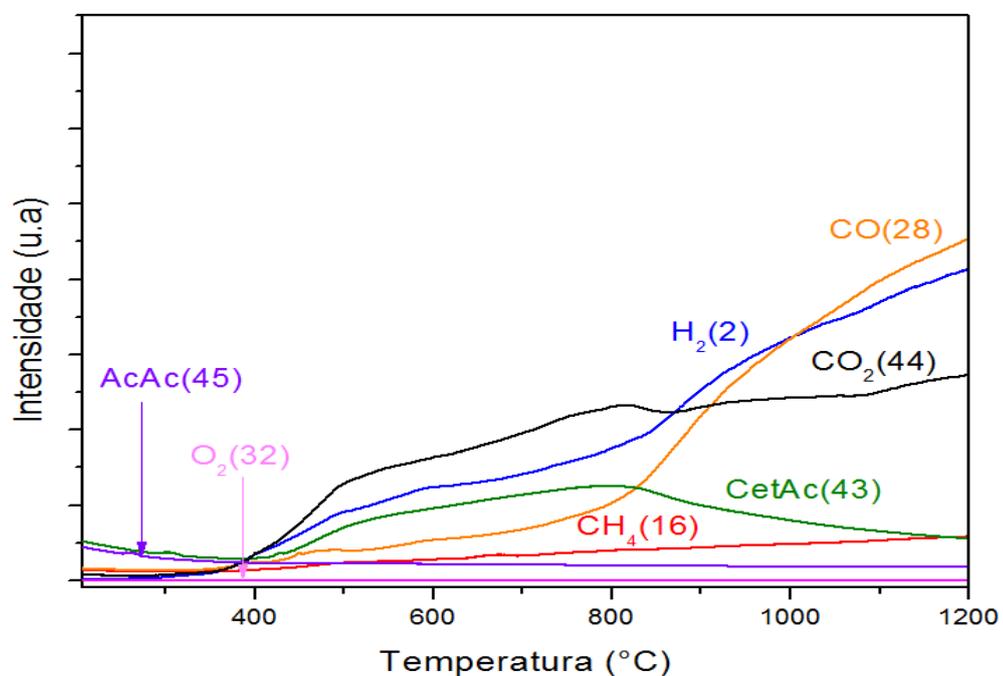


Figura 4.21: TPSR usando a amostra 03NiMg após redução em em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1%AcAc:3%H₂O molar em He.

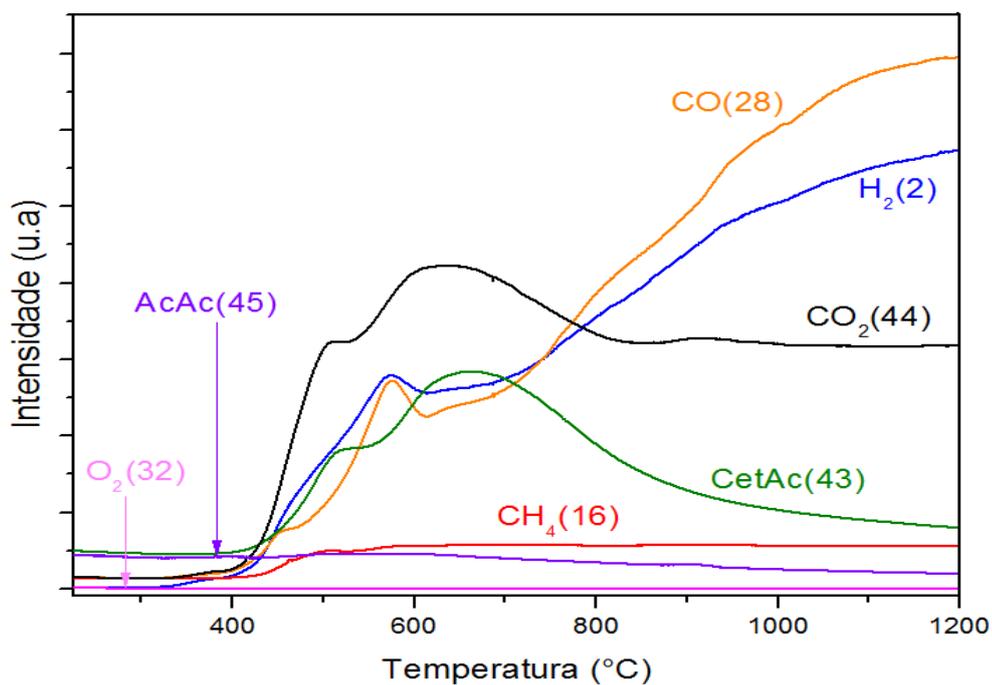


Figura 4.22: TPSR usando a amostra 04NiMg após redução em em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1%AcAc:3%H₂O molar em He.

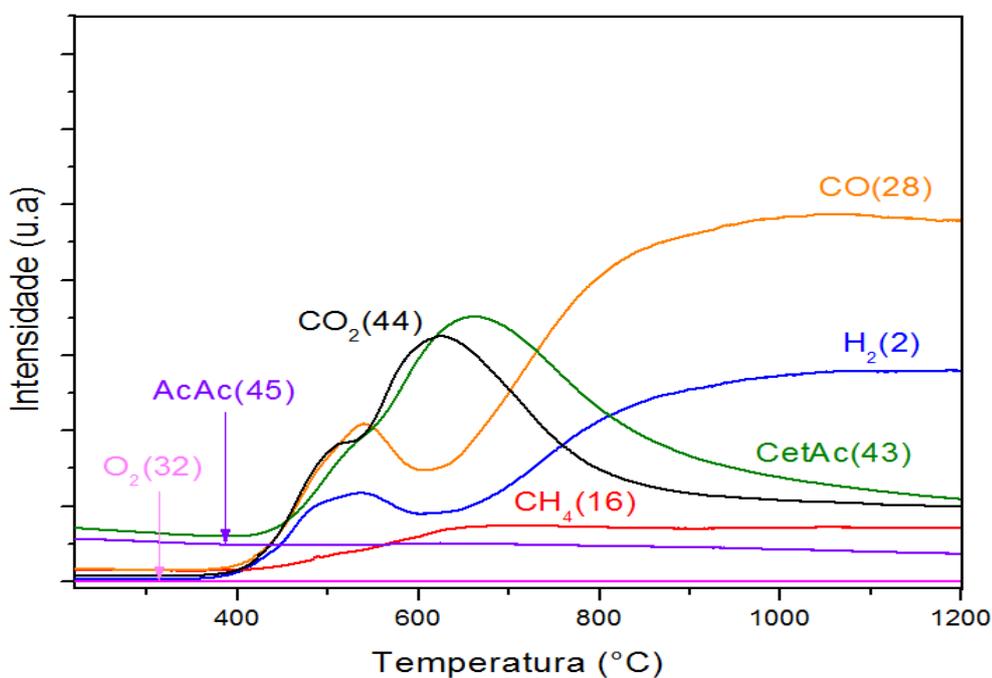


Figura 4.23: TPSR usando a amostra 05NiMg após redução em em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1%AcAc:3%H₂O molar em He.

Nas Figuras 4.22 e 4.23, referentes aos perfis de TPSR das amostras 04NiMg e 05NiMg, respectivamente, pode-se notar que uma grande quantidade de ácido acético foi desorvida dos catalisadores. Esses resultados confirmam as análises de caracterização feitas anteriormente, pois ambas as amostras tiveram um diâmetro médio de cristalito menor e uma dispersão satisfatória, levando-se em consideração seus teores mássicos de Ni. Assim, é de se esperar que essas amostras apresentem superfície metálica mais elevada, o que possibilita maior adsorção e desorção do ácido acético.

Na Figura 4.23 é possível observar que as reações de cetonização (4.5), de decomposição (4.7 e 4.8) e a de reforma a vapor (4.1) começam a acontecer em temperaturas muito próximas, na amostra 05NiMg. Isto é evidente já que tanto a curva referente ao CO_2 , produto das reações de decomposição quanto a curva referente ao CO , produto da reforma a vapor, passam a sofrer um aumento praticamente simultâneo. Este comportamento destoa das demais amostras e uma possível explicação para isto pode ser atribuída ao baixo diâmetro médio de cristalitos e à alta dispersão obtidos (apesar do alto teor de Ni^0) pela amostra 05NiMg, os quais favorecem a ocorrência de reações de reforma.

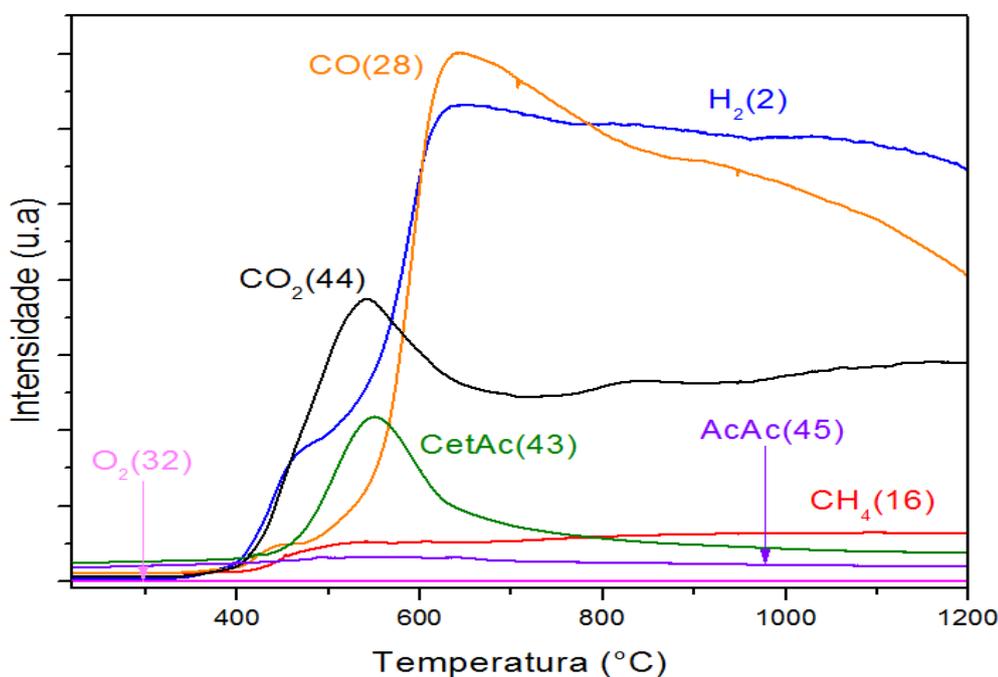
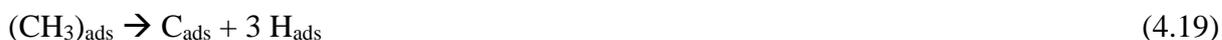


Figura 4.24: TPSR usando a amostra 06NiMg após redução em 800 °C, durante 2h, à taxa de aquecimento de 10 °C. A reação foi realizada com vazão de 205 mL/min de uma mistura reacional com 1%AcAc:3%H₂O molar em He.

No catalisador 06NiMg (Figura 4.24), observa-se que os sinais de CO e H₂ tiveram um máximo e depois passaram a sofrer uma queda tênue. Uma das possíveis causas para esse comportamento distinto é a desativação gradativa do catalisador devido ao coqueamento e também pela mais baixa dispersão de Ni metálico obtida nessa amostra, dentre todas. Wang et al. (1996) obtiveram o mesmo resultado em seus experimentos e propuseram um mecanismo objetivando explicar o processo de desativação gradativa por coque, mostrado pelas equações 4.16 a 4.19.



Pelo mecanismo, os autores relataram que o coqueamento do catalisador aconteceu, pois a taxa de consumo do carbono pela água é mais lenta do que a taxa de formação do carbono na superfície catalítica. A deposição de coque ocasiona a desativação do catalisador porque ela acarreta a diminuição da quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do mesmo, que também é um problema oriundo da baixa dispersão das partículas. Por isto, a área metálica e, conseqüentemente, a conversão e a seletividade em H₂ diminuem. Também é possível que o sinal de H₂ tenha caído de forma discreta devido ao consumo do mesmo pelo catalisador em um novo processo de redução.

O metano é obtido em todos os testes catalíticos, porém em uma quantidade bem menor do que os demais produtos como H₂, CO e CO₂. Isto pode ser explicado pelo mecanismo proposto por Wang et al. (1996), no qual espécies CH_x adsorvidas podem formar metano, porém são consumidas gerando coque e hidrogênio (equação 4.13). O estudo termodinâmico de Resende et al. (2015) confirma que apesar do metano ser formado pela decomposição do ácido acético (equação 4.7), a baixa seletividade de CH₄ é devido à conversão deste produto em C_(s) e H₂. O carbono gerado por esta rota, pode inclusive ser um dos responsáveis pela desativação por coqueamento da amostra 06NiMg.

5. CONCLUSÕES

1. O método de síntese dos precursores propostos se mostrou eficiente, possibilitando a obtenção da estrutura das hidrotalcitas, como comprovado nos testes de DRX.
2. O teor mássico de níquel em cada precursor teve influência direta na temperatura e no tempo de redução das amostras, sendo que quanto maior a quantidade de Ni, menor a temperatura e o tempo de redução.
3. O teor mássico de magnésio também foi responsável pelas diferenças observadas nas temperaturas e tempos de redução de cada amostra, já que ele proporciona alta estabilidade térmica para os catalisadores.
4. As reações de reforma a vapor juntamente com as reações de decomposição do ácido acético não aconteceram em temperaturas inferiores a 400 °C, não sendo detectado nenhum produto ou quebra de reagentes antes da mesma.
5. Acima de 400 °C as reações de reforma a vapor e de decomposição de ácido acético aconteceram simultaneamente e competiram entre si.
6. Os catalisadores obtidos dos precursores do tipo hidrotalcita apresentaram boa estabilidade nas reações superficiais à temperatura programada da reforma a vapor do ácido acético e de forma geral não sofreram desativação durante o tempo de análise, à exceção da amostra 06NiMg, que pode ter sofrido uma desativação tênue por deposição de carbono.
7. Apesar de apresentarem graus de redução relativamente baixos, pode-se dizer que os precursores possuem redutibilidade satisfatória, pois os espectros de XANES das amostras mostraram comportamento muito próximo ao do padrão de Ni⁰ usado, à exceção da amostra 02NiMg que não reduziu completamente, tendo seus espectros comportamento semelhante aos do padrão de NiO.

6. PRÓXIMAS ETAPAS

1. Finalizar a caracterização textural das amostras.
2. Realizar testes de atividade de longa duração para a reação de reforma a vapor do ácido acético a 600 °C.
3. Analisar os dados de EXAFS das amostras reduzidas e após uma horas de reação (já coletados).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELI, S. D., PILITSIS, F. G., LEMONIDOU, A. A., **Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation.** *Catalysis Today*, 242, 2015, 119–128.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.043>

ARGUN, H., KARGI, F., KAPDAN, I. K., **Microbial culture selection for bio-hydrogen production from waste ground wheat by dark fermentation.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2195 – 2200.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.066>

ASHOK, J., KATHIRASER, Y., ANG, M. L., KAWI, S., **Bi-functional hydrotalcite-derived NiO–CaO–Al₂O₃ catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 172–173 (2015), 116–128.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.017>

BASAGIANNIS, A. C., VERYKIOS, X. E., **Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (2008) Issues 1–2, Pages 77–88.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.014>

BASILE, F., BASINI, L., D' AMORE, M., FORNASARI, G., GUARINONI, A., MATTEUZZI, D., DEL PIERO, G. F. TRIFIRÒ, VACCARI, A., **Ni/Mg/Al Anionic Clay Derived Catalysts for the Catalytic Partial Oxidation of Methane.** *Journal of Catalysis* 173, 247–256 (1998).

DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1942>

BENGAARD H. S., NØRSKOV J. K., SEHESTED J., CLAUSEN B. S., NIELSEN L. P., MOLENBROEK A. M., ROSTRUP-NIELSEN J. R., **Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts,** *Journal of Catalysis* 209 (2002) 365–384.

DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3579>

BRIDGWATER, A. V., MEIER, D., RADLEIN, D., **An overview of fast pyrolysis of biomass.** *Organic Geochemistry*, 30 (1999) 1479-1493.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)

BRINDLEY, G.W., KIKKAWA, S., **A crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, N hydroxy-perchlorates and hydroxyl-carbonates,** *American Mineralogist*, 64 (1979) 836.

LINK DE ACESSO: http://www.minsocam.org/ammin/AM64/AM64_836.pdf

BRINDLEY, G.W., KIKKAWA, S., **Thermal Behavior of Hydrotalcite and of Anion-Exchanged Forms of Hydrotalcite.** *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 87.

DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280202>

CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., **Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications.** *Catalysis Today*, 11 (1991) 173-301.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)

CHEN H., YU H., PENG F., YANG G., WANG H., YANG J., et al. **Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃**. Chemical Engineering Journal 160(1) (2010) 333-9.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.054>

CUNHA, V. R. R., FERREIRA, A. M. C., CONSTANTINO, V. R. L., TRONTO, J., VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico**. Química Nova 33 n°1 São Paulo 2010.

LINK DE ACESSO: <http://www.producao.usp.br/handle/BDPI/12289>

CZERNIK, S., BRIDGWATER, A. V. **Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil**. Energy & Fuels 18 (2004) 590-598.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ef034067u>

DUAN, X., EVANS, D.G. (Editors) 2006. **Layered Double Hydroxides. (Structure and Bonding vol. 119, Series Editor D.M.P. Mingos)**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 234 pp. ISBN-10 3-540-28279-3

EKATERINI, C. V., LEMONIDOU, A. A., **Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts**. Applied Catalysis A: General, 351 (2008) 111–121.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.007>

FANG W., PAUL S., CAPRON M., DUMEIGNIL F., JALOWIECKI-DUHAMEL L., **Hydrogen production from bioethanol catalyzed by Ni_xMg₂AlO_y ex-hydrotalcite catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental 152–153 (2014) 370–382.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.056>

GALDÁMEZ, J. R., GARCÍA, L., BILBAO, R., **Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Using Coprecipitated Ni-Al Catalysts. Acetic Acid as a Model Compound**. Energy & Fuels, 19 (2005) 1133-1142.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ef049718g>

GARCIA, L., FRENCH, R., CZERNIK, S., CHORNET, E., **Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition**. Applied Catalysis A: General, 201 (2000) 225–239.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00440-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00440-3)

GARCIA, L., FRENCH, R., FEIK, C. et al. **Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes**. Ind Eng Chem Res, 41 (2002) 4209–4215.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ie020107q>

GUIL-LOPEZ R., LA PAROLA V., PEÑA M. A., FIERRO J.L.G. **Hydrogen production via CH₄ pyrolysis: Regeneration of ex hydrotalcite oxide catalysts**. Catalysis Today 116 (2006) 289–297.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.078>

GUIL-LOPEZ R., NAVARRO R. M., ISMAIL A. A., AL-SAYARI S. A., FIERRO J.L.G., **Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction.** International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 5289-5296.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.159>

GURSAHANI, K. I., ALCALÁ, R., CORTRIGHT, R. D., DUMESIC, J. A., **Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt.** Applied Catalysis A: General, 222 (2001) 369–392.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00844-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00844-4)

HALABI, M. H., CROON, M. H. J. M., VAN DER SCHAAF, J., COBDEN, P. D., SCHOUTEN, J. C. **Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-zirconia supported rhodium.** Applied Catalysis A: General, 389 (2010) 68–79.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.004>

HU, X., LU, G., **Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid.** Applied Catalysis B: Environmental, 99 (2010) 289–297.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.035>

KOREA UNIVERSITY. *Korea Thermophysical Properties Data Bank*. Disponível em: <http://www.thermo.com/research/kdb/>. Acesso em: 18 de maio de 2015.

KUMAR, A., KUMAR, N., BARENDAR, P., SHUKLA, A., **A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45 (2015) 530–539.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.007>

LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S., **Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics.** Applied Catalysis A: General, 290 (2005) 200 – 211. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.026>

LEVALLEY, T. L., RICHARD, A. R., FAN, M., **The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies - A review (2014).** International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 16983 – 17000.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>

LI, M., WANG, X., LI, S., WANG, S., MA, X., **Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds.** International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 6699-6708.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.105>

LI, Z., HU, X., ZHANG, L., LIU, S., LU, G., **Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO₂ catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation.** Applied Catalysis A: General, 417– 418 (2012) 281–289.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.002>

LUCREDIO A. F., BELLIDO J.D.A., ASSAF E.M., **Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions.** Applied Catalysis A: General 388 (2010) 77–85.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.026>

>MANASSE, E., Acci Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb., 24 (1915) 92.

MASCOLO, G., MARINO, O., **Discrimination Between Synthetic Mg-Al Double Hydroxides and Related Carbonate Phases,** Thetmochimica Acta. 35 (1980) 93-98.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)85026-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)85026-X)

MATTOS, L.V., RODINO, E., RESASCO, D.E., POSSOS, F.B., NORONHA, F.B., **Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce–ZrO₂ catalysts.** Fuel Processing Technology, 83 (2003) 147– 161.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00063-8)

MCKENDRY, P., **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass.** Bioresource Technology, 83 (2002) 37–46.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)

MEADE, N., ISLAM, T., **Modelling European usage of renewable energy technologies for electricity generation.** Technological Forecasting & Social Change, 90 (2015) 497–509.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2014.03.007>

MOHAN, D., PITTMAN JR., C. U., STEELE, P. H., **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review.** Energy & Fuels, 20 (2006) 848-889.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0502397>

MONTAÑEZ, M. K., MOLINA, R., MORENO, S., **Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 8225 – 8237.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.103>

MOHANTY, P., PATEL, M., PANT, K. K., **Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Cu–Zn supported calcium aluminate.** Bioresource Technology, 123, 2012, 558–565.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.019>

NOGUEIRA, F. G. E., ASSAF, P. G. M., CARVALHO, H. W. P., ASSAF, E. M., **Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil.** Applied Catalysis B: Environmental, 160–161, 2014, 188–199.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.024>

PARADA, HECTOR ENRIQUE ROJAS. **Produção de Hidrogênio a partir da reforma de biogás usando perovskitas a base de Lantânio e Níquel dopados com Estrôncio,** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

PEASE, R. N., COOK, R. S., **Equilibrium in the reaction, NiO + H₂ → Ni + H₂O, the free energy of nickelous oxide.** Nickelous Oxide and Hydrogen, 48 (1926) 1199-1296.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01416a014>

- PENG, W. M., QY, W., **Production of fuels from biomass by pyrolysis.** New Energy Sour, 22 (11) (2000) 39–44.
- PROFETI, L. P. R., TICIANELLI, E. A., ASSAF, E. M. **Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals.** International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 5049 – 5060.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.050>
- RAMIREZ-CABRERA, E., LAOSIRIPOJANA, N., ATKINSON, A., CHADWICK, D., **Methane conversion over Nb-doped ceria.** Catalysis Today, 78 (2003) 433–438.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00324-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00324-3)
- RAMOS, M. C., NAVASCUÉS, A. I., GARCÍA, L., BILBAO, R., **Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Acetol, a Model Compound of Bio-Oil.** Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2399–2406.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie060904e>
- RESENDE, K. A., AVILA-NETO, C. N., RABELO-NETO, R. C., NORONHA, F. B., HORI, C. E., **Thermodynamic analysis and reaction routes of steam reforming of bio-oil aqueous fraction.** Renewable Energy, 80 (2015) 166 – 176.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.01.057>
- RIVES, V., **Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products.** Materials Chemistry and Physics, 75 (2002) 19–25.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00024-X)
- ROH, H. S., JUN, K.W., PARK, S.E., **Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ catalysts.** Applied Catalysis A: General 251 (2003) 275–283.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00359-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00359-4)
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., **Activity of Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons.** Journal of Catalysis, 31 (1973) 173–199.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90326-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90326-6)
- SCHULZE K., MAKOWSKI W., CHYZY R., DZIEMBAJ R., GEISMAR G., **Nickel doped hydrotalcites as catalyst precursors for the partial oxidation of light paraffins.** Applied Clay Science 18 (2001) 59–69.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00031-4)
- SINGH, L., WAHID, Z. A., SIDDIQUI, M. F., AHMAD, A., RAHIM, M. H. Ab., SAKINAH, M., **Biohydrogen production from palm oil mill effluent using immobilized Clostridium butyricum EB6 in polyethylene glycol.** Process Biochemistry, 48 (2013) 294–298.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.12.007>
- SINGH, L., WAHID, Z. A., **Methods for enhancing bio-hydrogen production from biological process: A review.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21 (2015) 70–80.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.035>

TAKANABE, K., AIKA, K., SESHAN, K., LEFFERTS, L., **Sustainable hydrogen from bio-oil—Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate.** *Journal of Catalysis*, 227 (2004) 101–108.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.07.002>

TANKSALE, A., BELTRAMINI, J. N., LU, G. M., **A review of catalytic hydrogen production processes from biomass.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 166–182.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.08.010>

TRANE, R., DAHL, S., SKJØTH-RASMUSSEN, M.S., JENSEN, A. D., **Catalytic steam reforming of bio-oil.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 6447 – 6472.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.023>

TOFT, A. J., **A Comparison of Integrated Biomass to Electricity Systems.**

LINK DE ACESSO: <http://publications.aston.ac.uk/9589/>

VACCARI, A., **Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays.** *Catalysis Today*, 41 (1998) 53-71.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00038-8)

VACCARI, A., **Clays and catalysis: a promising future.** *Applied Clay Science*, 14 (1999) 161–198.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00058-1)

VAGIA, E. C., LEMONIDOU, A. A., **Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008a) 2489 – 2500.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.057>

VAGIA, E. C., LEMONIDOU, A. A., **Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, 351 (2008b) 111–121.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.007>

WANG, D., MONTANÉ, D., CHORNET, E., **Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde.** *Applied Catalysis A: General*, 143 (1996) 245-270.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00093-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00093-2)

WEI, J., IGLESIA, E., **Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium.** *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 116–127.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.030>

WEI, Z., SUN, J., LI, Y., DATYE, A. K., WANG, Y., **Bimetallic catalysts for hydrogen generation.** *Chem Soc Rev*, 41 (2012) 7994-8008.

DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CS35201J>

ZENG, G., GU, R., LI, Y., **The preparation and catalytic behavior of a shellecore Ni/Mg-Al catalyst for ethanol steam reforming.** International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 11256-11267

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.058>

ZENG G., LIU Q., GU R., ZHANG L., LI Y., **Synergy effect of MgO and ZnO in a Ni/Mg-Zn-Al catalyst during ethanol steam reforming for H₂-rich gas production.** Catalysis Today 178 (2011) 206–213.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.036>

ZHANG, F., WANG, N., YANG, L., LI, M., HUANG, L., **Ni-Co bimetallic MgO-based catalysts for hydrogen production via steam reforming of acetic acid from bio-oil.** International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 18688 – 18694

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.025>

ZHANG, Q., CHANG, J., WANG, T., XU, Y., **Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research.** Energy Conversion and Management, 48 (2007) 87–92.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>

ZIN, R. Md, ROSS, A.B., JONES, J.M., DUPON, V., **Hydrogen from ethanol reforming with aqueous fraction of pine pyrolysis oil with and without chemical looping.** Bioresource Technology, 176 (2015) 257–26.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.034>

8. APÊNDICES

A. Cálculos para a preparação das hidrotalcitas

Base de cálculo: 25g de catalisador

Porcentagem teórica de Ni: 15%

Massa de Níquel: 3,75 g

Razão molar para garantir a formação de hidrotalcita:

$$\frac{M^{3+}}{(M^{2+} + M^{3+})} = 0,25$$

Massa molecular dos elementos:

Ni: 58,7 g/mol

Mg: 24,3 g/mol

Al: 27,0 g/mol

O: 16,0 g/mol

Massa dos sais de nitrato:

Ni(NO₃)₂.6H₂O: 290,8 g/mol

Mg(NO₃)₂.6H₂O: 256,3 g/mol

Al(NO₃)₃.9H₂O: 375,0 g/mol

Pureza dos sais de nitrato:

Ni(NO₃)₂.6H₂O: 97,0%

Mg(NO₃)₂.6H₂O: 99,96%

Al(NO₃)₃.9H₂O: 98,0%

Notação:

X: número de mols de íons de Ni em uma amostra

Y: número de mols de íons de Mg em uma amostra

y: massa em gramas de Mg em uma amostra

Z: número de mols de íons de Al em uma amostra.

z: massa em gramas de Al em uma amostra

Cálculo do número de mols dos metais da amostra NiMg 0,2:

1 mol de Ni 58,7g de Ni

X 3,75g de Ni

X = 0,06388 mols de Ni

X/Y = 0,2 → Y = 0,31942 mols de Mg

$$\frac{Z}{(X + Y + Z)} = 0,25 \rightarrow Z = 0,12777 \text{ mols de Al}$$

Massas dos metais:

1 mol de Mg 24,3 g de Mg

0,31942 mols de Mg y

y = 7,76193 g de Mg

1 mol de Al 27,0 g de Al

0,12777 mols de Al z

z = 3,44974 g de Al

Cálculo da massa dos sais de nitrato da amostra NiMg 0,2:

58,7 g de Ni 3,75 g de Ni

290,8 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O..... a

a = 18,57751 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O

Pureza:

97,0% 18,57751 g de Ni(NO₃)₃.6H₂O

100% a'

a' = 19,15208 g de Ni(NO₃)₃.6H₂O

24,3 g de Mg 7,76193 g de Mg

256,3 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O..... b

b = 81,86755 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O

Pureza:

99,96% 81,86755 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

100,00% b'

b' = 81,90031 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

27,0 g de Al 3,44974 g de Al

375,0 g de Al(NO₃)₃.9H₂O..... c

c = 47,91312 g de Al(NO₃)₃.9H₂O

Pureza:

98,0% 47,91312 g de Al(NO₃)₃.9H₂O

100% c'

c' = 48,89094 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

Cálculo do número de mols dos metais da amostra NiMg 0,3:

1 mol de Ni 58,7g de Ni

X 3,75g de Ni

X = 0,06388 mols de Ni

X/Y = 0,3 → Y = 0,21295 mols de Mg

$$\frac{Z}{(X + Y + Z)} = 0,25 \rightarrow Z = 0,09228 \text{ mols de Al}$$

Massas dos metais:

1 mol de Mg 24,3 g de Mg

0,21295 mols de Mg y

y = 5,17462 g de Mg

1 mol de Al 27,0 g de Al

0,09228 mols de Al z

z = 2,49148 g de Al

Cálculo da massa dos sais de nitrato da amostra NiMg 0,3:

24,3 g de Mg 5,17462 g de Mg

256,3 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O..... b

b = 54.57836 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O

Pureza:

99,96% 54.57836 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

100,00% b'

b' = 54.60020 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

27,0 g de Al 2,49148 g de Al

375,0 g de Al(NO₃)₃.9H₂O..... c

c = 34.60392 g de Al(NO₃)₃.9H₂O

Pureza:

98,0% 34.60392 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

100% c'

$c' = 35.31012$ g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo do número de mols dos metais da amostra NiMg 0,4:

1 mol de Ni 58,7g de Ni

X 3,75g de Ni

$X = 0,06388$ mols de Ni

$X/Y = 0,4 \rightarrow Y = 0,15971$ mols de Mg

$$\frac{Z}{(X + Y + Z)} = 0,25 \rightarrow Z = 0,07453 \text{ mols de Al}$$

Massas dos metais:

1 mol de Mg 24,3 g de Mg

0,15971 mols de Mg y

y = 3,88096 g de Mg

1 mol de Al 27,0 g de Al

0,07453 mols de Al z

z = 2,01235 g de Al

Cálculo da massa dos sais de nitrato da amostra NiMg 0,4:

24,3 g de Mg 3,88096 g de Mg

256,3 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ b

b = 40.93377 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

99,96% 40.93377 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

100,00% b'

$b' = 40.95015$ g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

27,0 g de Al 2,01235 g de Al

375,0 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ c

c = 27.94932 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

98,0% 27.94932 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

100% c'

$c' = 28.51971$ g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo do número de mols dos metais da amostra NiMg 0,5:

1 mol de Ni 58,7g de Ni

X 3,75g de Ni

$X = 0,06388$ mols de Ni

$X/Y = 0,5 \rightarrow Y = 0,12776$ mols de Mg

$$\frac{Z}{(X + Y + Z)} = 0,25 \rightarrow Z = 0,06388 \text{ mols de Al}$$

Massas dos metais:

1 mol de Mg 24,3 g de Mg

0,12776 mols de Mg y

y = 3,10477 g de Mg

1 mol de Al 27,0 g de Al

0,06388 mols de Al z

z = 1,72487 g de Al

Cálculo da massa dos sais de nitrato da amostra NiMg 0,5:

24,3 g de Mg 3,10477 g de Mg

256,3 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O..... bb = 32.74702 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O

Pureza:

99,96% 32.74702 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

100,00% b'

b' = 32.76012 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

27,0 g de Al 1,72487 g de Al

375,0 g de Al(NO₃)₃.9H₂O..... cc = 23.95656 g de Al(NO₃)₃.9H₂O

Pureza:

98,0% 23.95656 g de Al(NO₃)₃.9H₂O

100% c'

c' = 24.44547 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O**Cálculo do número de mols dos metais da amostra NiMg 0,6:**

1 mol de Ni 58,7g de Ni

X 3,75g de Ni

X = 0,06388 mols de Ni

X/Y = 0,6 → Y = 0,10647 mols de Mg

$$\frac{Z}{(X + Y + Z)} = 0,25 \rightarrow Z = 0,05679 \text{ mols de Al}$$

Massas dos metais:

1 mol de Mg 24,3 g de Mg

0,10647 mols de Mg y

y = 2,58731 g de Mg

1 mol de Al 27,0 g de Al

0,05679 mols de Al z

z = 1,53322 g de Al

Cálculo da massa dos sais de nitrato da amostra NiMg 0,6:

24,3 g de Mg 2,58731 g de Mg

256,3 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O..... bb = 27.28918 g de Mg(NO₃)₂.6H₂O

Pureza:

99,96% 32.74702 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

100,00% b'

b' = 27.30010 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

27,0 g de Al 1,53322 g de Al

375,0 g de Al(NO₃)₃.9H₂O..... cc = 21.29472 g de Al(NO₃)₃.9H₂O

Pureza:

98,0% 21.29472 g de Al(NO₃)₃.9H₂O

100% c'

c' = 21.72931 g de Mg(NO₃)₃.6H₂O

B. Desenvolvimento da fórmula de cálculo da dispersão metálica do níquel (PARADA, 2012)

$$D_{Ni} = \frac{\text{átomos superficiais}}{\text{átomos totais}}$$

$$\text{átomos sup.} = \frac{\text{Área sup. metálica}}{\text{Área átomo Ni metálico}} = \frac{\text{Área sup Partículas} \cdot N^{\circ} \text{ partículas}}{A_{Ni}}$$

$$\text{átomos sup.} = \frac{2 \pi r_p^2 \cdot W_{Ni} / W_{particula}}{A_{Ni}} = \frac{2 \pi r_p^2 \cdot W_{Ni}}{A_{Ni} (\rho_{Ni} \cdot V_{Ni})} = \frac{2 \pi r_p^2 \cdot W_{Ni}}{A_{Ni} \cdot \rho_{Ni} \cdot \frac{4}{6} \pi r_p^3}$$

$$\text{átomos sup.} = \frac{3 W_{Ni}}{A_{Ni} \rho_{Ni} r_p}$$

$$\text{átomos totais} = \frac{W_{Ni} \cdot N_A}{MW_{Ni}}$$

$$D_{Ni} = \frac{3 W_{Ni} / A_{Ni} \rho_{Ni} r_p}{W_{Ni} \cdot N_A / MW_{Ni}} = \frac{3 MW_{Ni}}{N_A A_{Ni} \rho_{Ni} r_p}$$

As suposições assumidas para o desenvolvimento deste cálculo foram: (i) as partículas do níquel metálico têm uma forma semi esférica, (ii) todas as partículas apresentam o mesmo tamanho e (iii) não houve perda de níquel na preparação (PARADA, 2013).