



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



IVAN PEDRO ARÊDES SOUSA XAVIER

**ESTUDO DE CATALISADORES DE $\text{NiSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA REFORMA EM FASE AQUOSA DO GLICEROL**

Uberlândia - MG

2023

IVAN PEDRO ARÊDES SOUSA XAVIER

**ESTUDO DE CATALISADORES DE $\text{NiSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA REFORMA EM FASE AQUOSA DO GLICEROL**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

Uberlândia - MG

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo próprio autor.

X3 Xavier, Ivan Pedro Arêdes Sousa, 1992-
2023 Estudo de catalisadores de NiSn/ γ -Al₂O₃ para produção de Hidrogênio através da reforma em fase aquosa do glicerol [recurso eletrônico] /
Ivan Pedro Arêdes Sousa Xavier. - 2023.

Orientador: Ricardo Reis Soares.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.621>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-
graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secpgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 16/2023, PPGEQ				
Data:	13 de dezembro de 2023	Hora de início:	8:30	Hora de encerramento:	11:18
Matrícula do Discente:	12022EQU007				
Nome do Discente:	Ivan Pedro Arêdes Sousa Xavier				
Título do Trabalho:	Estudo de Catalisadores de NiSn/ γ -Al ₂ O ₃ para Produção de Hidrogênio através da Reforma em Fase Aquosa do Glicerol				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de processo catalítico para a conversão do glicerol e/ou sorbitol a combustíveis e insumos químicos				
ODS-ONU:	ODS 7 – Energia Limpa e Acessível, ODS 9 – Indústria, inovação e infraestrutura				

Reuniu-se no Auditório Giulio Massarani, Sala 1K228 da Faculdade de Engenharia Química, Bloco 1K, UFU *Campus* Santa Mônica, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Doutor: Rondinele Alberto dos Reis Ferreira - PPD/FECIV/UFU e Professores Doutores: Marcelo Gonçalves Rosmaninho - DEQUI/UFOP, Rubens Gedraite - PPGEQ/UFU e Ricardo Reis Soares - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/12/2023, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rubens Gedraite, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/12/2023, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Gonçalves Rosmaninho, Usuário Externo**, em 13/12/2023, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rondinele Alberto dos Reis Ferreira, Usuário Externo**, em 13/12/2023, às 13:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5028573** e o código CRC **24779D59**.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a Deus por ter me permitido iniciar e finalizar este sonho de fazer o mestrado, me dando coragem para viver cada etapa e amadurecer como pessoa e profissional durante todo esse tempo. Tudo que conquistei foi graças a Deus. Agradeço à Nossa Senhora que intercedeu por mim todo esse tempo, me guiando em todos os caminhos. Minha eterna gratidão!

Agradeço à minha mãe (Marilza Arêdes), ao meu pai (Júlio Maria Xavier) e às minhas irmãs (Rosália e Júlia Arêdes) por todo amor, apoio emocional, palavra de incentivo, ajuda financeira, tudo que me ajudou durante essa etapa da minha vida. Amo vocês infinitamente! Também agradeço aos meus amigos e familiares que, lá no início deste sonho, me incentivaram a correr atrás sem medo.

Quero agradecer ao meu amigo Rondinele Alberto por todo ensinamento compartilhado, toda ajuda durante esse tempo e pela amizade. Obrigado por compartilhar seu conhecimento. Obrigado por me ajudar a me tornar um pesquisador mais competente.

Quero agradecer ao Ricardo Reis Soares por me permitir integrar a sua equipe, sendo meu orientador de mestrado, e me integrar ao projeto de oleoquímica, sendo esse o tipo de projeto que eu vislumbrava ao escolher a Universidade Federal de Uberlândia. Obrigado por abrir as portas para mim.

Agradeço a cada um que passou por meu caminho durante esse tempo e de alguma forma me ajudou. Em especial, agradeço aos colegas do GPCATT (Diogo, Hídila, Izabela, Naiara, Victor e Walker Vinícius) que contribuíram com esse trabalho, seja compartilhando conhecimento, ajudando em alguma análise e, por muitas vezes, contribuindo para tornar o ambiente de trabalho mais leve. Desejo a vocês todo sucesso do mundo!

E a todos que me incentivaram a continuar após eu ter começado a trabalhar e fazer o mestrado ao mesmo tempo, me ajudando a enxergar meu potencial quando tudo parecia tão escuro e tão turbulento, obrigado!

RESUMO

A busca por fontes renováveis e mais limpas de energia, visando diminuir o consumo de combustíveis fósseis, e consequentemente a diminuição da emissão de gases do efeito estufa, a fim de suprimir a demanda energética mundial, principalmente da indústria de transporte, tem impulsionado muitos estudos. Nesse cenário, o hidrogênio (H_2) vem ganhando cada vez mais destaque, seja para sua aplicação direta como fonte de energia ou integrando sistemas inovadores de produção de biocombustíveis a partir de fontes mais renováveis. Impulsionado por essas circunstâncias, a reação de reforma em fase aquosa (APR) do glicerol tem apresentado caráter promissor em virtude do seu alto potencial de produção de hidrogênio e por ser atrelada a sistemas de produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação. Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores de $NiSn/\gamma-Al_2O_3$ (na razão molar Ni/Sn de 1, 5 e 10) durante a reação de APR do glicerol, visando a produção de H_2 . Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação úmida e, em seguida, caracterizados através das técnicas: Fisissorção de N_2 , Fluorescência de Raio-X (FRX), Difração de Raio-X (DRX), Redução com H_2 à Temperatura Programada (TPR- H_2), Dessorção de H_2 à Temperatura Programada (TPD- H_2) e Hidrogenação de Propileno. Após a caracterização, os catalisadores foram submetidos ao teste catalítico da reação de APR a $250^\circ C$ e 50 bar de pressão em um sistema contínuo. Através dos dados de caracterização foi observado uma diminuição da área superficial dos catalisadores após a impregnação com Sn e uma diminuição da intensidade dos picos de DRX do metal ativo (Ni^0). Através do DRX, foi observado o enfraquecimento das interações entre o metal ativo e o suporte devido à baixa temperatura aplicada na etapa de calcinação, levando a formação de interações mais fortes entre o Ni e o Sn, o que favoreceu a formação das ligas Ni_3Sn e Ni_3Sn_2 . O TPR- H_2 demonstrou que a presença do Sn não alterou o perfil de redução dos catalisadores, porém promoveu uma diminuição no grau de redução. O TPD- H_2 mostrou que a presença de Sn, possivelmente, limitou os diversos mecanismos de adsorção, levando a sítios ativos mais uniformes. Através do teste catalítico, foi observada uma desativação bem rápida do catalisador, em até 14 horas, principalmente para os catalisadores que apresentavam a liga Ni_3Sn , desativando em até 3 horas. Os catalisadores com Sn apresentaram uma seletividade de H_2 de 100%, levando em conta somente os produtos gasosos e uma alta formação de hidroxiacetona. A desativação do catalisador possivelmente ocorreu por depósito de carbono, em virtude da fraca interação entre o metal ativo e o suporte, o aumento da acidez do sítio catalítico devido a presença de Sn e por uma alta formação de hidrocarbonetos na fase líquida.

Palavras-chaves: Reforma em fase aquosa. Glicerol. $NiSn$. Ligas. Oleoquímica.

ABSTRACT

The search for renewable and cleaner sources of energy, aiming to reduce the consumption of fossil fuels, and consequently to reduce greenhouse gas emissions, to suppress the global energy demand, mainly from the transport industry, has stimulated many studies. In this scenario, hydrogen (H_2) has been increasing prominence, whether for its direct application as an energy source or being part of innovative biofuel production systems from more renewable sources. Due to these circumstances, the aqueous phase reforming reaction (APR) of glycerol has shown promise due to its high potential for H_2 production and for its link to hydrocarbon production systems in the aviation biokerosene range. This work aims to evaluate the performance of NiSn/ γ - Al_2O_3 catalysts (with a Ni/Sn molar ratio of 1, 5, and 10) during the glycerol APR reaction, aiming at the production of H_2 . The catalysts were synthesized by the wet impregnation method and then characterized using the techniques: N_2 Physisorption, X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Reduction with H_2 at Programmed Temperature (TPR- H_2), H_2 Desorption at Programmed Temperature (TPD- H_2) and Propylene Hydrogenation. After characterization, the catalytic test was performed with all the catalysts through glycerol APR reaction at 250°C and 50 bar pressure in a continuous system. Through the characterization data, it was observed a decrease in the surface area of the catalysts after impregnation with Sn and a decrease in the active metal (Ni^0) area. The XRD showed a weak interaction between the active metal and the support, leading to the formation of stronger interactions between Ni and Sn, which favored the formation of Ni_3Sn and Ni_3Sn_2 alloys. TPR- H_2 demonstrated that the presence of Sn did not change the reduction profile of the catalysts but promoted a decrease in the degree of reduction. TPD- H_2 showed that the presence of Sn possibly limited the different adsorption mechanisms, leading to more uniform active sites. Through the catalytic test, a very rapid deactivation of the catalyst was observed, within up to 14 hours, especially for catalysts that featured the Ni_3Sn alloy, deactivating within 3 hours. The catalysts with Sn showed a gas selectivity of 100% to H_2 and a high formation of hydroxyacetone in the liquid phase. The deactivation of the catalyst possibly occurred due to carbon deposit, due to the weak interaction between the active metal and the support, the increase in acidity of the catalytic site due to the presence of Sn, and a high formation of hydrocarbons in the liquid phase.

Keywords: Aqueous phase reforming. Glycerol. NiSn. Alloys. Oleochemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Variação da energia de Gibbs padrão ($\Delta G^\circ/RT$) vs temperatura, para formação de CO e H ₂ , durante as reações de reforma e WGS de alcanos de cadeia curta e álcoois.	21
Figura 2 - Possíveis mecanismos reacionais que podem ocorrer durante a reação de APR do glicerol.	22
Figura 3 - APR do etilenoglicol a 225 °C, 22 bar, alimentação de etilenoglicol em solução aquosa de 10% em massa e 0,06 mL/min.	24
Figura 4 - Efeito da concentração do glicerol nos produtos de APR.	25
Figura 5 - Fluxograma da unidade de APR do glicerol.	37
Figura 6 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	43
Figura 7 - DRX dos catalisadores calcinados: (a) Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , (b) Ni ₁₀ Sn/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) Ni ₅ Sn/ γ -Al ₂ O ₃ e (d) Ni ₁ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	44
Figura 8 - DRX dos catalisadores reduzidos e passivados: (a) Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , (b) Ni ₁₀ Sn/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) Ni ₅ Sn/ γ -Al ₂ O ₃ e (d) Ni ₁ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	45
Figura 9 - Perfis de TPR-H ₂ dos catalisadores estudados: (a) Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , (b) Ni ₁₀ Sn/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) Ni ₅ Sn/ γ -Al ₂ O ₃ , (d) Ni ₁ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	48
Figura 10 - Perfis de TPD-H ₂ dos catalisadores estudados: (a) Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , (b) Ni ₁₀ Sn/ γ -Al ₂ O ₃ , (c) Ni ₅ Sn/ γ -Al ₂ O ₃ , (d) Ni ₁ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	50
Figura 11 - Conversão de propileno durante a reação de hidrogenação com os catalisadores estudados.	52
Figura 12 - Efeito da adição de Sn na conversão de glicerol para a reação de APR em um mesmo WHSV (2,33 h ⁻¹).	53
Figura 13 - Fração molar de H ₂ durante a reação de APR do glicerol para cada um dos catalisadores estudados.	55
Figura 14 - Seletividade de hidrogênio e metano durante a reação de APR do glicerol com o catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	56
Figura 15 - Mols de H ₂ produzidos durante a reação de APR do glicerol com os catalisadores estudados.	57
Figura 16 - Fração molar da fase líquida após 3 horas de reação com cada catalisador.	58
Figura A1 - DRX do suporte (a) γ -Al ₂ O ₃ e das misturas físicas de (b) NiO/ γ -Al ₂ O ₃ e (c) SnO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	72
Figura A2 - Perfis de TPR-H ₂ das misturas físicas: (a) NiO/ γ -Al ₂ O ₃ e (b) SnO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	72

Figura A3 - DRX das misturas físicas reduzidas e passivadas: (a) Ni/ γ -Al ₂ O ₃ e (b) Sn/ γ -Al ₂ O ₃ ..	73
Figura A4 - Deconvolução dos picos de TPD-H ₂ para o catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	73
Figura A5 - Deconvolução dos picos de TPD-H ₂ para o catalisador Ni ₁ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	74
Figura A6 - Deconvolução dos picos de TPD-H ₂ para o catalisador Ni ₅ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	74
Figura A7 - Deconvolução dos picos de TPD-H ₂ para o catalisador Ni ₁₀ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reação de APR a 225 °C com diferentes álcoois e catalisadores de Pt/Al ₂ O ₃	20
Tabela 2 - Aplicação de catalisadores de Ni em reações de APR do glicerol.	26
Tabela 3 - Propriedades de catalisadores de Ni após adição de um segundo metal na reação de APR.	29
Tabela 4 - Configurações para análises em cromatografia gasosa.	38
Tabela 5 - Composição química (% m) e características texturais dos catalisadores sintetizados.	41
Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito obtido pela análise de DRX dos catalisadores reduzidos e passivados.	47
Tabela 7 - Valores de H ₂ obtido através da análise de TPR-H ₂ para os catalisadores estudados.	49
Tabela 8 - Valores de H ₂ dessorvidos e picos de dessorção observados nas análises de TPD-H ₂	51
Tabela 9 - Valores referentes à conversão e seletividade para 1 hora da reação de APR do glicerol com os catalisadores de Ni/γ-Al ₂ O ₃ e Ni _x Sn/γ-Al ₂ O ₃	59

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

APR	– Reforma em Fase Aquosa
B	– Boro
BET	– Brunauer, Emmett e Teller
BJH	– Barrett, Joyner e Halenda
Ce	– Cério
CG	– Cromatógrafo Gasoso
CH ₄	– Metano
CH ₄ O	– Metanol
Co	– Cobalto
CO	– Monóxido de Carbono
CO ₂	– Dióxido de Carbono
Cu	– Cobre
CuO	– Óxido de cobre
C ₂ H ₆	– Etano
C ₂ H ₆ O ₂	– Etilenoglicol
C ₃ H ₈ O ₃	– Glicerol
C ₆ H ₂ O ₆	– Glucose
C ₆ H ₁₄ O ₆	– Sorbitol
DRX	– Difração de Raios-X
Fe	– Ferro
FID	– Detector de Ionização por Chama
FRX	– Fluorescência de Raios X
HPLC	– Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;
H ₂	– Gás Hidrogênio
H ₂ O	– Água
ICSD	– Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
Mg	– Magnésio
Ni	– Níquel
Ni ⁰	– Níquel Metálico
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	– Nitrato de Níquel Hexa Hidratado
Pd	– Paládio

Pt	– Platina
rpm	– rotações por minuto
Ru	– Rutênio
Sn	– Estanho
S _{BET}	– Área BET
S _{H2}	– Seletividade de Hidrogênio
SnCl ₂ .2H ₂ O	– Cloreto de Estanho Dihidratado
TCD	– Detector de Condutividade Térmica
TOS	– Tempo de Reação
TPD	– Dessorção à Temperatura Programada
TPR	– Redução à Temperatura Programada
WGS	– Water-Gas Shift
WHSV	– Velocidade Espacial Mássica
X _{gli}	– Conversão de Glicerol
Y _{H2}	– Rendimento de Glicerol
γ-Al ₂ O ₃	– Gamma Alumina

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS.....	x
SUMÁRIO	xii
CAPÍTULO I	14
INTRODUÇÃO.....	14
OBJETIVO GERAL.....	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
CAPÍTULO II	16
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Energias renováveis.....	16
2.2 Oleoquímica	17
2.3 Produção de hidrogênio a partir do processo de reforma em fase aquosa do glicerol	18
2.4 Catalisadores.....	25
CAPÍTULO III	31
MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Matéria-prima, equipamentos e gases utilizados	31
3.2 Síntese dos catalisadores	31
3.3 Caracterização dos catalisadores	32
3.4 Teste Catalítico	37
CAPÍTULO IV.....	41
RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Caracterização dos Catalisadores	41

4.2 Teste catalítico.....	53
4.3 Desativação dos catalisadores	60
CAPÍTULO V	62
CONCLUSÕES.....	62
SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	64
CAPÍTULO VI.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXOS	72

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A motivação para desenvolver tecnologias que visam transformar óleos e gorduras em produtos energéticos de maior valor agregado tem atraído bastante interesse na indústria (WEI et al., 2019; CRISÓSTOMO et al., 2021; YUE et al., 2021; BADAWI et al., 2023), principalmente, visando a diminuição do consumo de combustíveis fósseis, buscando fontes de energia renovável, mais limpas e mais lucrativas.

Crisóstomo et al. (2021) explicam que a estrutura química dos óleos e gorduras podem ser modificadas através de processos como a hidrólise, a hidrogenação e a transesterificação, para a formação de biocombustíveis, produtos farmacêuticos, entre outros. Além disso, a proposta de novas rotas não convencionais, como o a hidrólise-reforma-hidrogenação-descarboxilação de óleos, referente a patente registrada por Crisóstomo et al. (2021) (BR 10 2018 004275 0), tem caráter promissor e inovador.

Tendo como matéria prima o óleo vegetal, esse sistema permite a quebra das ligações dos triglicerídeos presentes nos óleos para formação de ácidos graxos e glicerol. Esse glicerol, após ser submetido a uma reação de reforma em meio aquoso, é convertido parcialmente em H_2 que hidrogenará os ácidos graxos formados na hidrólise. Esses ácidos graxos hidrogenados serão descarboxilados e convertidos em olefinas a serem utilizadas como biocombustíveis.

Em paralelo, a utilização de catalisadores de baixo custo e com alto potencial de quebra de ligações C-C são indispensáveis para a economia desse processo. Nesse segmento, o níquel (Ni) apresenta grande aplicabilidade, embora possua grande tendência à desativação (WANG, et al., 2020).

Logo, a combinação do Ni com um segundo metal tem trazido uma nova perspectiva para a sua aplicação, contribuindo para fatores como estabilidade e seletividade. Com esse intuito, a avaliação do estanho (Sn) como segundo metal junto aos catalisadores de Ni tem influenciado novas pesquisas tornando-se uma alternativa considerável, principalmente levando em conta a formação de ligas que, possivelmente, conferem a esse catalisador um comportamento semelhante ao de um metal nobre (CRISÓSTOMO et al., 2021; SHABAKER et al., 2003).

Motivado pela inovação da patente proposta por Crisóstomo et al. (2021), a fim de contribuir com o sistema de hidrólise-reforma-hidrogenação-descarboxilação, este trabalho

apresenta um estudo sobre catalisadores de $\text{NiSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reação de reforma em fase aquosa (APR) do glicerol a ser formado durante a reação de hidrólise de óleos.

Além disso, sabendo que na literatura há uma carência de estudos sobre catalisadores de Ni com altas concentrações de Sn aplicados à reação de APR do glicerol, este trabalho apresenta como proposta um estudo com foco na influência de altas concentrações de Sn no catalisador de Ni de modo a possibilitar a formação de ligas e avaliar a sua contribuição para a reação de APR do glicerol, visando a produção de H_2 .

OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho do catalisador $\text{NiSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com diferentes razões molares de Ni/Sn, aplicado à reação de APR do glicerol em um sistema de leito fixo, com foco na produção de H_2 .

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar os catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas razões molares (Ni/Sn) 1, 5 e 10, em condições que favoreçam a formação das ligas Ni_xSn_y ;
- Avaliar o efeito da adição de Sn no catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bem como a presença das ligas de Ni_xSn_y , aplicados à reação de APR do glicerol, verificando estabilidade, conversão, seletividade e desativação.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Energias renováveis

É inquestionável que uma considerável parte da demanda energética global ainda é suprida por combustíveis fósseis. Contudo, a queima desses combustíveis vem gerando impactos bastante prejudiciais ao planeta como a liberação de gases que promovem o efeito estufa, aumentando a temperatura no planeta, a ocorrência de chuvas ácidas, contribuindo com danos ao meio ambiente e à vida dos seres humanos, bem como de toda fauna e flora (YUE et al., 2021).

Há algumas décadas, muitos esforços foram investidos no desenvolvimento de recursos energéticos alternativos mais limpos, como a energia eólica, hidroelétrica e geotérmica. Porém, devido à sua natureza intermitente e restrita, essas energias não são capazes de produzir combustíveis que atendam à toda a demanda global (OKOLIE et al., 2021), principalmente no setor de transporte que, de todos os setores, detém a maior dependência de combustíveis derivados do petróleo, em especial à indústria de aviação (ERSHOV et al., 2023).

De acordo com uma breve avaliação apresentada por Ershov et al. (2023), a indústria de aviação é a principal contribuinte para a poluição através da emissão de gases causadores do efeito estufa devido à sua alta dependência de combustíveis líquidos de origem fóssil. Caso não haja uma ação significativa em relação a isso, esse processo tende a se tornar ainda mais crítico em virtude do crescimento desse setor, levando a um aumento da emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera.

Assim, os esforços na busca de energias renováveis que possam suprir essa demanda e, principalmente, a busca por rotas mais eficientes na produção de biocombustíveis e fontes de energia mais limpas, já é uma realidade. Nesse panorama, o hidrogênio se tornou uma alternativa como substituto dos combustíveis fósseis, sendo uma fonte de energia de zero emissão de gases poluentes e altamente sustentável. Como apontado por Nicoletti et al. (2015), a utilização de células combustíveis de hidrogênio, utilizadas para a produção de eletricidade, tem como único subproduto a água, zerando a emissão de gases poluentes. YUE (2021) reportou o alto potencial energético por unidade de massa do hidrogênio, através de sua combustão, sendo três vezes maior que o da gasolina. Além disso, são diversas as fontes por onde é possível

obter o hidrogênio (água, óleos, gases, biocombustíveis, hidrocarbonetos, resíduos de esgoto, etc.), as quais podem ser aplicadas como matéria-prima em muitos sistemas reacionais.

Inúmeros processos podem ser utilizados para a produção de hidrogênio, como a fotocatalise da água, a reforma a vapor de muitos hidrocarbonetos, eletrólise, reação de Water-Gas Shift (WGS), oxidação parcial do metano, gaseificação da biomassa na presença de uma quantidade controlada de oxigênio (ROY e PRAMANIK, 2023), além de processos como a reação de reforma em fase aquosa (APR), que possibilita a formação de uma grande quantidade de hidrogênio através de álcoois, os quais são subprodutos de algumas reações como transesterificação e hidrólise de óleos (ZOPPI et al., 2022).

De acordo com Ershov et al. (2023), embora a utilização de óleos vegetais possua algumas limitações, como a necessidade da utilização de óleos não comestíveis e de óleos não utilizados na indústria de produção de ácidos graxos, esse setor da indústria tem apresentado boas perspectivas no ramo dos combustíveis verde, seja visando o hidrogênio como produto principal ou a sua produção para a utilização em outros processos, como a produção do biodiesel, contribuindo para a produção de biocombustíveis, principalmente em processos onde há a formação de subprodutos de baixa demanda no mercado.

2.2 Oleoquímica

Óleos e gorduras de origem vegetal e animal são, historicamente e atualmente, as matérias-primas mais importantes em virtude de sua alta aplicabilidade e por se tratar da fonte de energia renovável mais utilizada na indústria química. Sua aplicação varia entre produção de biocombustíveis, surfactantes, cosméticos, tintas, revestimentos, lubrificantes, polímeros, adesivos, entre outros (BIERMANN et al., 2021). De acordo com Kerstens et al. (2022), a composição desses óleos e gorduras consiste, principalmente, em triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos com cadeias de 16 a 20 átomos de carbono, apresentando de zero a três ligações duplas.

Atualmente, mais de 200 milhões de toneladas de óleos e gorduras vegetal e animal são produzidas, sendo 14% dessa produção destinada à indústria de processos químicos, compreendendo a principal matéria-prima para a produção de biocombustíveis e para a indústria oleoquímica, abrangendo diversos processos (KERSTENS et al., 2022). De acordo com Oyekunle et al. (2023), o biodiesel, ou ésteres metílicos de ácidos graxos, é um combustível líquido biodegradável e sustentável, capaz de substituir os combustíveis fósseis. Comparada ao diesel tradicional, o biodiesel é uma fonte de energia renovável, com emissão reduzida de

hidrocarbonetos em 67%, de material particulado em 47% e de gases do efeito estufa em 86%. Além disso, o biodiesel apresenta propriedades físico-químicas bem semelhantes e alta eficiência em combustão.

A transesterificação é um processo bastante utilizado na produção de biocombustíveis. A partir da reação de um triglicerídeo e um álcool, com auxílio de um catalisador, há a produção do biodiesel e do glicerol (subproduto). Embora a catálise homogênea seja a mais utilizada nesse processo em virtude do alto rendimento de biodiesel e por ser mais econômica para essa reação, o grande desafio nesse processo é a sua natureza tóxica, a não recuperação de catalisador, a ocorrência de saponificação e a etapa de purificação do biodiesel que gera um altíssimo custo de operação e a geração de muito efluente (OYEKUNLE et al., 2023).

A hidroesterificação, que consiste na reação de hidrólise de óleos seguida de uma etapa de esterificação, é uma segunda alternativa na produção de biodiesel. Durante a hidrólise de óleos, há a formação de ácidos graxos e glicerol (subproduto) e, esses ácidos graxos, após uma etapa de esterificação, são convertidos em ésteres metílicos (biodiesel) (MOWL et al., 2019).

Embora já existam muitos processos consolidados na indústria de produção de biocombustíveis, novas rotas vão sendo desenvolvidas com a evolução de novas tecnologias e o surgimento de ideias inovadoras, de forma a gerar melhores produtos, um aproveitamento maior de subprodutos, o desenvolvimento de sistemas mais econômicos e mais limpos.

Nesse contexto, o estudo apresentado por Crisóstomo et al. (2021) propõe um caminho bastante inovador para a produção de biocombustíveis. Esse processo envolve a reação de hidrólise do óleo vegetal, seguida por uma reação de APR do glicerol. Posteriormente, há uma etapa de hidrogenação dos ácidos graxos e, por fim, uma desoxigenação desses ácidos graxos hidrogenados. O produto desse sistema reacional é um biocombustível na faixa do querosene de aviação.

Este trabalho, com o objetivo complementar o estudo apresentado por Crisóstomo et al. (2021), ao focar na reação de APR do glicerol produzido durante a reação de hidrólise do óleo vegetal. A abordagem inclui a avaliação da aplicação de um catalisador que possa promover a produção de hidrogênio durante essa etapa, com o intuito de utilizar esse hidrogênio na etapa subsequente do processo, a hidrogenação dos ácidos graxos.

2.3 Produção de hidrogênio a partir do processo de reforma em fase aquosa do glicerol

Cortright et al. (2002) propôs um modelo de reação de reforma em meio aquoso e em baixas temperaturas que objetivava uma maior produção de H_2 . Para que isso fosse

termodinamicamente possível, era essencial que a reação fosse realizada com álcoois que apresentassem uma igualdade estequiométrica de C:O, como a glucose (C₆H₁₂O₆), o sorbitol (C₆H₁₄O₆), o glicerol (C₃H₈O₃), o etileno glicol (C₂H₆O₂) e o metanol (CH₄O) (PIPITONE et al., 2022).

A reação de APR de álcoois foi pensada de maneira que permitisse a ocorrência de duas reações: a reação de reforma (Equação 1) e a reação de *Water-Gas Shift* (WGS) (Equação 2). Devido a isso, a reação deve ser realizada em um sistema que cumpra com as condições de temperatura entre 220-270 °C e pressão entre 30-60 bar. Dessa forma, a água permanece no estado líquido, não atingindo a energia necessária para vaporizar, o que contribui para a produção adicional de hidrogênio por meio da reação entre a água (H₂O) e o monóxido de carbono (CO) (REYNOSO et al., 2021; ZOPPI et al., 2022).



Segundo Pipitone et al. (2022), a reação de reforma de álcoois, em baixas temperaturas, apresenta um equilíbrio bem mais favorável do que a de alcanos e, nas mesmas condições, a reação de WGS também se torna termodinamicamente viável. Durante esse processo, pela reação de reforma, ocorre a quebra das ligações C-C, C-H e O-H para que ocorra a formação de CO e H₂. O CO, formado em meio aquoso, reage com H₂O na reação de WGS a fim de formar mais H₂ e o dióxido de carbono (CO₂). Logo, o equilíbrio dessas duas reações corresponde à reação de APR (Equação 3) (WU et al., 2022).



A Tabela 1 apresenta os resultados de seletividade e composição dos produtos gasosos da reação de APR realizada com diferentes álcoois e catalisadores convencionais de Pt/Al₂O₃, a partir das quais é possível observar uma significativa seletividade para H₂, o produto de maior valor agregado do processo, para as reações de APR com vários álcoois como matéria-prima.

Tabela 1 - Reação de APR a 225 °C com diferentes álcoois e catalisadores de Pt/Al₂O₃.

P(bar)	Álcoois	Seletividade de H ₂ (%)	Composição da fase gasosa					Referências
			(%)					
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	
29	Glicose	50	51	0	43	4	2	CORTRIGHT et al. (2002)
29,3	Sorbitol	86	63,9	0,4	30,5	5,2	0	DUARTE et al. (2016)
29,3	Glicerol	90	67,9	0,3	25,9	5,9	0	DUARTE et al. (2017)
29	Etileno glicol	96	70	0	29,1	0,8	0,1	CORTRIGHT et al. (2002)
28,1	Metanol	97,9	74,6	0	24,9	0,5	0	TANG et al. (2009)

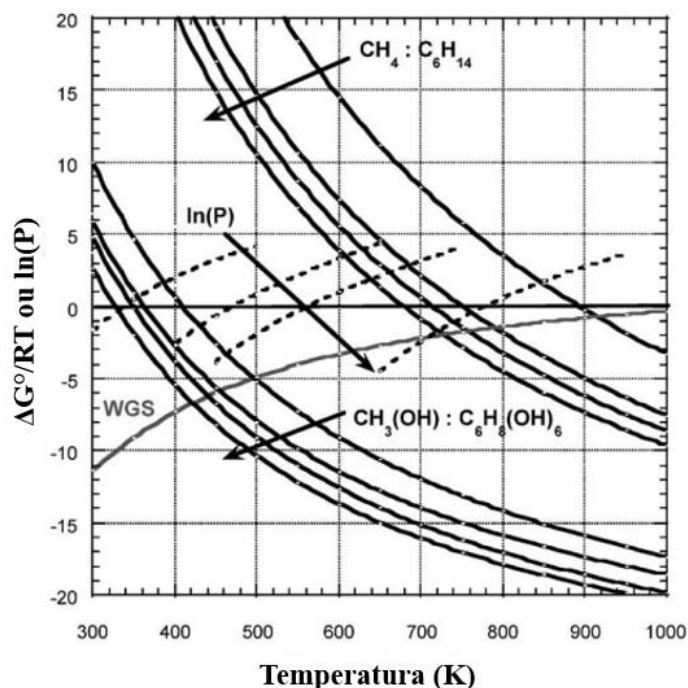
Como observado na Tabela 1, a seletividade de H₂ é notavelmente elevada, principalmente no caso do glicerol, o etileno glicol e o metanol, alcançando valores acima de 90%. Somado a isso, como evidenciado na sessão 2.2, o processo de valorização de óleos vegetais, com o intuito de produzir biocombustíveis, seja por meios convencionais ou novas rotas, apresenta significativa geração de glicerol, normalmente subproduto desses processos. O equilíbrio entre as reações de reforma e WGS (Equações 4 – 5) do glicerol, promovendo a reação de APR (Equação 6), demonstra um grande potencial de formação de H₂, sabendo que, pela estequiometria da reação, para cada mol de glicerol há a formação de 7 mols de H₂ (WU et al., 2022).



Levando em conta os fatores termodinâmicos, a reação de APR do glicerol é bastante vantajosa e viável, diferente da mesma reação executada para alcanos. Na figura 1, Davda et al. (2005) demonstraram a influência da temperatura na variação da energia de Gibbs padrão das reações de reforma e WGS para alcanos e álcoois, a qual evidencia que a reforma de álcoois,

diferente da de alcanos, é favorecida a baixas temperaturas e o mesmo ocorre com a reação de WGS.

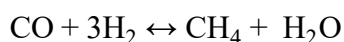
Figura 1 - Variação da energia de Gibbs padrão ($\Delta G^\circ/RT$) vs temperatura, para formação de CO e H₂, durante as reações de reforma e WGS de alcanos de cadeia curta e álcoois.



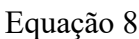
Fonte: Adaptado de DAVDA et al., 2005.

Assim, sabendo dos fatores termodinâmicos que favorecem a reação de APR e da alta produção de glicerol como subproduto em alguns processos de produção de biocombustíveis, principalmente durante a reação de hidrólise de óleos como apontado por Crisóstomo et al. (2021), a reação de APR é um método bastante promissor para a produção de H₂ renovável. Além disso, durante o processo não há a necessidade da vaporização do glicerol e da água, tornando-o um sistema mais econômico (WU et al., 2022). Economicamente falando, a reação de APR do glicerol, comparada a sua reforma gasosa, é a opção mais viável (KHODABANDEHLOO et al., 2020).

Como reforçado por Pipitone et al. (2022), a ocorrência da formação de CO através da reação de reforma do glicerol, em baixas temperaturas e em contato com a água em estado líquido, permite uma maximização do rendimento de hidrogênio no processo, formando a reação de APR. Entretanto, embora a termodinâmica favoreça a formação de hidrogênio, nesse meio, a reação de metanação também é favorecida (Equação 7 – 8) (FASOLINI et al., 2019).



Equação 7



da reação de WGS, podendo também reagir com o H_2 ocorrendo a metanação ou a reação de Fischer-Tropsch.

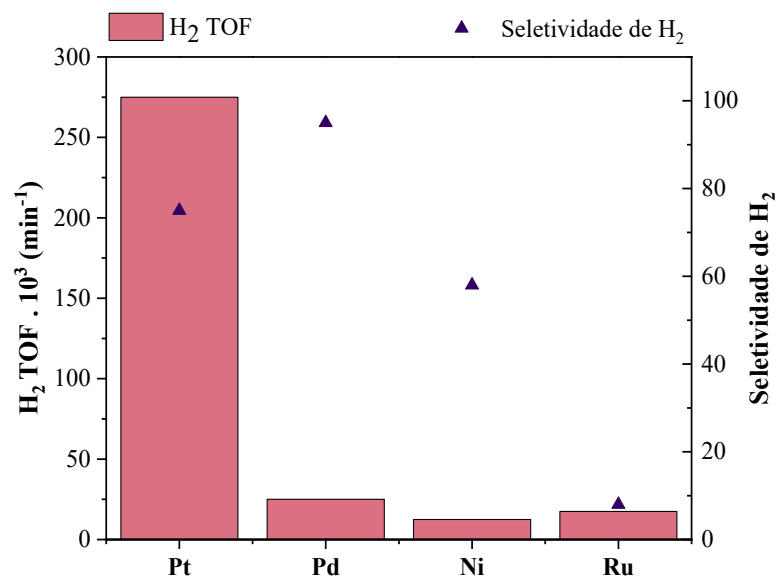
Fasolini et al. (2019) destacam que, devido à complexidade das reações envolvidas no processo de reforma do glicerol, comparada com a de outros hidrocarbonetos e álcoois, há uma vasta formação de produtos (Figura 2), evidenciado também por Pipitone et al. (2022) em seus estudos recentes. Dessa forma, se torna difícil a determinação das condições ótimas da reação, em virtude de muitas reações possíveis, além da influência da temperatura e pressão do sistema e da concentração de glicerol aplicada à reação.

Embora a reação de APR com o glicerol apresente uma certa complexidade devido ao seu mecanismo, a utilização dessa molécula nesse processo tende a ser uma excelente fonte de produção de H_2 renovável, como demonstrado pela sua termodinâmica (Figura 1) e evidenciado por muitos estudos (CORTRIGHT et al., 2002; BASTAN et al., 2018; MORALES-MARÍN et al., 2019; WU et al., 2022). Assim sendo, de maneira a evitar a formação excessiva de produtos de rotas indesejadas durante reação de APR, a utilização de catalisadores capazes de quebrar as ligações C-C do gliceraldeído, formado durante a etapa de desidrogenação do glicerol, são os catalisadores ideais, favorecendo a rota desejada para a produção de H_2 e CO na etapa de reforma do glicerol (PIPITONE et al., 2022).

Sendo a maior parte dos produtos indesejados encontrados na fase líquida, a formação de produtos gasosos desejados na APR do glicerol pode ser facilitada em altas temperaturas e baixas pressões, dentro da faixa de temperatura e pressão que favoreça a reação (FASOLINI et al., 2019). Não somente temperatura e pressão, mas aspectos como concentração de glicerol, quantidade de catalisador empregado e vazão de alimentação do reagente, são parâmetros que influenciam em quais produtos poderão ser formados durante a reação (WAWRZETZ et al., 2009; MANFRO et al., 2011; SERETIS e TSIAKARAS, 2016). Assim, um estudo cinético da reação pode ser realizado de maneira a evidenciar os aspectos que melhor favoreçam a reação de APR do glicerol para a formação dos produtos desejados.

Devido a sua alta atividade catalítica e seletividade para H_2 , a platina (Pt) é o metal mais estudado para a reação de reforma em fase aquosa (PIPITONE et al., 2022) e, embora diversas pesquisas tenham estudado essa reação utilizando catalisadores monometálicos de Pd, Rh, Ru, Cu e Ni (DAVDA et al., 2003; CHIU et al., 2013; LIU et al., 2013; WU et al., 2022; BASTAN et al., 2023), a Pt tem apresentado uma maior tendência para a produção de H_2 , como demonstrado através da figura 3.

Figura 3 - APR do etilenoglicol a 225 °C, 22 bar, alimentação de etilenoglicol em solução aquosa de 10% em massa e 0,06 mL/min.



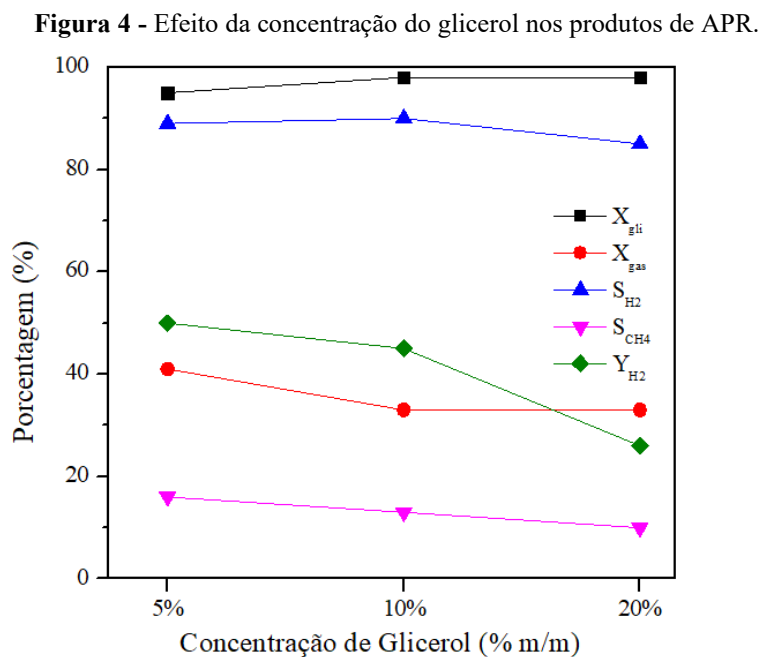
Fonte: Adaptado de DAVDA et al., 2003.

Embora a Pt apresente um desempenho favorável para a sua aplicação na reação de APR, o alto custo em sua aquisição dificulta sua utilização em escala industrial. Shabaker et al. (2004) e Crisóstomo et al. (2021), bem como foi pontuado por Pipitone et al. (2022), observaram que a utilização do Ni e Sn em um catalisador bimetálico conferiu ao catalisador um comportamento semelhante ao catalisador de Pt, apresentando características como alta seletividade para H₂, alta estabilidade ao longo da reação e alta resistência à sinterização.

Como observado na literatura ao longo dos últimos 19 anos de pesquisa (SHABAKER et al., 2004; LUO et al., 2008; REMÓN et al., 2016; PIPITONE et al., 2022), a reação de APR é claramente impactada por variáveis de operação, como temperatura e pressão do sistema, concentração do substrato, massa de catalisador e concentração de metal ativo, tempo de contato do substrato com o catalisador (velocidade espacial), interações entre os metais que compõem o catalisador, entre outros. A definição de um parâmetro adequado pode influenciar de forma significativa no caminho da reação, seja para formação de produtos líquidos ou gasosos, como também para o aumento da produção de H₂, embora a seletividade também seja favorecida pela escolha do catalisador para a reação (REYNOSO et al., 2022).

García et al. (2018) e Reynoso et al. (2022) avaliaram a influência da concentração de glicerol na reação de APR. Eles verificaram que com o aumento da concentração de glicerol há um aumento na formação de hidrocarbonetos com mais de um carbono, na fase líquida da reação, formados tanto pela rota de desidratação quanto pela rota de desidrogenação, enquanto para uma alimentação com menor concentração de glicerol, há uma maior formação de produtos

gasosos. Através da figura 4 foi possível observar uma redução da conversão de glicerol em produtos gasosos (X_{gas}) com o aumento da concentração de glicerol na corrente de alimentação da reação de APR. Além disso, Reynoso et al. (2022) também reportaram uma redução na seletividade de H_2 (S_{H_2}) e rendimento para H_2 (Y_{H_2}).



Fonte: Adaptado de REYOSO et al., 2022.

Ao analisar especificamente o catalisador, as interações que ocorrem entre o metal ativo e o suporte, ou entre o metal ativo e um segundo metal, no caso de catalisadores bimetalícos, podem influenciar de maneira significativa o seu comportamento. Essas interações podem conferir características específicas ao catalisador que podem favorecer o processo de várias maneiras, como promovendo seletividade, inibindo reações indesejadas, aumentando a estabilidade e a atividade, melhorando a dispersão, aumentando a resistência à sinterização, entre outras. No entanto, essas interações também podem ter efeitos adversos no desempenho do catalisador, levando a resultados indesejados, como a formação de subprodutos não desejados, o favorecimento de reações paralelas ou a diminuição da atividade do catalisador (PARK et al., 2015; RAHMAN, 2015; TAO et al., 2020; ZHANG e XU, 2020).

2.4 Catalisadores

Os catalisadores de Ni apresentam vasta aplicabilidade na indústria das reações químicas pelo seu baixo custo e, principalmente, pela sua alta atividade (WANG et al., 2020). Sabendo disso, nos últimos anos, vários estudos têm avaliado a eficiência desse catalisador e sua aplicabilidade na reação de reforma em fase aquosa de álcoois (MANFRO et al., 2011;

GARCÍA et al., 2018; MORALES-MARÍN et al., 2019; WU et al., 2022; BASTAN et al., 2023), em especial a do glicerol, o qual permite uma elevada formação de H₂, conforme demonstrado pela estequiometria da reação (Equação 6).

Nesse panorama, a aplicação de catalisadores de Ni, com o intuito de promover uma maior conversão de glicerol e, principalmente, uma maior seletividade e rendimento em hidrogênio, tem sido pauta de muitas pesquisas, sendo alcançados muitos avanços na sua utilização

(Tabela 2).

Tabela 2 - Aplicação de catalisadores de Ni em reações de APR do glicerol.

T (°C) / P (bar)	Reator	Catalisador	Gli/H ₂ O e WHSV	X _{gli} (%)	S _{H2} (%)	Y _{H2} (%)	Referência
270/52	Batelada	Ni/CeO ₂	1% (m/m) gli*	30	70	-	MANFRO et al., 2011
250/50	Leito Fixo	Ni/Al ₂ O ₃	10% (m/m) gli, 2,45 h ⁻¹	67	61	42	BASTAN et al., 2018
250/50	Leito Fixo	Ni/Al ₂ O ₃ - MgO	10% (m/m) gli, 2,45 h ⁻¹	92	76	70	BASTAN et al., 2018
227/34	Leito Fixo	Ni/Al	5% (m/m) gli, 1,5 h ⁻¹	72	-	6,8	GARCÍA et al., 2018
250/45	Leito Fixo	Ni/Al	10% (m/m) gli, 2,45 h ⁻¹	93	23	21	MORALES-MARÍN et al., 2019
240/40	Batelada	Ni-Cu/CeO ₂	30% (m/m) gli	58	-	90,8	WU et al., 2021
225/40	Batelada	Ni-Cu/CeO ₂	30% (m/m) gli	46	98	-	WU et al., 2022

*gli: glicerol; *WHSV: velocidade espacial; *X: conversão; *S: seletividade; *Y: rendimento

Como observado na tabela 2, estudos apresentando resultados da reação de APR do glicerol com os catalisadores de Ni apresentaram resultados bastante relevantes. Como observado, foram alcançados valores de conversões do glicerol superiores a 90% (BASTAN et al., 2018; MORALES-MARÍN et al., 2019) e seletividade para a produção de H₂ de 60 a 98% (MANFRO et al., 2011; WU et al., 2022), que é o produto de maior interesse dessa reação.

Por meio da teoria das bandas de elétrons, compreende-se que a banda *d* exerce uma função relacionada à reatividade do metal onde, aqueles que possuem o preenchimento incompleto dessa banda, apresentam bastante atividade quando utilizados como catalisadores, além de um grande potencial de ruptura das ligações simples entre carbonos C–C (WANG, et al., 2020). Karimi et al. (2021) afirmaram que o Ni, por apresentar o orbital *3d* não totalmente preenchido, pode aceitar elétrons de moléculas de hidrocarbonetos, permitindo a fácil dissociação desses compostos orgânicos. Metais como a Pt e o paládio (Pd) também apresentam a mesma característica no seu orbital *d*, além de uma maior atividade catalítica em comparação ao Ni. Entretanto, o alto custo da Pt e do Pd inviabiliza a sua aplicação em um processo de larga escala (ROMERO et al., 2014).

Conforme visto através do mecanismo da reação de APR (Figura 2), a ruptura dessas ligações C-C são fundamentais para que haja a formação do monóxido de carbono que, após adsorvido pelos sítios catalíticos e reagir com a água do sistema, formará o dióxido de carbono e, conseqüentemente, mais hidrogênio (Equação 5), o que torna a utilização do Ni, como metal ativo do catalisador, bastante vantajosa para a reação de APR (PIPITONE et al., 2022).

Portanto, a fim de sintetizar um catalisador eficaz para a reação de APR do glicerol, com o objetivo de atingir as metas estabelecidas, é crucial avaliar todas as variáveis que podem afetar seu desempenho.

É fundamental levar em consideração a preparação completa de um catalisador, especialmente aqueles destinados à reação de APR. Isso se deve ao fato de que existem várias vias possíveis nessa reação, conforme ilustrado na figura 2, devido à sua termodinâmica favorável, conforme mostrado na figura 1. Portanto, a síntese de um material que maximize a produção de H₂ é essencial (PIPITONE et al., 2022).

A utilização de um catalisador que facilite muito mais a quebra de ligações C-C no lugar de ligações C-O de álcoois, como observado na figura 2, tende a ser bem mais promissora nesse sistema, favorecendo a rota de desidrogenação e levando a uma maior formação de H₂ (FASOLINI et al., 2019).

Conhecer as propriedades físico-químicas, estruturais e texturais dos catalisadores é uma etapa fundamental no que tange à compreensão de suas características como, área ativa, tamanho das partículas, dispersão do metal e sua redutibilidade (ROMERO et al., 2014). Essas propriedades podem ser influenciadas pelas interações formadas entre os metais presentes no catalisador, o suporte do catalisador, os precursores e método empregado na sua síntese, além

do tratamento térmico utilizado (LIU et al., 2014; LIU et al., 2019; MATUS et al., 2020; ANIL et al., 2022).

A utilização de óxidos de metais de transição, como suporte para catalisadores de Ni, tem sido frequentemente tema para diversas pesquisas, principalmente se tratando da alumina (Al_2O_3) (BIAN et al., 2021; HORVÁTH et al., 2021; TAVANARAD et al., 2021), a qual favorece a alta dispersão das partículas de Ni devido a sua grande área superficial e sua elevada resistência a altas temperaturas (YANG et al., 2018). Somado a isso, levando em conta a rota proposta por Crisóstomo et al. (2021), a utilização de um suporte que apresentasse um sítio ácido seria fundamental na etapa que antecederesse a reação de APR.

Entretanto, para catalisadores de Ni, sistemas com alta temperatura podem desfavorecer a sua utilização devido à ocorrência de sinterização, além da possível formação de carbono em seus sítios ativos, levando a um processo de desativação do catalisador por deposição de carbono (SILVA et al., 2021). No entanto, para superar essa característica, a utilização de um segundo metal para a síntese de um catalisador bimetálico pode ser uma alternativa viável.

A desativação do catalisador representa um grande desafio, uma vez que afeta negativamente tanto a atividade quanto a estabilidade do catalisador durante uma reação química. Isso é particularmente relevante para processos operados em condições tão difíceis de controlar, como alta pressão e temperatura, como é o caso da reação de APR. Essa limitação pode impor restrições à sua aplicação em sistemas do mundo real. (EL DOUKKALI et al., 2014).

Além disso, em virtude da alta atividade catalítica do Ni, podem ocorrer diversas reações indesejadas, o que pode levar a uma alta formação de carbono na estrutura do catalisador, bem como a processos de lixiviação, como reportado por Shabaker et al. (2004), precursor no tema referente à reação de APR. Em virtude disso, o emprego de outros metais em conjunto com o Ni, possivelmente, desfavorece a formação de produtos indesejados, promovendo maior estabilidade (ROMERO et al., 2014).

O uso de catalisadores bimetálicos tem apresentado melhorias relacionadas a propriedades de estabilidade, seletividade e reativação (WANG, et al, 2020). A introdução de promotores em catalisadores e Ni tem sido bastante explorada, conferindo um cenário oportuno para o uso desse metal. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades características aos catalisadores de Ni através da adição de um segundo metal em sua composição, bem como as desvantagens que podem ser geradas.

Tabela 3 - Propriedades de catalisadores de Ni após adição de um segundo metal na reação de APR.

Sistema Catalítico	Propriedade obtida	Problemas não resolvidos	Referência
Ni-Sn	Resistência a sinterização; supressão da metanação do CO.	Menor ciclos de reação por sítio catalítico.	SHANAKER et al., 2004; PIPITONE et al., 2022.
Ni-Mg	Redução do processo de desidratação e alta seletividade para H ₂ .	-	ZANG e XU, 2020.
Ni-Co	Alta seletividade para H ₂ e alta conversão devido à alta adsorção de reagente.	Baixa atividade entre ligações C-C, sinterização, deposição de carbono e lixiviação do catalisador.	LUO et al., 2010; TAO et al., 2020.
Ni-Ce	Maior atividade graças a melhoria na dispersão.	Deposição de carbono.	LUO et al., 2010.
Ni-Fe	Alta conversão de substrato e promoção da reação de WGS.	Re-oxidação.	TAO et al., 2020.
Ni-B	Alta resistência à sinterização.	-	GUO et al., 2012.
Ni-Cu	Melhor dispersão, alta seletividade de H ₂ , promoção da reação de WGS, diminuindo a formação de CH ₄ , redução da sinterização.	Baixa seletividade de H ₂ em altas temperaturas, promoção da desidratação devido a acidez do catalisador.	TUZA et al., 2013; RAHMAN, 2015. WU et al., 2022.

Um estudo sobre a utilização de catalisadores de NiSn na reação de APR do glicerol tem apresentado caráter inovador visto que o número de publicações realizadas ao longo dos últimos 21 anos, desde a criação da proposta desse sistema reacional por Cortright et al. (2002), não tem sido grande (4 publicações – www.scopus.com). Contudo, os poucos realizados têm apresentado resultados interessantes.

Stroud et al. (2018) observaram que a adição do Sn ao catalisador de Ni contribuiu para um ganho de estabilidade durante a reação de reforma a seco do metano em comparação ao catalisador sem promotor, além de uma menor formação de coque ao final da reação. Shabaker et al. (2004) também verificaram a contribuição do Sn na redução de depósito de carbono nos catalisadores de Ni e na promoção de maior estabilidade nas reações de reforma,

possivelmente devido à formação de ligas de Ni_xSn_y . Tal característica também foi sugerida por Crisóstomo et al. (2021).

Xie et al. (2006) verificaram que, possivelmente, a adição de Sn ao catalisador de Ni promove uma uniformidade maior nos sítios ativos, diminuindo a possibilidade dos mecanismos de adsorção, levando a uma maior seletividade para determinados produtos durante a reação. Contudo, a adição de Sn, em concentrações maiores que 40%, pode levar a um aumento do diâmetro do cristalito de Ni no catalisador (SHU et al., 2023) levando a, possivelmente, um aumento da temperatura de redução, dificultando esse processo (AMEEN et al., 2020). Em contrapartida, Crisóstomo et al., (2021) observaram uma diminuição na temperatura de redução após a adição de Sn no catalisador de Ni, em concentrações de Sn inferiores a 2%, entretanto, os autores verificaram uma interação mais forte gerada entre o NiO e o suporte contribuindo para essa diminuição na temperatura máxima de redução.

Como sugerido por Shabaker et al. (2004) e Crisóstomo et al. (2021), a presença das ligas de Ni_xSn_y , possivelmente, podem conferir ao catalisador de Ni propriedades como estabilidade e seletividade. Assim, sabendo que pode ocorrer a formação de ligas como Ni_3Sn e Ni_3Sn_2 nos catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e que cada uma delas podem influenciar a reação de alguma maneira, como pontuado por Shu et al. (2023), este estudo abre diversas possibilidades, expandindo as perspectivas para investigações futuras.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima, equipamentos e gases utilizados

Os catalisadores estudados neste trabalho foram preparados utilizando os seguintes reagentes: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% - Sigma Aldrich), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98% - Sigma Aldrich), Boemita (BASF G250) e água deionizada. Para análises de caracterização de catalisadores, teste catalítico e análises de produtos da reação de reforma, foram utilizados os gases: argônio, hidrogênio, nitrogênio, hélio, ar sintético e propileno (adquiridos da White Martins).

Para os procedimentos analíticos, de preparo e caracterização de catalisadores, foram utilizados os seguintes equipamentos e utensílios de laboratório: rotaevaporador, balões de fundo redondo de 250 mL, balança analítica, bomba de vácuo, banho térmico, estufa, mufla com fluxo de ar atmosférico, béqueres, espátulas, cadinhos, almofariz, pistilo e peneira com malha de 200 para padronizar o tamanho das partículas dos catalisadores em diâmetro igual ou inferior a 75 μm .

3.2 Síntese dos catalisadores

Para o preparo da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (suporte de todos os catalisadores deste estudo), a boemita foi calcinada a 500 °C por 4 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (SAFAEI, 2022). Ao final desse período de tratamento térmico, o material foi resfriado em dessecador e peneirado em uma malha de 200.

O catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi sintetizado com percentual mássico de Ni de 15%. O processo de impregnação do Ni na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi realizado observando o método de impregnação por via úmida (CRISOSTOMO et al., 2021; STROUD et al., 2018). A síntese do catalisador foi iniciada com a diluição do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água deionizada e inserido essa mistura em um balão de fundo redondo com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Posteriormente, o balão foi acoplado a um rotaevaporador e colocado em rotação (110 rpm) por 8 horas à 40 °C. Após esse período, a temperatura do sistema foi elevada à 60 °C, sob vácuo, para que toda a água fosse evaporada.

Imediatamente após a secagem no rotaevaporador, o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi deixado em uma estufa a 110 °C por aproximadamente 12 horas, com o objetivo de remover toda a umidade restante. Essa amostra foi posteriormente macerada e calcinada à 350 °C por 4 horas sob fluxo de ar, a uma taxa de 10 °C/min e, em seguida, teve seu diâmetro de partícula

uniformizado em peneira com malha de 200. Esse catalisador calcinado foi então utilizado para a síntese dos catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde “x” corresponde à razão molar entre Ni/Sn.

Os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram sintetizados observando as seguintes razões molares Ni/Sn: 10, 5 e 1. A impregnação de Sn no catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi realizada utilizando o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor, seguindo o mesmo método empregado na síntese do catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado, onde, a massa de Sn adequada à razão molar Ni/Sn foi solubilizada em 50 mL de água deionizada e inserido em um rotaevaporador com o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores sintetizados no final dessa etapa foram nomeados como: $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.3 Caracterização dos catalisadores

Todos os catalisadores estudados neste trabalho foram caracterizados ao final de suas sínteses e após os procedimentos de redução e passivação. Foram realizadas as seguintes caracterizações: Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Fisissorção de N_2 , Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (TPR- H_2) e Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada (TPD- H_2).

3.3.1 Fluorescência de raios-X

A análise de FRX é um procedimento utilizado para a determinação quantitativa e qualitativa de materiais sólidos, líquidos ou em pó (KOHLI; MITTAL, 2019). Neste trabalho, essa técnica foi empregada para a quantificação de Al_2O_3 , Ni e Sn nos catalisadores estudados. Foi utilizado um espectrômetro Rigaku (RIX-3100) para as análises de 0,5 g das amostras dos catalisadores calcinados e prensados em formato de pastilha.

3.3.2 Fisissorção de N_2

Para a determinação das propriedades texturais dos catalisadores, foi realizada a técnica de Fisissorção de N_2 . Nessa técnica, o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) foi aplicado para determinação da área específica por meio da adsorção de nitrogênio, já o volume específico de poros foi avaliado pelo método BJH. Essa técnica foi realizada no equipamento ASAP 2020.

O procedimento iniciou na degaseificação de aproximadamente 0,25 g de amostra, sob vácuo, à 300 °C até que a pressão no interior do sistema estivesse abaixo de 5 mmHg. Após

esse pré-tratamento, as análises de adsorção e dessorção de N₂ foram realizadas a uma temperatura de -196 °C, avaliando diferentes pontos de pressão parcial.

3.3.3 Difração de raios-X

De acordo com Kohli e Mittal (2019), a análise de DRX é uma técnica não destrutiva e muito importante para a avaliação de materiais cristalinos, obtendo informações referentes à estrutura e fase cristalina do material, tamanho médio da partícula, padrão do arranjo dos cristais e a distância entre eles (RAJESWARI et al., 2020). Para as análises de DRX deste trabalho, foi aplicada a radiação CuK α (1,5406 Å) na região do 2 θ de 10° a 90°, com passo de 0,02°, um tempo de contagem de 1 s por passo e velocidade de varredura de 2°/min. O modo de leitura utilizado foi o “Continuous-scan”, em voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA (CRISÓSTOMO et al., 2021). As fases cristalinas observadas nos difratogramas dos catalisadores foram identificadas através da comparação com as fichas cristalográficas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.3.4 Procedimento de redução e passivação

O procedimento de redução e passivação foi realizado, inicialmente, reduzindo cada catalisador em uma taxa de 5 °C/min até 550 °C por 4 horas, sob um fluxo de 30 mL/min de H₂ puro (CRISOSTOMO et al., 2021). Em seguida, o reator foi resfriado até a temperatura de 25 °C, em um fluxo de 50 mL/min de Argônio e, após isso, foi colocado em um banho de gelo a fim de atingir um valor de 3 a 0 °C, permanecendo nessas condições por 2 horas. Após esse período, o catalisador foi submetido a uma atmosfera de 2% O₂/Argônio (30 mL/min) por 30 min, concluindo a passivação do catalisador.

Após esse processo, os catalisadores reduzidos e passivados foram submetidos a análise de DRX.

3.3.5 Cálculo do tamanho da partícula de Ni⁰ e dispersão

O tamanho da partícula de Ni⁰ foi calculado aplicando-se a equação de Scherrer (Equação 9) ao pico referente ao ângulo 44,44°.

$$d_{Ni} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

d_{Ni} – Tamanho médio do cristalito de Ni (nm);

k – Constante que representa a forma da partícula (considera-se uma esfera $\approx 0,9$);

λ – Comprimento de onda da radiação CuK α aplicado (0,15406 nm);

β – É a largura a meia altura do pico de referência (nm);

θ – É o ângulo do pico máximo do material (44,44°).

A dispersão da partícula de Ni⁰ no catalisador foi calculada de acordo com a equação 10.

$$D_{Ni} = \frac{3MW_{Ni}}{3N_A r_p \rho_{Ni} A_{Ni}} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

MW_{Ni} – Peso molecular do átomo de Ni (58,6934 g/mol);

N_A – Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$);

r_p – Raio da partícula de Ni⁰;

ρ_{Ni} – Densidade do Ni⁰ (8908000 g/m³);

A_{Ni} – Área do átomo de Ni⁰ ($4,831 \times 10^{-20}$).

3.3.6 Redução com hidrogênio à temperatura programada

Essa técnica possibilita a identificação das espécies reduzidas no catalisador, bem como a quantidade de hidrogênio consumido para esse processo. Além disso, permite avaliar como o suporte e os promotores influenciam a temperatura de redução (PIROLA et al., 2018). As análises de TPR-H₂ dos catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni_xSn/ γ -Al₂O₃ foram realizadas em um reator de leito fixo adaptado a uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massa Balzers Omnistar.

Inicialmente, 0,1 g de catalisador foi aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 150 °C, permanecendo nessa temperatura durante 30 min, sob um fluxo de 30 mL/min de argônio, para realizar a remoção de toda umidade e impureza que poderiam estar presentes no material. Após isso, ainda sob fluxo de argônio, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e o fluxo de gás foi alterado para 5% de H₂/argônio a 30 mL/min. Então, a amostra foi aquecida até 900 °C

a uma taxa de 10 °C/min e, simultaneamente, o consumo de H₂ medido através das leituras com espectrômetro de massa.

De maneira a se obter informações referentes ao consumo de H₂ durante as análises de TPR, o procedimento também foi realizado com um padrão de óxido de cobre (CuO) pois, durante a reação de redução do CuO, haverá o consumo de 1 mol de H₂ para que haja a redução de 1 mol de Cu²⁺ em 1 mol de Cu⁰, conforme a equação química equação 11.



Dessa forma, foi estabelecida uma relação entre a quantidade de H₂ consumido para a redução do Cu²⁺ e a área do pico de consumo de H₂, observada no espectrômetro de massas.

Essa relação possibilitou a identificação do consumo de H₂ a partir das áreas dos picos observados no espectrômetro de massas com o aumento da temperatura durante o processo de redução dos catalisadores de Ni/γ-Al₂O₃ e Ni_xSn/γ-Al₂O₃.

3.3.7 Dessorção de hidrogênio à temperatura programada

A técnica de TPD-H₂ permite caracterizar a superfície metálica de catalisadores heterogêneos, compreendendo acerca da sua atividade catalítica, da natureza e força dos sítios ativos presentes no catalisador (FICHTL e HINRICHSSEN, 2014).

Esse procedimento foi realizado em um reator de quartzo (leito fixo) acoplado a uma unidade multipropósito conectada a um espectrômetro de massas. Conforme adaptação da metodologia apresentada por Dharmasaroja et al. (2020), uma massa de 0,3 g de catalisador foi depositado no leito de um reator de quartzo e reduzido, conforme o método aplicado no tópico 3.3.4, e em seguida foi aquecido até 100 °C a uma taxa de 10 °C/min. Em seguida, o sistema foi purgado com argônio em uma vazão de 30 mL/min por 30 min e, sequencialmente, o catalisador foi saturado com H₂ 30 mL/min durante 30 min. Então, o sistema foi purgado novamente com argônio por 30 minutos para garantir que fosse estabelecida uma linha de base durante a leitura do espectrômetro de massas. Após isso, a temperatura foi elevada até 900 °C a uma taxa de 10 °C/min e depois resfriada até a temperatura de 25 °C.

As áreas referentes à quantidade de H₂ adsorvido pelos sítios metálicos foram obtidas através da integração dos picos, observados pelo espectrômetro de massas. Assim, por meio de volumes fixos de H₂ (pulsos) quantificados no massas, foi realizada uma relação entre área de pico de H₂ e número e moles de H₂. Sabendo o volume do loop (1,11×10⁻³ L) e aplicando a

equação dos gases ideais (Equação 12), considerando os gases utilizados estando em condições ideais, foi possível quantificar o número de moles de H₂.

$$n = \frac{RT}{PV} \quad \text{Equação 12}$$

Sabendo que:

n = quantidade em moles de H₂ que ocupa o volume do loop (moles);

V = volume do loop (1,1103×10⁻³ L);

R = constante universal dos gases ideais (62,36 L.mmHg.K⁻¹.mol⁻¹);

P = pressão (700 mmHg);

T = temperatura (298 K).

O número de moles de H₂ dessorvidos por grama de catalisador pode ser calculada pela equação 13.

$$Q = \frac{(\mu \text{ moles de H}_2 \text{ no loop}) \times (\text{Área de H}_2 \text{ analisada})}{\frac{\text{Média da área de calibração}}{\text{massa do catalisador (g)}}} \quad \text{Equação 13}$$

3.3.8 Reação modelo de hidrogenação do propileno

A reação modelo de hidrogenação do propileno foi conduzida com o objetivo de avaliar o desempenho dos catalisadores ao longo da reação. Esses resultados foram então comparados com os obtidos na reação de APR do glicerol, contribuindo assim para as discussões relacionadas ao processo de desativação do catalisador.

A reação foi executada em um reator de quartzo, com leito fixo. Inicialmente, 0,2 g de catalisador foi reduzido nas mesmas condições descritas no tópico 3.3.4. Em seguida, o sistema foi purgado com um fluxo de argônio a 30 mL/min durante 30 minutos para remover todo H₂. A reação de hidrogenação foi realizada à temperatura de 25 °C e 1 atm, sob um fluxo de 25 mL/min de H₂ e 25 mL/min de propileno/He a uma concentração de 10% v/v. Durante a reação, o consumo de propileno foi quantificado via CG (cromatografia gasosa), avaliando a sua conversão durante 17 horas de reação, conforme a equação 14.

$$\text{Convers\~ao}_{\text{prop}}(\%) = \frac{N_{\text{prop. alimenta\~ao}} - N_{\text{prop. sa\~da}}}{N_{\text{prop. alimenta\~ao}}} \times 100$$

Equa\~ao 14

Onde:

$N_{\text{prop. alimenta\~ao}}$ – vaz\~ao molar de propileno na corrente de alimenta\~ao;

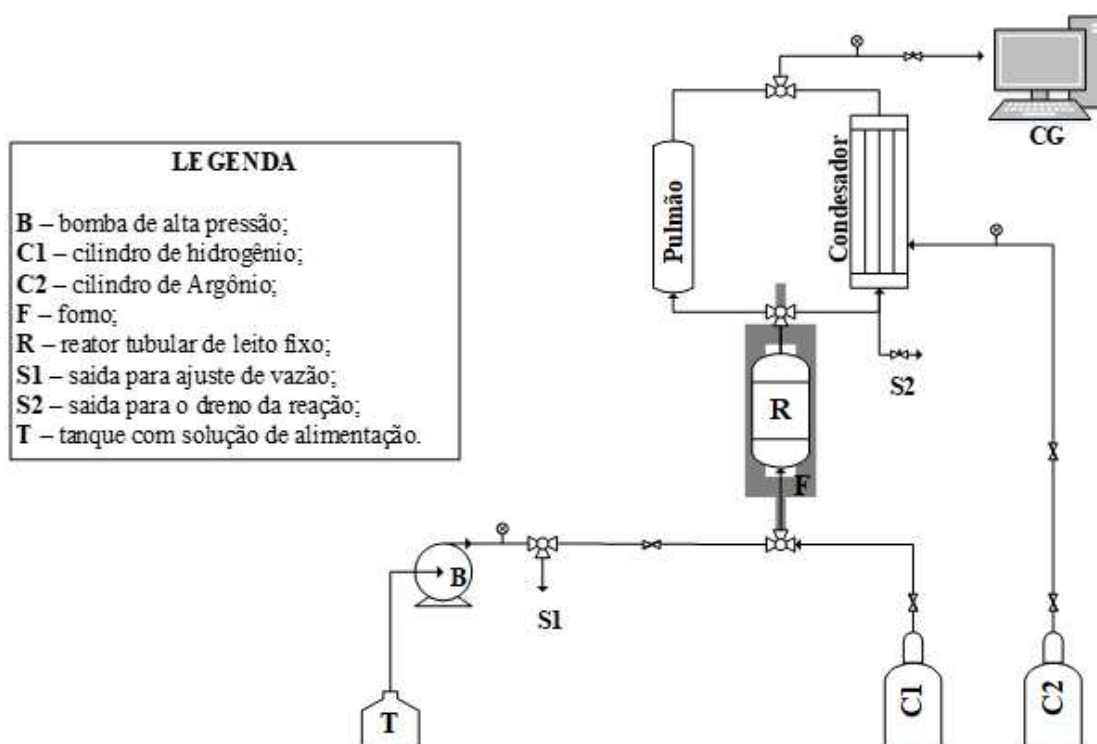
$N_{\text{prop. sa\~da}}$ – vaz\~ao molar de propileno na sa\~da do sistema.

3.4 Teste Catal\~tico

3.4.1 Unidade de reforma em fase aquosa

A unidade de APR foi projetada conforme o fluxograma demonstrado na figura 5, utilizando v\~lvulas abre e fecha, de tr\~s vias e agulha, um reator tubular, um condensador, um pulm\~o e tubula\~es de a\~o inoxid\~vel, um forno, uma bomba HPLC (Shimadzu), um b\~quer de 1 L, um agitador, um medidor de vaz\~o e tr\~s man\~metros de alta press\~o.

Figura 5 - Fluxograma da unidade de APR do glicerol.



A unidade est\~ conectada a um CG (Shimadzu), utilizado para analisar os produtos gasosos obtidos atrav\~s da rea\~o. A unidade foi disposta em uma estrutura de ferro, a qual foi revestida por placas de acr\~lico afim de garantir o seu isolamento promovendo a seguran\~a durante a rea\~o.

Os reagentes e gases utilizados para a realização da reação foram: glicerol (Synth 99%) e os gases hidrogênio e argônio (White Martins).

3.4.2 Reação de reforma em fase aquosa

As condições de reação aplicadas neste trabalho foram definidas conforme estudo prévio realizado por Crisóstomo et al. (2021). Inicialmente, 0,2 g de catalisador foi reduzido conforme descrito na sessão 3.3.4. Após a redução do catalisador, o fluxo de gás foi alterado para um fluxo de argônio a 15 mL/min, ajustando a pressão e temperatura do sistema para 50 bar e 250 °C, respectivamente. A reação iniciou-se com o bombeamento de uma solução de glicerol 5% (m/m), através de uma bomba de HPLC, sob um WHSV de 2,33 h⁻¹. Os produtos gasosos formados durante a reação foram analisados em CG (FID e TCD) utilizando uma coluna empacotada HayeSep D 80/100, 1/8. Na tabela 4 são apresentadas as condições cromatográficas utilizadas.

Tabela 4 - Configurações para análises em cromatografia gasosa.

Injetor	
Temperatura	100 °C
Programação da coluna	
Temperatura inicial	40 °C (por 10 min)
Taxa	10 °C/min
Temperatura final	220 °C (por 5 min)
Detector (FID)	
Temperatura	270 °C
Vazão de argônio (gás de arraste)	21 mL/min

O dreno (composto por glicerol, água e os produtos líquidos formados através das reações paralelas) foi analisado via HPLC utilizando coluna Rezex ROA-Organic, Acid H⁺ (8%), 300 x 78 mm em condição isotérmica de 40 °C por 60 min. Além disso, foi utilizada uma fase móvel de ácido sulfúrico a 0,005 mol/L em vazão de 0,6 mL/min.

Os dados cinéticos (conversão, seletividade, fração molar e etc.) foram coletados ao decorrer da reação, além do monitoramento da pressão, temperatura do sistema e vazão de saída dos gases. Para a realização da drenagem da fase líquida, no decorrer da reação, o fluxo do sistema era alternado para o pulmão enquanto a região do condensador permanecia isolada. Após a extração do dreno, o fluxo do sistema era restaurado para o condensador.

3.4.3 Procedimentos analíticos

Todos os compostos gasosos e líquidos identificados na literatura e durante as análises em GC e HPLC dos drenos da reação foram previamente calibrados para que fosse possível a sua quantificação em mols, conforme apresentado no anexo deste trabalho (GARCÍA et al., 2018).

A velocidade espacial, WHSV, foi calculada de acordo com a equação 15, apresentada por Soares et al. (2016):

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \left(\frac{F_{\text{gli}} (\text{g/h})}{\text{massa}_{\text{cat}} (\text{g})} \right) \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

WHSV (h⁻¹) - Velocidade espacial por hora;

F_{gli} (g/h) - Vazão mássica de glicerol por hora;

massa_{cat} (g) - Massa de catalisador utilizada na reação.

A conversão de glicerol foi calculada conforme modelo apresentada por Reynoso et al. (2021) (Equação 16). A quantidade de mols de glicerol, encontrados tanto na alimentação quanto no dreno, foi determinada por meio da injeção em um sistema de HPLC, devidamente calibrado com várias concentrações distintas de glicerol.

$$\text{Conversão}_{\text{Gli}} (\%) = \frac{\text{Mol de gli. Alimentação} - \text{Mol de gli. Dreno}}{\text{Mol de gli. Alimentação}} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

Os cálculos de fração molar dos produtos da fase gasosa e da fase líquida foram realizados de acordo com as equações 17 e 18.

$$y_i = \frac{\text{Mol}_i}{\sum \text{Mol}_{\text{produtos gasosos}}} \quad \text{Equação 17}$$

$$X_i = \frac{\text{Mol}_{\text{produto líquido } i}}{\sum \text{Mol}_{\text{produtos líquidos}}} \quad \text{Equação 18}$$

A determinação da seletividade de H₂ foi realizada de acordo com a equação 19, apresentada por Wu et al. (2022).

$$\text{Seletividade}_{\text{H}_2}(\%) = \frac{2 \times \text{moles de H}_2 \text{ produzidos}}{\text{Moles de átomos de H no produto gasoso}} \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

O balanço de carbono (calculado em 92% em virtude da dificuldade de quantificação de CO₂, deposição de carbono no catalisador e produtos líquidos em menor concentração não identificados no HPLC) foi calculado conforme a equação 20, observando todos os moles dos compostos contendo carbono, pontualmente em 1 hora de reação:

$$C(\%) = \frac{\sum N_C \text{ produtos gasosos} + \sum N_C \text{ produtos líquidos} + N_C \text{ no Gli. Não reagido}}{N_C \text{ no Gli. na alimentação}} \times 100 \quad \text{Equação 20}$$

Onde,

C - Carbono;

N_C - Mols de Carbono.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Composição química e propriedades texturais

A tabela 5 apresenta a composição química e as propriedades texturais dos catalisadores estudados, obtidas pelas análises de Fluorescência de Raios-X e Fisissorção de N₂. Como observado, o teor mássico real de Ni no catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ ficou acima do valor teórico (15% m/m). Entretanto, o processo de síntese dos catalisadores de Ni_xSn/ γ -Al₂O₃ se mostrou bastante eficiente em virtude da proximidade das razões molares Ni/Sn reais em relação às teóricas (10, 5 e 1).

Tabela 5 - Composição química (% m) e características texturais dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	^a Composição		^a Razão molar Ni/Sn	^b S _{BET} (m ² /g)	^c V _{Total} (cm ³ /g)
	elementar				
	(%m _i /m _t)				
	Ni	Sn			
γ-Al ₂ O ₃	-	-	-	285,20	0,74
Ni/γ-Al ₂ O ₃	15,7	-	-	235,54	0,56
Ni ₁₀ Sn/γ-Al ₂ O ₃	11,37	2,22	10,35	213,53	0,48
Ni ₅ Sn/γ-Al ₂ O ₃	10,95	4,95	4,47	211,82	0,45
Ni ₁ Sn/γ-Al ₂ O ₃	9,44	17,64	1,08	189,70	0,33
Sn/γ-Al ₂ O ₃	-	26,71	-	208,3	0,50

^aComposição elementar e razão molar obtidos a partir dos dados de fluorescência de Raio-X.

^bÁrea superficial específica determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

^cVolume total de poros medido pelo montante de N₂ adsorvido em uma pressão relativa próxima a uma unidade (P/P₀ = 0,995).

Após a impregnação do Ni na superfície da γ -Al₂O₃, houve uma diminuição de aproximadamente 17% da área superficial (S_{BET}), de 285,20 para 235,54 m²/g. Crisóstomo et al. (2021) e Reangchim et al. (2019) também observaram uma diminuição acima de 13% na S_{BET} do catalisador após a impregnação do Ni na γ -Al₂O₃.

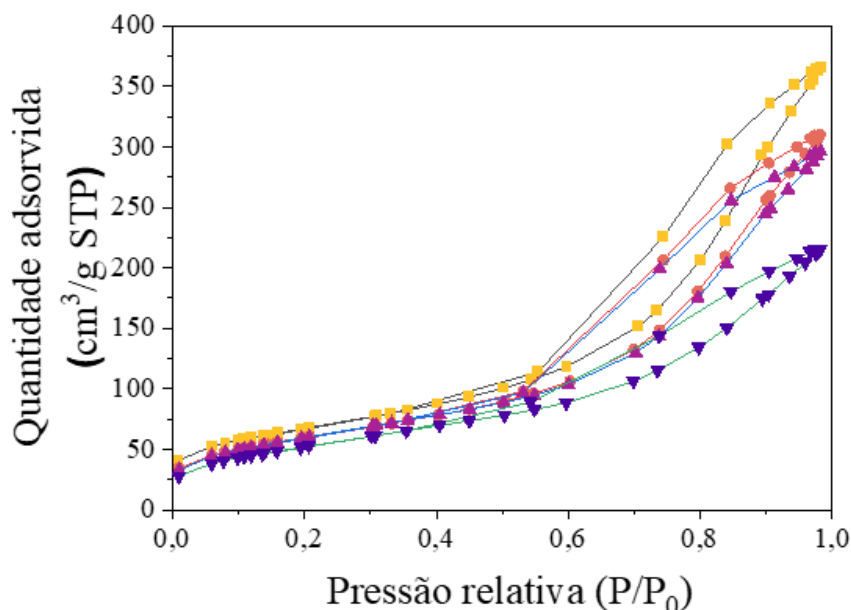
Ao impregnar o Ni/ γ -Al₂O₃ com Sn, a diminuição da S_{BET} foi ainda maior, alcançando valores de 213,53, 211,82, e 189,70 m²/g nos catalisadores Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ e Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃, respectivamente, representando uma diminuição de quase 20%. Essa diminuição na S_{BET} com o aumento da concentração de Sn no catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ também foi reportada por Shu et al. (2023), o qual observou uma diminuição de até 40%.

Lycourghiotis et al. (2023) e Reangchim et al. (2019), em seus estudos sobre catalisador de NiSn/ γ -Al₂O₃, verificaram que, com o aumento da concentração de Sn há um maior acúmulo de suas partículas próximo às de Ni, observando menos regiões isoladas de Sn na γ -Al₂O₃ e, possivelmente, ocorrendo a precipitação das partículas formadas pelas interações de Ni_xSn_y na superfície do suporte, reduzindo-se, assim, a sua área superficial (LI et al., 2022).

De acordo com as características moleculares, o Sn apresenta uma massa atômica duas vezes maior que a do Ni (118,71 e 58,69 g/mol, respectivamente), possivelmente ocupando um maior espaço na superfície do suporte após o processo de impregnação (BOBADILLA et al., 2016). Tal avaliação também fica evidenciada quando se compara a impregnação de Sn na γ -Al₂O₃ em relação a impregnação de Ni (Tabela 5), ocorrendo uma maior diminuição da S_{BET} para o catalisador Sn/ γ -Al₂O₃ (aproximadamente 27%).

O processo de impregnação do Ni na γ -Al₂O₃ e a impregnação do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ com Sn possivelmente contribuíram para a diminuição do volume total de poros (Tabela 5), observado também por Shu et al. (2023), Crisostomo et al., (2021), Matus et al. (2020) e Reangchim et al. (2019). Além disso, a adição de Sn não alterou o perfil mesoporoso em relação ao catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, como observado na figura 6. Todos os catalisadores apresentaram modelo de histerese típico de uma isoterma do tipo IV, como também observado por Shu et al. (2023), Zhao et al. (2023) e Matus et al. (2020).

Figura 6 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Legenda: (■) Ni/γ-Al₂O₃, (●) Ni₁₀Sn/γ-Al₂O₃, (▲) Ni₅Sn/γ-Al₂O₃, (▼) Ni₁Sn/γ-Al₂O₃.



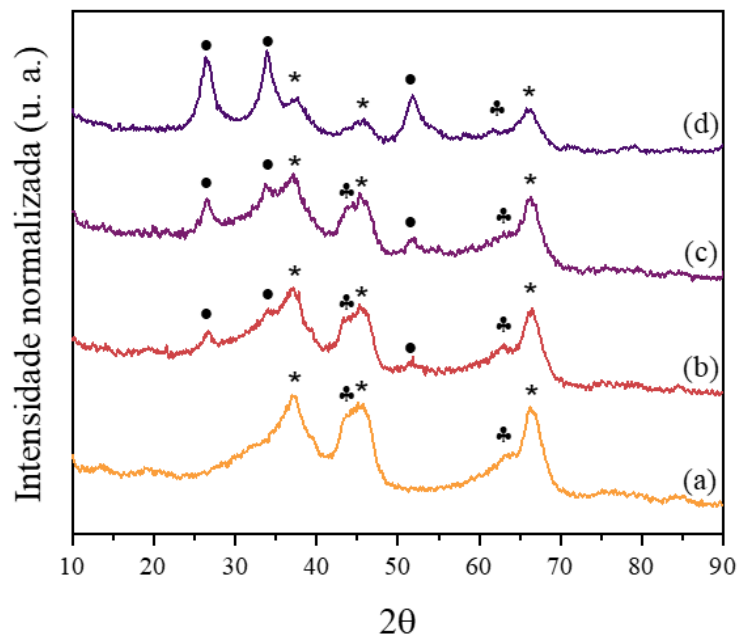
4.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Analisando os perfis de DRX dos catalisadores calcinados (Figura 7) foi possível identificar as fases cristalinas de NiO nos catalisadores Ni/γ-Al₂O₃, em 2θ iguais a 43,34° e 62,96° (ICSD 112324), confirmado através dos difratogramas da mistura física NiO e γ-Al₂O₃ (Figura A1) e constatado também por Bian et al. (2021), Crisóstomo et al. (2021) utilizando o mesmo tipo de catalisador sintetizado por métodos semelhantes.

Contudo, houve uma redução nas intensidades correspondentes aos ângulos característicos ao NiO (62,96°) nos catalisadores impregnados com Sn. Além disso, foi identificado no catalisador Ni₁Sn/γ-Al₂O₃ (d) somente um pico correspondente ao NiO, no ângulo 62,96°, corroborando com o que foi apresentado por Lycourghiotis et al. (2023) e Reangchim et al. (2019).

Na seção 4.1.1 deste trabalho, foi observado que, à medida que a concentração de Sn no catalisador aumenta, as partículas de Sn tendem a se acumular próximas às partículas de Ni, o que potencialmente resulta na redução da área ocupada pelo NiO.

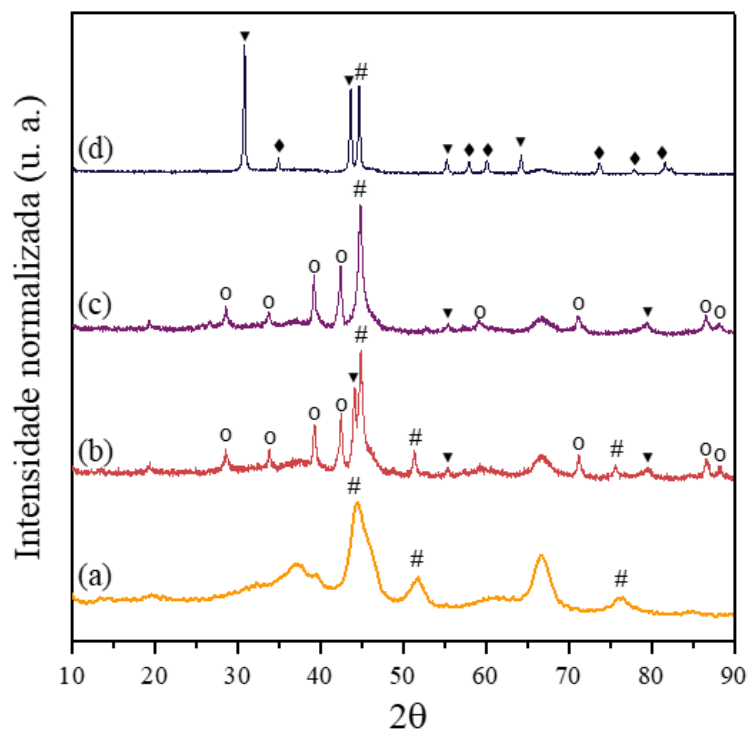
Figura 7 - DRX dos catalisadores calcinados: (a) Ni/ γ -Al₂O₃, (b) Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, (c) Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ e (d) Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃. Legenda: (♣) NiO, (●) SnO₂ e (*) γ -Al₂O₃.



Como visto na figura 7, todos os catalisadores impregnados com Sn apresentaram picos referentes ao SnO₂, em 2θ iguais a 26,60°, 33,90° e 51,82° (ICSD 37534) confirmado pelos picos identificados no difratogramas de mistura física de SnO₂ e γ -Al₂O₃ (Figura A1). Crisóstomo et al. (2021), utilizando concentrações de Sn aproximadas das estudadas neste trabalho, também identificaram fases referentes ao SnO₂ nos catalisadores de NiSn/ γ -Al₂O₃. O catalisador Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃ apresentou picos correspondentes ao SnO₂ com maior intensidade, em virtude de possuir maior concentração de Sn. De acordo com a figura 7, a menor concentração de Sn utilizada neste estudo para o catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃, representando 2,22% em massa de catalisador (Tabela 5), já promoveu uma alteração no seu perfil de DRX, levando ao surgimento de picos característicos de SnO₂.

Após o processo de redução e passivação dos catalisadores (Figura 8), foi possível identificar picos característicos ao Ni em seu estado de oxidação zero (Ni⁰), em 2θ iguais a 44,44°, 51,78° e 76,26° (ICSD 260169) e confirmado pelo difratogramas das misturas físicas reduzidas e passivadas (Figura A3).

Figura 8 - DRX dos catalisadores reduzidos e passivados: (a) Ni/ γ -Al₂O₃, (b) Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, (c) Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ e (d) Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃. Legenda: (#) Ni⁰, (▼) Sn⁰, (o) Ni₃Sn e (◆) Ni₃Sn₂.



Contudo, somente os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃ apresentaram todos os três picos correspondentes ao Ni⁰, possivelmente em virtude da baixa concentração de Sn nesses catalisadores frente à concentração de Ni (BOBADILLA et al., 2016). Como evidenciado por Liu et al. (2019), com aumento da concentração de Sn, houve o desaparecimento de picos de difração de Ni⁰, possivelmente, em virtude do surgimento de picos de difração correspondentes a ligas e Ni_xSn_y.

Bobadilla et al. (2016) apresentaram um mecanismo que demonstra uma mudança na superfície do catalisador de Ni com a impregnação do Sn. Nesse mecanismo, o Ni se estabelece na parte central do suporte e é rodeado por Sn. Após a redução do catalisador e, consequentemente, a formação de ligas de Ni_xSn_y, toda a partícula de Ni fica revestida pelas ligas, as quais se comportam como uma fina camada, contribuindo para a diminuição da intensidade dos picos referentes ao Ni⁰.

Nos catalisadores com maior concentração de Sn (Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ e Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃), foi possível identificar o Ni⁰ somente no ângulo 44,44°. Chen et al. (2023), avaliando o catalisador de Ni impregnado com Sn, observaram que a não identificação de picos referente ao Ni⁰ ou Sn⁰ possivelmente está associada à formação de interações Ni_xSn_y e formações de ligas.

Pelo menos, dois picos correspondentes ao Sn em seu estado de oxidação zero (Sn^0) foram identificados nos catalisadores impregnados com Sn, em algum dos ângulos $30,84^\circ$, $44,01^\circ$, $55,32^\circ$, $64,56^\circ$ e $79,48^\circ$ (ICSD 252800). Contudo, a maioria dos picos nos catalisadores com Sn são característicos de ligas resultantes da sua interação com o Ni: a liga Ni_3Sn em 2θ iguais a $28,58^\circ$, $33,84^\circ$, $39,26^\circ$, $42,46^\circ$, $59,26^\circ$, $71,16^\circ$, $86,56^\circ$ e $89,20^\circ$ (ICSD 411928) no catalisador e a liga $\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a liga Ni_3Sn_2 em 2θ iguais a $35,04^\circ$, $57,94^\circ$, $60,30^\circ$, $73,68^\circ$, $77,82^\circ$ e $81,64^\circ$ (ICSD 105380) nos catalisadores $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Como observado através dos difratogramas (Figura 8), nos catalisadores $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) e $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram identificadas interações Ni_3Sn , nas quais a formação é favorecida devido a proporção molar Ni:Sn dos catalisadores atender à razão molar Ni/Sn igual ou superior a 3. Como a proporção molar Ni:Sn no catalisador $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é maior que nos demais catalisadores, apresentando uma concentração de Ni 10 vezes maior, possivelmente contribuiu para a identificação de mais picos de Ni^0 em comparação aos outros catalisadores com Sn (LIU et al., 2019).

Já para o catalisador $\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde a razão molar de Ni/Sn foi de 1, os picos das interações formadas entre o Ni e Sn foram apenas referentes à liga Ni_3Sn_2 , possivelmente favorecida pela maior concentração de Sn frente aos outros catalizadores, atendendo à razão molar necessária para a formação da liga (LIU et al., 2019), diferente para os outros catalisadores que apresentaram uma concentração bem menor de Sn e, conseqüentemente, somente a formação da liga Ni_3Sn .

Nos estudos apresentados por Liu et al. (2014) e por Anil et al. (2022) sobre as modificações promovidas pelo Sn no catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi afirmado que o método de impregnação em duas etapas, compreendendo uma calcinação em temperatura maior ou igual a 600°C , fortalece a interação entre o Ni e o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ocorrendo maior formação de aluminato de níquel (NiAl_2O_4) e menor formação de ligas Ni_xSn_y .

Porém, a temperatura de 350°C aplicada na etapa de calcinação dos catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possivelmente não contribuiu para a formação do NiAl_2O_4 , gerando, em contrapartida, fraca interação entre o Ni e o suporte, favorecendo a formação das ligas Ni_3Sn e Ni_3Sn_2 .

A partir dos dados na tabela 6, foi observado que, com o aumento da concentração de Sn, há um aumento do diâmetro do cristalito de Ni^0 , com exceção do catalisador Ni_5Sn e, conseqüentemente, a diminuição da dispersão nos catalisadores. A adição de Sn aumentou de 5 a 8 vezes o diâmetro do cristalito de Ni^0 e diminuiu a dispersão em 80 a 90%. Shu et al. (2023)

e Matus et al. (2020) também observaram que o aumento da concentração de Sn no catalisador desfavorece a dispersão do Ni, promovendo um aumento no tamanho da partícula do metal principal.

Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito obtido pela análise de DRX dos catalisadores reduzidos e passivados.

Catalisador	%Ni^a	Diâmetro de Ni⁰ (nm)^b	Dispersão (%)^b
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	15,7	2,9	48,9
Ni ₁₀ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	11,4	14,3	9,5
Ni ₅ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	10,9	12,9	10,5
Ni ₁ Sn/ γ -Al ₂ O ₃	9,4	24,6	5,5

^aDado obtido pela análise de FRX; ^bResultados obtidos pela aplicação da equação de Scherrer avaliando o valor da largura à meia altura do pico de difração de Ni⁰ (44,44°).

Shu et al. (2023) reportaram que a presença de ligas Ni_xSn_y de menor razão Ni/Sn no catalisador contribui para um aumento no diâmetro do cristalito de Ni⁰, uma menor dispersão e uma menor área superficial, corroborando com os dados referentes às áreas superficiais dos catalisadores (Tabela 5). Além disso, através dos perfis de DRX (Figura 8) foi observado que o catalisador Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃, que exibiu um maior número de picos de difração de raios-X característicos das ligas Ni₃Sn₂ (Ni/Sn = 1), apresentou uma menor área superficial específica como observado na tabela 5, bem como um diâmetro de cristalito de Ni⁰ maior (24,6 nm) e uma menor dispersão (5,5 %) em comparação com os outros catalisadores estudados.

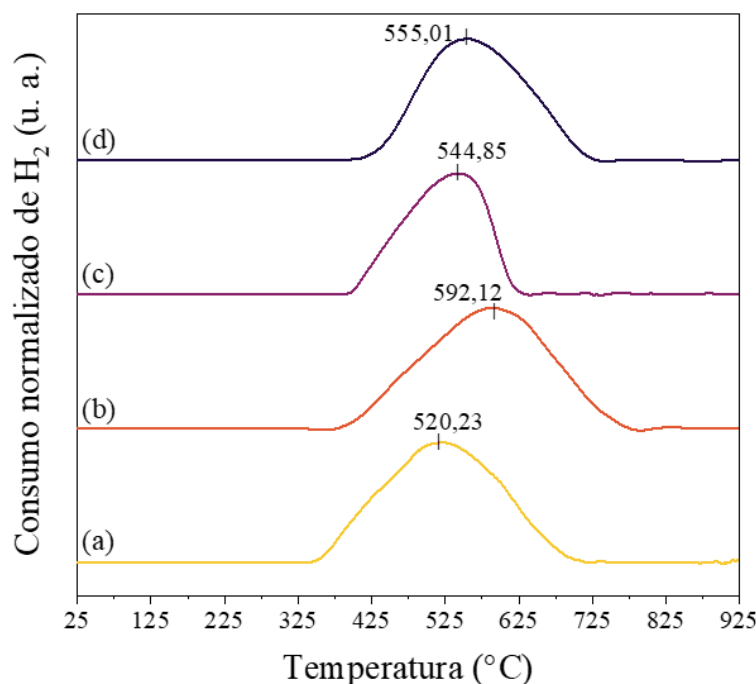
4.1.3 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H₂)

Na figura 9, são apresentados os perfis de TPR-H₂ dos catalisadores estudados. Foi observado que o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ exibiu um pico de redução em 520,23 °C, que pode ser atribuído à interação entre o NiO e o suporte (NiO-Al₂O₃), mencionada na literatura como aluminato de níquel não estequiométrico, com baixa estabilidade. Essa interação é identificada na faixa de temperatura entre 400 e 600 °C (BIAN et al., 2021). A figura A2 apresenta o perfil de TPR-H₂ da mistura física NiO e γ -Al₂O₃, compreendendo interações bem fracas entre o Ni e o suporte e apresentando temperatura máxima de redução em 467,17 °C.

A fraca interação entre NiO e a γ -Al₂O₃, desfavorecendo a formação do NiAl₂O₄, como observado nos difratogramas (Figura 7), possivelmente facilitou o processo de redução do catalisador visto que, para o Ni/ γ -Al₂O₃, picos de redução em regiões de temperatura acima de

700 °C são associados à presença do NiAl_2O_4 (TSIOTSIS et al., 2022; BIAN et al., 2021 e AMEEN et al., 2020).

Figura 9 - Perfis de TPR- H_2 dos catalisadores estudados: (a) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Embora a adição de Sn ao catalisador não tenha alterado significativamente os perfis de TPR, os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcançaram picos de redução em temperaturas maiores que a do catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como também observado no perfil de TPR- H_2 da mistura física SnO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura A2), em temperatura máxima de redução de 667,97 °C. O aumento na temperatura de redução, possivelmente, pode ter sido influenciado pelo aumento do tamanho do cristalito e pela menor dispersão observada com o aumento da concentração de Sn no catalisador (Tabela 6). Ameen et al. (2020) associaram um aumento no valor da temperatura de redução do catalisador ao aumento do diâmetro da partícula e à diminuição da dispersão no suporte. Além disso, devido à impregnação do catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o Sn, espera-se um aumento na temperatura de redução em virtude da presença das fases Sn^0 , visto que sua faixa de redução está entre 500 e 700 °C (SILVA et al., 2021). Para os catalisadores com Sn, a redução em temperaturas entre 540 e 600 °C, possivelmente, está associada à redução do Sn^{2+} para a espécie Sn^0 . Além disso, a não identificação de picos de redução em temperaturas superiores a 700 °C indica, possivelmente, a fraca interação entre o Sn e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ZHANG et al., 2023).

De acordo com os dados apresentados na tabela 7, foi possível observar que a adição de Sn promoveu uma diminuição no grau de redução dos catalisadores $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém um aumento para o catalisador $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em comparação ao catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 7 - Valores de H_2 obtido através da análise de TPR- H_2 para os catalisadores estudados.

Catalisador	Consumo teórico^a ($\mu\text{mol/gcat}$)	Consumido real^a ($\mu\text{mol/gcat}$)	Grau de Redução (%)
$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2543	1660	65
$\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1841	1295	70
$\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1774	896	51
$\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1528	887	58

^aValores calculados em peso de Ni obtidos pela FRX.

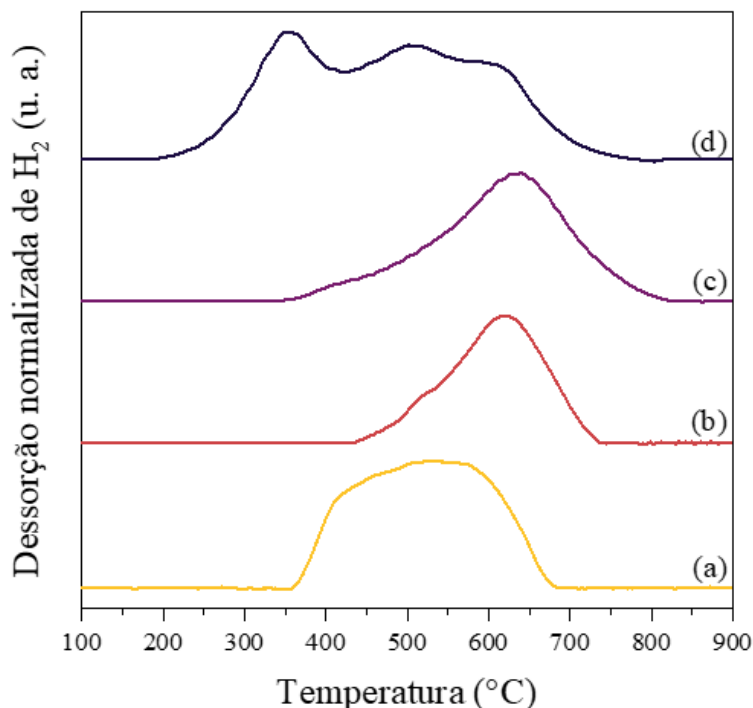
Segundo Matus et al. (2020), a baixa redutibilidade do catalisador de Ni pela adição de Sn pode ser justificada pela ocorrência das ligas Ni_xSn_y , pois sua formação modifica a cinética de redução do metal principal.

Além disso, a presença dessas ligas sugere que a redução do Sn possivelmente não foi completa, o que pode contribuir para a acidez do catalisador. Portanto, ainda é possível que existam espécies oxidadas, mesmo após um processo de redução a uma temperatura de 750 °C (REANGCHIM et al., 2019; BOBADILLA et al., 2016).

4.1.4 Dessorção de hidrogênio à temperatura programada (TPD- H_2)

Na figura 10 encontram-se os perfis de TPD- H_2 dos catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ analisados neste estudo. De acordo com Shu et al. (2023), o Sn não adsorve H_2 , logo, os picos formados neste TPD, possivelmente, correspondem à desorção de H_2 adsorvidos por sítios de Ni^0 e por ligas de Ni_xSn_y identificadas nos catalisadores.

Figura 10 - Perfis de TPD-H₂ dos catalisadores estudados: (a) Ni/ γ -Al₂O₃, (b) Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, (c) Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃, (d) Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃.



De acordo com a deconvolução dos picos dos TPD-H₂ (Figura A4), foi observado no catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ dois picos de dessorção nas temperaturas 445 e 560 °C, indicando a formação de pelo menos dois tipos de sítio ativo. De acordo com Zhang et al. (2019), o pico de dessorção identificado em temperaturas próximas a 400 °C corresponde ao hidrogênio adsorvido pelas partículas de Ni na superfície do catalisador. Já o hidrogênio dessorvido em 560 °C, segundo Zhou et al. (2022), pode ser atribuído, possivelmente, à decomposição dos hidretos de Ni formados. De acordo com Chen et al. (2018), esses hidretos de Ni necessitam de uma alta temperatura para a liberação dessas espécies de hidrogênio.

Com a impregnação do Sn no catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, foi possível observar algumas mudanças nos perfis de TPD-H₂. Como observado na deconvolução (Figuras A7 e A6), os catalisadores Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃ e Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ apresentaram dois picos de dessorção de hidrogênio em faixas de temperaturas aproximadas (528 e 623 °C para o catalisador Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, e 483 e 683 °C para o Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃).

Uma mudança de perfil semelhante foi observada por Xie et al. (2006) quando impregnaram estanho em seu catalisador de níquel, em quantidades aproximadas aos catalisadores Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃ e Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ com uma razão molar Ni/Sn de 9 e 4. Esse estudo observou que o aumento da concentração de estanho no catalisador de níquel e,

consequentemente, a redução do número de picos de dessorção no TPD-H₂, sugere uma maior uniformidade nos sítios ativos. Isso, por sua vez, pode indicar uma redução nas possibilidades de vários mecanismos de dessorção nesse tipo de catalisador.

Embora o Sn não adsorva hidrogênio, as ligas de Ni₃Sn que se formaram nos catalisadores Ni₁₀Sn/γ-Al₂O₃ e Ni₅Sn/γ-Al₂O₃, identificadas pela análise de DRX (Figura 8), adsorvem, porém, apresentam capacidade de adsorção menor que o Ni⁰. A presença de Sn e a formação dessas ligas, possivelmente, contribuiu para um bloqueio dos sítios de dessorção de hidrogênio em altas temperaturas, fazendo com que esses sítios ficassem intactos (XIE et al., 2006).

Diferente dos demais catalisadores, o Ni₁Sn/γ-Al₂O₃ apresentou três picos de dessorção de H₂, nas temperaturas de 350, 490 e 602 °C, como observado na deconvolução dos picos de TPD-H₂ (Figura A5). De acordo com Zhang et al. (2019), os picos de dessorção em temperaturas mais baixas podem ser atribuídos, possivelmente, ao hidrogênio quimissorvido pelas partículas de Ni que se encontram mais dispersas no catalisador. Além disso, a presença da liga Ni₃Sn₂ nesse catalisador, como visto nos perfis de DRX (Figura 8), possivelmente, influenciou o perfil de TPD-H₂ diferente dos observados pelos demais catalisadores de Ni_xSn/γ-Al₂O₃, ocorrendo um pico de dessorção a uma temperatura de 350 °C, em virtude da alta afinidade dessa liga com os ânions de hidrogênio, como observado por Zhao et al., (2020).

Através dos dados quantitativos sobre a quantidade de H₂ dessorvido por catalisador (Tabela 8), foi possível observar que a adição de Sn ao catalisador Ni/γ-Al₂O₃ aumentou a quantidade de mols de H₂ dessorvidos por grama de catalisador em aproximadamente 3 vezes para os catalisadores Ni₁₀Sn/γ-Al₂O₃ e Ni₁Sn/γ-Al₂O₃ e em 6 vezes para o catalisador Ni₅Sn/γ-Al₂O₃.

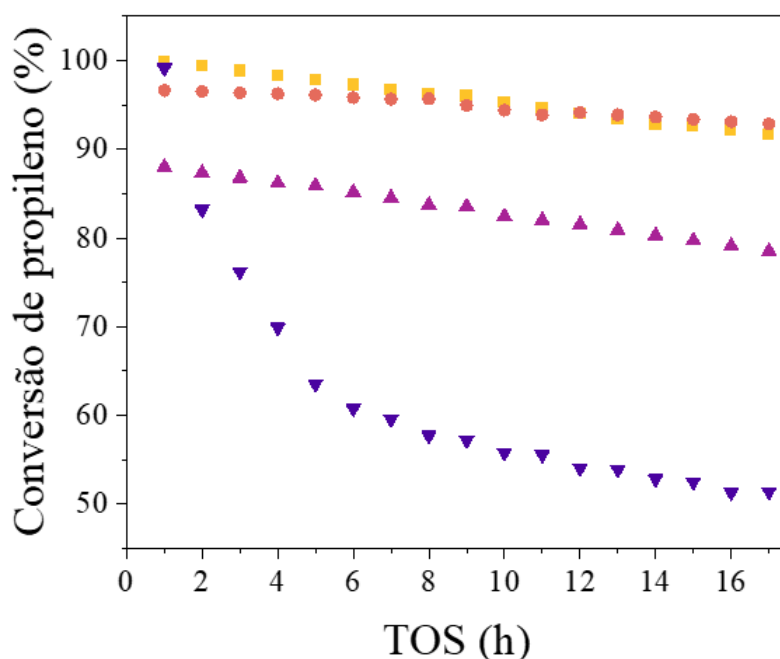
Tabela 8 - Valores de H₂ dessorvidos e picos de dessorção observados nas análises de TPD-H₂.

Catalisador	H₂ dessorvido (μmol/gcat)	Picos de dessorção
Ni/γ-Al ₂ O ₃	102	445 e 560 °C
Ni ₁₀ Sn/γ-Al ₂ O ₃	283	528 e 623 °C
Ni ₅ Sn/γ-Al ₂ O ₃	583	482 e 633 °C
Ni ₁ Sn/γ-Al ₂ O ₃	314	350, 490 e 602 °C

4.1.5 Hidrogenação de propileno

Uma reação modelo de hidrogenação do propileno foi conduzida para avaliar a atividade catalítica, acompanhando o desempenho do catalisador durante essa reação (Figura 11). Isso permitiu uma comparação com o teste catalítico realizado durante a reação de APR do glicerol.

Figura 11 - Conversão de propileno durante a reação de hidrogenação com os catalisadores estudados.
Legenda: (■) Ni/ γ -Al₂O₃, (●) Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, (▲) Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃, (▼) Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃.



Através do perfil de conversão de propileno em função do tempo de reação, foi observada uma maior atividade catalítica para os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, apresentando maior conversão durante a primeira hora de reação. O catalisador Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ também apresentou uma alta conversão (97%) na primeira hora de reação, contudo, comparando com os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, o catalisador Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ apresentou a menor conversão de propileno, seguido pelo Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃.

Como observado nos perfis de DRX (Figura 8), esses dois catalisadores apresentaram em sua estrutura a liga Ni₃Sn, que apresenta menor capacidade de adsorção comparada ao Ni⁰ (XIE et al., 2006), e menor atividade comparada à liga Ni₃Sn₂ (SHU et al., 2023), presente no catalisador Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃, possivelmente contribuindo para uma menor atividade catalítica.

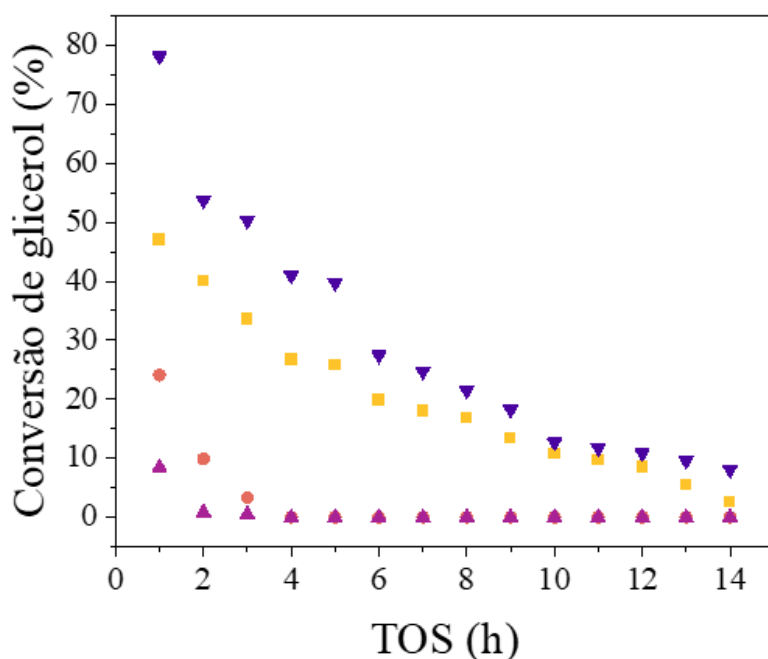
Após a primeira hora de reação, o catalisador Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃ apresentou uma diminuição de sua conversão favorecida, possivelmente, pela alta concentração de Sn nesse

catalisador, o que contribuiu para o aumento de sua acidez, bem como à baixa capacidade de adsorção de H_2 pelo Sn, como observado por Shu et al. (2023).

4.2 Teste catalítico

Após a finalização de todas as caracterizações, foram realizados testes catalíticos a fim de avaliar o desempenho de cada catalisador durante a reação de APR. Na figura 12, são exibidos os valores de conversão de glicerol em relação ao tempo de reação para os catalisadores de $Ni/\gamma-Al_2O_3$ e $Ni_xSn/\gamma-Al_2O_3$ investigados neste estudo, ao longo de um período de 14 horas de reação a uma temperatura de 250 °C, pressão de 50 bar e WHSV de 2,33 h^{-1} .

Figura 12 - Efeito da adição de Sn na conversão de glicerol para a reação de APR em um mesmo WHSV (2,33 h^{-1}). Legenda: (■) $Ni/\gamma-Al_2O_3$, (●) $Ni_{10}Sn/\gamma-Al_2O_3$, (▲) $Ni_5Sn/\gamma-Al_2O_3$, (▼) $Ni_1Sn/\gamma-Al_2O_3$.



Conforme ilustrado na figura 12, o catalisador $Ni/\gamma-Al_2O_3$ alcançou uma conversão máxima de glicerol de 47%. essa observação pode ser explicada com base em estudos conduzidos por Bastan et al. (2023), que identificaram uma redução na conversão máxima de glicerol na reação de APR quando o catalisador tinha uma concentração de Ni em $\gamma-Al_2O_3$ superior a 10%. Essa redução foi observada sob condições de pressão, temperatura e WHSV idênticas às deste estudo. essa diminuição na conversão máxima é possivelmente resultado de uma interação menos eficaz entre o metal ativo e o suporte, à medida que a concentração de Ni aumenta. Isso está em consonância com os dados obtidos por DRX (figura 7) e TPR- H_2 (figura

9), que indicam que o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ (com um teor de Ni de 15%) não formou a interação NiAl₂O₄. Essa ausência da interação também pode ser atribuída à baixa temperatura aplicada durante a etapa de calcinação, que foi inferior a 700 °C.

Um perfil de conversão semelhante ao longo do tempo durante a reação de APR do glicerol usando o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ também foi observado por Morales-Marín et al. (2019). De acordo com as descobertas desse pesquisador, temperaturas de calcinação inferiores a 600 °C prejudicam a eficácia desse tipo de catalisador. Isso pode ser atribuído, provavelmente, às interações fracas que se formam entre o Ni e a γ -Al₂O₃, o que contribuiu para baixas conversões de glicerol. Além disso, Morales-Marín et al. (2019) também observaram um perfil de desativação semelhante, possivelmente provocado pelo processo de sinterização.

Após a adição de Sn no Ni/ γ -Al₂O₃, foi observada uma mudança na conversão inicial e no processo de desativação entre os catalisadores. De todos os catalisadores de Ni_xSn/ γ -Al₂O₃, o Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃ foi o que apresentou melhor desempenho durante a reação de APR do glicerol, alcançando uma conversão de 78 % na primeira hora de reação e levando um tempo bem maior para sua desativação (14 horas). De acordo com os resultados de DRX (figura 7), foi observado no Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃ somente a formação da liga Ni₃Sn₂, enquanto nos catalisadores Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃ e Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ foi identificada somente a liga Ni₃Sn. De acordo com Shu et al. (2023), das ligas formadas entre o Ni e o Sn, a Ni₃Sn₂ é a que apresenta maior atividade catalítica, logo, possivelmente a presença dessa liga no catalisador Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃ contribuiu para seu melhor resultado de conversão durante a reação. Os catalisadores Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃ e Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ apresentaram baixa conversão de 24 e 8 %, respectivamente.

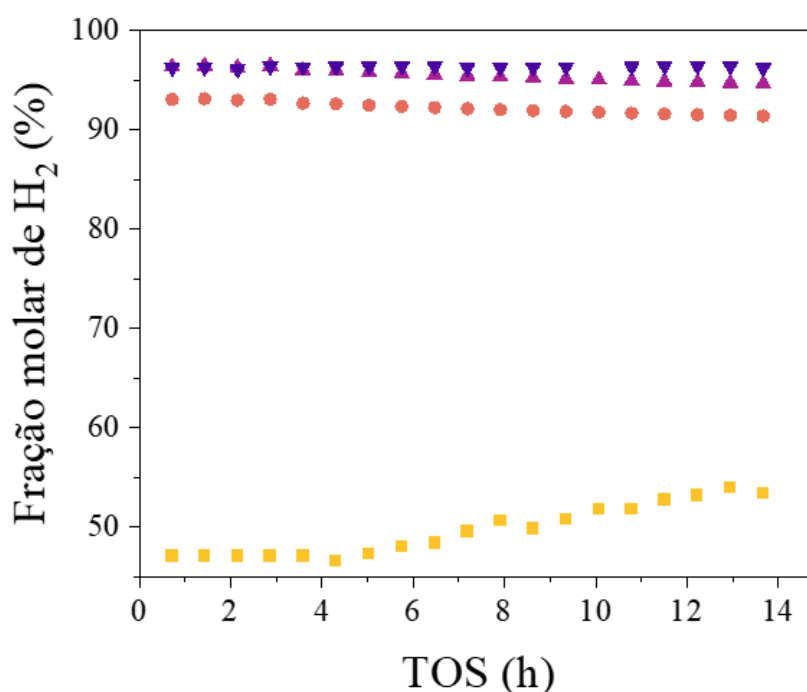
A baixa conversão observada no Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃ e no Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃ pode ser atribuída, possivelmente, à presença das ligas Ni₃Sn, predominante nesses catalisadores. Como observado no TPD-H₂ (Figura 10), os dois catalisadores apresentaram perfis semelhantes de dessorção de H₂, com os maiores picos em temperaturas de 623 e 633 °C (para Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃ e Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃, respectivamente). De acordo com Xie et al. (2006), a presença da liga Ni₃Sn, possivelmente, contribuiu para a obstrução dos sítios ativos prejudicando a atividade catalítica, levando a uma desativação completa dos catalisadores Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃ e Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃, em um tempo mais curto, comparado ao tempo de desativação do catalisador Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃ que apresentou melhor resultado de conversão.

Foi observada uma atividade catalítica semelhante durante a primeira hora da reação de APR do glicerol com todos os catalisadores, em relação à primeira hora de hidrogenação de propileno, como observado na figura 11. Os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃

apresentaram maior atividade, enquanto os catalisadores $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram menor atividade.

Durante a reação de APR do glicerol, foi observada a formação dos gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2 , corroborando com o mecanismo apresentado por Fasolini et al. (2019), expresso na figura 2. Contudo, houve uma predominância de H_2 nos produtos gasosos em virtude da estequiometria da reação indicando a formação de 7 mols de H_2 para cada mol de glicerol (Equação 3). A figura 13 apresenta a fração molar de H_2 durante cada hora de reação com cada um dos catalisadores estudados.

Figura 13 - Fração molar de H_2 durante a reação de APR do glicerol para cada um dos catalisadores estudados. Legenda: (■) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▼) $\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



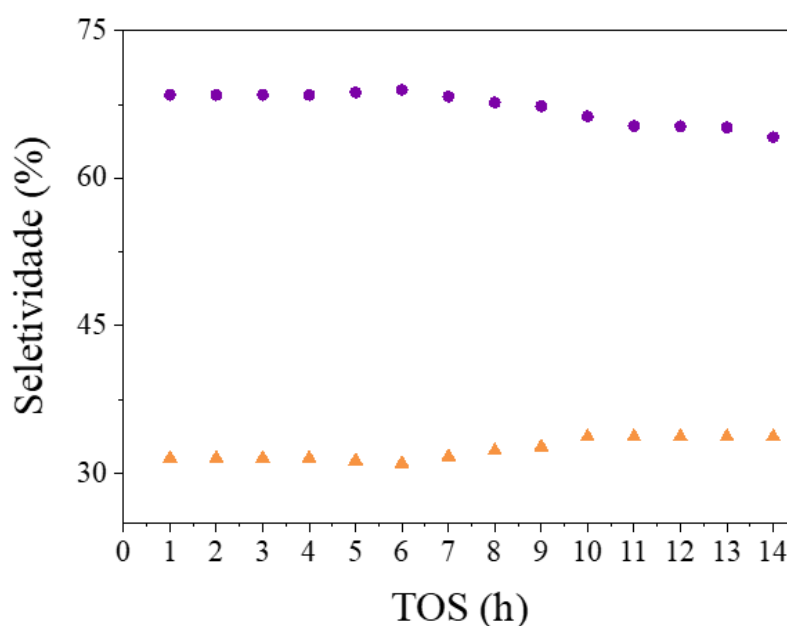
Como observado na figura 13, os produtos da fase gasosa durante a reação com os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram predominância de H_2 em relação a outros gases, compreendendo uma fração molar de H_2 superior a 90%. Os produtos da fase gasosa obtidos durante a reação com o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma fração molar de H_2 abaixo de 55% em virtude da formação de CH_4 . A formação de CH_4 pode ser atribuída, possivelmente, à ocorrência da reação de metanação do CO (Equação 7) (PIPITONE et al., 2022 e FASOLINI et al., 2019).

Nas reações realizadas com os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não foi observada a formação de CH_4 , podendo ser atribuída, possivelmente, à não adsorção das moléculas de H_2

pelo Sn, como observado por Shu et al. (2023). Além disso, a restrição dos inúmeros mecanismos de adsorção possíveis devido à presença das ligas de Ni_xSn_y , que suprimem as reações secundárias (XIE et al., 2006), possivelmente, favoreceu a rota da reação de reforma e WGS levando a uma seletividade de H_2 de 100% para a reação com esses catalisadores, nos produtos da fase gasosa.

A partir de 6 horas de reação com o catalisador de $Ni/\gamma-Al_2O_3$, houve um aumento da fração molar de H_2 (Figura 13), em conversões de glicerol inferiores a 20% (Figura 12). A partir deste tempo de reação, a seletividade de H_2 começou a aumentar à medida que a seletividade de CH_4 diminuía (Figura 14), levando a um aumento em sua fração molar nos produtos gasosos, possivelmente, devido à diminuição da reação de metanação, normalmente favorecida com os catalisadores monometálicos de Ni durante a reação de APR (PIPITONE et al., 2022). Somado a isso, Bastan et al. (2023) observou que a diminuição da quantidade de sítios ativos de Ni no catalisador contribui para o aumento da seletividade de H_2 na reação de APR do glicerol.

Figura 14 - Seletividade de hidrogênio e metano durante a reação de APR do glicerol com o catalisador $Ni/\gamma-Al_2O_3$. Legenda: (▲) H_2 e (●) CH_4

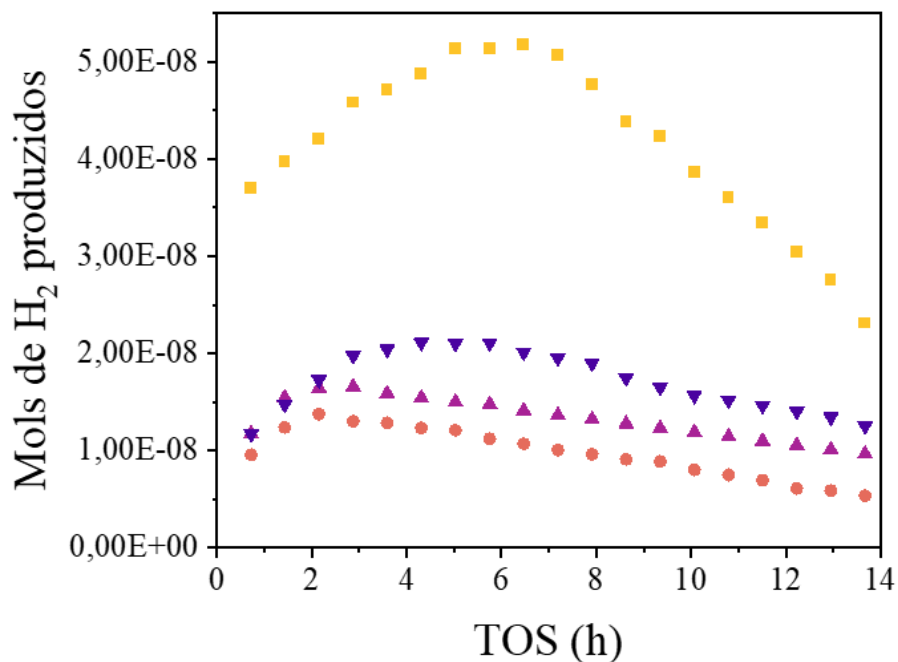


O número de mols de H_2 produzidos durante as reações de APR do glicerol com os catalisadores de $Ni_xSn/\gamma-Al_2O_3$ foram bem semelhantes, apresentando maior estabilidade na quantidade de mols de H_2 produzidos se comparados aos mols de H_2 produzidos durante a reação com o catalisador de $Ni/\gamma-Al_2O_3$ (Figura 15). Além disso, a formação de mols de H_2 durante a APR do glicerol caiu para todos os catalisadores estudados. Entretanto, mesmo

apresentando uma queda mais intensa nessa produção, após 14 horas de reação, o catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ ainda apresentou uma maior quantidade produzida.

Figura 15 - Mols de H₂ produzidos durante a reação de APR do glicerol com os catalisadores estudados.

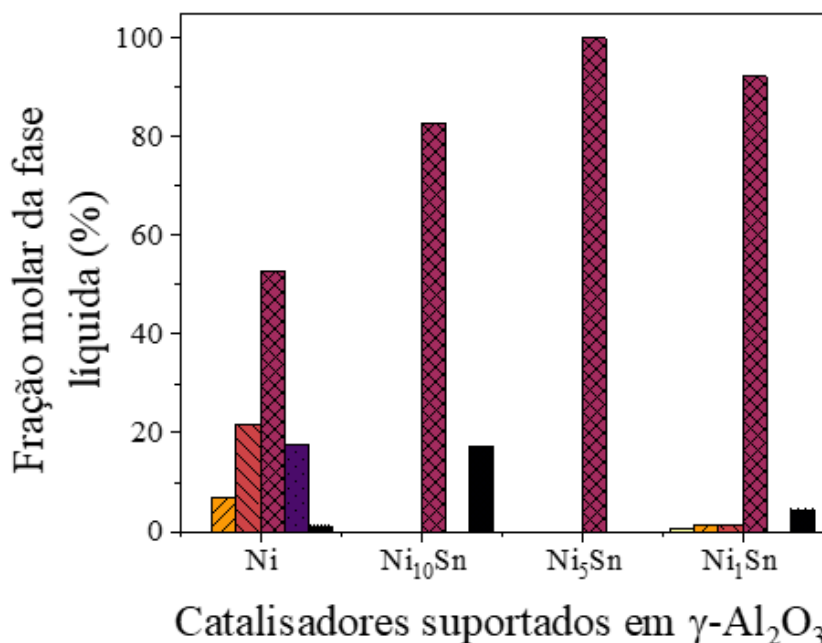
Legenda: (■) Ni/ γ -Al₂O₃, (●) Ni₁₀Sn/ γ -Al₂O₃, (▲) Ni₅Sn/ γ -Al₂O₃, (▼) Ni₁Sn/ γ -Al₂O₃.



De acordo com a tabela 6 (tamanho médio de cristalito obtido pela análise de DRX dos catalisadores reduzidos e passivados), o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, dentre os catalisadores estudados neste trabalho, apresentou a maior dispersão e menor diâmetro de cristalitos de Ni⁰. Somado a isso, Pipitoni et al. (2022), em seus estudos, dizem que o aumento de sítios ativos na superfície do catalisador favorece a adsorção de álcoois promovendo a quebra das ligações C-C, possivelmente, melhorando a atividade catalítica e aumentando a quantidade de H₂ produzidos durante a reação de APR.

Após 3 horas de reação com cada um dos catalisadores, foi realizada a coleta de uma amostra para posterior análise de composição utilizando o HPLC. A fração molar dos produtos presentes na fase líquida pode ser observa na figura 16.

Figura 16 - Fração molar da fase líquida após 3 horas de reação com cada catalisador. Legenda: (■) Ácido Acético, (■) Hidroxiacetona, (■) Etilenoglicol, (■) Etanol, (■) Propileno glicol, (■) Acetona.



Como demonstrado na figura 16, foi identificada, na fase líquida da reação de APR, a presença de ácido acético, hidroxiacetona, etilenoglicol, etanol, propileno glicol e acetona. Contudo, os drenos das reações realizadas com os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram, predominantemente, em sua composição, maior fração molar de hidroxiacetona, nas frações molares de 82, 100 e 92% para os catalisadores $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. A fase líquida obtida na reação com o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior variação de produtos, sendo sua composição formada por hidroxiacetona (52%), propileno glicol (22%), etileno glicol (7%), etanol (18%) e acetona (1%).

De acordo com os estudos apresentados por Pipitone et al. (2022) e Fasolini et al. (2019), a acidez do sítio catalítico conduz o mecanismo da reação de APR para uma etapa indesejada de desidratação (Figura 2), havendo o consumo de H_2 , formando compostos como hidroxiacetona, propileno glicol e acetona. A composição molar significativa de hidroxiacetona nos drenos obtidos pelas reações com os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, possivelmente, está atrelada ao aumento da acidez do catalisador promovido pela adição de Sn. Como observado por Reangchim et al. (2019), a presença das ligas de Ni_xSn_y no catalisador pode, possivelmente, contribuir para o aumento da sua acidez em virtude da possível presença de SnO_2 , mesmo após altas temperaturas de redução. Como visto nos difratogramas desses catalisadores

(Figura 8), após a redução e passivação, foram identificados picos em 2θ referentes às ligas Ni_2Sn e Ni_3Sn_2 .

Além disso, os dados apresentados na tabela 6 indicaram um aumento no tamanho dos cristalitos de Ni^0 e uma baixa dispersão do metal ativo no catalisador à medida que o teor de Sn aumentava. Também foram observados nos catalisadores de NiSn a presença de picos de dessorção de H_2 semelhantes, conforme mostrado na figura 10, em temperaturas de máxima dessorção próximas a 500 e 600 °C. Essa semelhança sugere que entre esses catalisadores exista, possivelmente, sítios ativos e mecanismos de adsorção semelhantes (XIE et al., 2006). Isso possivelmente contribuiu para favorecer a rota que resultou em uma maior formação de hidroxiacetona no produto da reação.

A partir da tabela 9 é apresentada uma visão geral referente aos dados quantitativos da reação de APR do glicerol, tendo como referência 1 hora de reação para cada um dos catalisadores estudados visto que o catalisador $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desativou totalmente em 2 horas de reação. Como já pontuado anteriormente, a reação com os catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram maior atividade catalítica, obtendo maior conversão durante a reação e maior variação de produtos formados.

Tabela 9 - Valores referentes à conversão e seletividade para 1 hora da reação de APR do glicerol com os catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalisadores	Conversão de Glicerol (%)	Seletividade dos Produtos (%)							
		Fase Gasosa		Fase Líquida					
		SH_2	SCH_4	SA Acético	SH Acetona	S Eglicol	SEt	S Pglicol	S Acetona
$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	47,0	32	68	0,3	56,4	4,2	16,2	21,7	1,1
$\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	24,1	100	-	-	74,7	-	-	4,4	20,9
$\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,5	100	-	-	100	-	-	-	-
$\text{Ni}_1\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	78,1	100	-	0,8	85,8	0,3	3,5	1,5	8,1

Foi observado que os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram maior seletividade para H_2 nos produtos gasosos e maior seletividade para a produção de hidroxiacetona nos produtos líquidos, possivelmente, devido à redução dos possíveis mecanismos de adsorção do catalisador pela presença das ligas, como pontuado por Xie et al. (2006).

4.3 Desativação dos catalisadores

Durante o teste catalítico, foi observada a desativação dos catalisadores em um intervalo de tempo bem curto de 14 horas para os catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 3 horas para os catalisadores $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 12). A menor atividade dos catalisadores $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em comparação ao catalisador $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, possivelmente, está associada à menor atividade das ligas Ni_3Sn em comparação com a liga Ni_3Sn_2 , conforme pontuado por Shu et al. (2023). Possivelmente, a baixa atividade e, conseqüentemente, a desativação mais rápida do $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode ser parcialmente atribuída à presença das ligas Ni_3Sn nestes catalisadores. Xie et al. (2006) observou, também, uma maior capacidade de adsorção das partículas de Ni^0 em comparação com as ligas de Ni_xSn_y que, possivelmente, justifica a maior atividade do $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comparada a dos catalisadores $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Roslan et al. (2020) pontuaram que durante a reação de reforma do glicerol utilizando catalisadores de Ni suportados em alumina há uma grande formação de coque em virtude da quebra das moléculas de metano formadas durante a reação, levando à desativação do catalisador devido à obstrução dos sítios ativos. Como visto nos produtos gasosos, durante a reação de APR com o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, houve uma maior seletividade para metano (68%), o que, possivelmente, pode ter favorecido essa formação de coque, levando à desativação desse catalisador.

Além disso, Morales-Marín et al. (2019) avaliaram que, nos catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a presença das interações NiAl_2O_4 contribuem para a resistência à desativação por coque. Entretanto, como demonstrado através dos difratogramas, não houve a formação dessa interação, possivelmente, devido à temperatura de calcinação aplicada durante o processo de impregnação do Ni na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, formando interações mais fracas entre o Ni e o suporte.

Roslan et al. (2020) também reportaram que a formação de hidrocarbonetos em sistema de baixa temperatura (abaixo de 500 °C) e baixa razão $\text{H}_2/\text{C}_n\text{H}_m$, há ocorrência de desativação por formação de filmes de carbono encapsulados na superfície do catalisador. Durante a reação de APR do glicerol com o catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, houve uma alta formação de hidrocarbonetos na fase líquida.

Entre os catalisadores estudados, o $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram uma desativação significativamente mais rápida. A análise dos perfis de TPD- H_2 desses catalisadores revelou apenas dois picos de dessorção, indicando, possivelmente, uma menor variação nos mecanismos de adsorção. Além disso, ao analisar esses catalisadores por DRX,

observou-se uma redução na intensidade dos picos associados ao Ni^0 após a introdução de Sn. Morales-Marín et al. (2020) sugerem que quanto menor for a quantidade de Ni^0 no catalisador de Ni, mais sujeito à desativação o catalisador está. Sendo assim, a redução dos sítios de adsorção pela adição do Sn nesses catalisadores, somado à menor intensidade dos picos de Ni^0 pelos difratogramas e a possível formação de coque na superfície catalítica obstruindo os sítios ativos, possivelmente, favoreceu a desativação em um tempo mais curto de reação comparado aos demais catalisadores.

Roslan et al. (2020) pontuaram que os catalisadores sintetizados pelo método de via úmida, o qual foi aplicado no preparo dos catalisadores deste trabalho, comparado aos catalisadores preparados pelo método de sol-gel, durante a reação de reforma do glicerol, apresentaram menor atividade e maior tendência à desativação por formação de coque.

Shabaker et al. (2004) avaliou a desativação dos catalisadores de NiSn suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual sugeriram que a formação de subprodutos ácidos durante a reação, em baixas conversões, contribui para a desativação do catalisador devido à ocorrência da lixiviação. Através dos testes catalíticos, foi observada baixa conversão, pelo menos para os catalisadores de $\text{Ni}_5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o $\text{Ni}_{10}\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e a formação de subprodutos na fase líquida, possivelmente, contribuindo para o processo de desativação.

Como observado durante a reação de hidrogenação de propileno, a conversão acima de 50%, mesmo após 16 horas de reação, corrobora com a discussão a respeito da causa da desativação do catalisador durante a reação de APR, sendo essa por formação de coque e não por sinterização em função da temperatura de redução aplicada ao catalisador. Além disso, os catalisadores de Ni são conhecidos por sua estabilidade em ambientes supercríticos de alta pressão (200 bar) e alta temperatura (400 °C) (SHABAKER et al., 2004), o que favorece a aplicação desse tipo de catalisador em reações com condições semelhantes às condições utilizadas durante as reações de APR (alta pressão e temperatura).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Todos os objetivos propostos pelo trabalho foram alcançados. Os catalisadores sintetizados apresentaram concentrações reais bem próximas das concentrações teóricas. Através da Fisissorção de N_2 , foi observado que o aumento da concentração de Sn no catalisador contribuiu para a diminuição da S_{BET} e volume total de poros.

Todos os catalisadores calcinados apresentaram picos de DRX característicos do NiO, porém até a menor adição de Sn (2,22%) já alterou o perfil dos difratogramas, diminuindo a intensidade dos picos referentes ao NiO e apresentando picos correspondentes ao SnO_2 . Após a redução e passivação dos catalisadores, foi observada a formação de picos de difração correspondentes às ligas Ni_xSn_y e diminuição da intensidade dos picos referentes ao Ni^0 .

As ligas Ni_3Sn e Ni_3Sn_2 foram identificadas nos catalisadores $Ni_xSn/\gamma-Al_2O_3$, porém, somente no catalisador com maior concentração de Ni frente ao Sn foi identificada a presença da liga Ni_3Sn , que apresenta formação favorecida quando se atende ao critério de proporção molar Ni:Sn (3:1). A liga Ni_3Sn_2 só foi identificada no catalisador com maior concentração de Sn ($Ni_1Sn/\gamma-Al_2O_3$). Além disso, o método de impregnação por via úmida aplicando baixa temperatura de calcinação (inferior a 600 °C) favoreceu a formação de ligas Ni_xSn_y devido à não formação de $NiAl_2O_4$.

O aumento da concentração de Sn contribuiu para um aumento do cristalito de Ni^0 e uma diminuição da dispersão do metal na superfície do catalisador.

A não formação do $NiAl_2O_4$ contribuiu para o processo de redução do catalisador. Contudo a adição de Sn diminuiu o grau de redução do catalisador devido à modificação do mecanismo de redução em virtude da presença das ligas Ni_xSn_y , contribuindo para a presença de espécies de óxidos de Sn.

O aumento da concentração de Sn no catalisador $Ni/\gamma-Al_2O_3$ contribui para a diminuição das diversas possibilidades de mecanismos de adsorção no catalisador, devido a forma. Contudo, o catalisador $Ni_1Sn/\gamma-Al_2O_3$ apresentou um pico de dessorção diferente dos demais, o qual pode ser atribuído à presença da liga Ni_3Sn_2 .

Os catalisadores $Ni/\gamma-Al_2O_3$ e $Ni_1Sn/\gamma-Al_2O_3$ apresentaram maiores conversões e maiores atividades catalíticas durante a reação. Entretanto, nenhum desses catalisadores apresentou estabilidade, desativando em até 14 horas de reação. A presença do Sn favoreceu a seletividade de hidrogênio nos produtos da fase gasosa e a formação de hidroxiacetona nos

produtos da fase líquida em virtude da diminuição dos mecanismos de adsorção dos sítios catalíticos devido à presença das ligas de Ni_xSn_y . Todavia, a menor atividade das ligas frente ao Ni^0 contribuiu para uma baixa produção de mols de H_2 durante a reação de APR do glicerol com os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A maior seletividade de metano observada durante a reação de APR do glicerol com o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, somada à presença de interações fracas entre o Ni e o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode ter possibilitado a formação de coque, contribuindo para o processo de desativação desse catalisador.

A desativação dos catalisadores $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possivelmente está associada à diminuição da intensidade dos picos de DRX referentes ao Ni^0 , consequentemente menor dispersão e aumento do cristalito de Ni^0 , levando a uma menor atividade catalítica. Além disso, o aumento da acidez do catalisador em virtude do aumento da concentração de Sn favoreceu a formação de hidrocarbonetos na fase líquida, possivelmente, contribuindo para a lixiviação das partículas do catalisador, reduzindo a atividade catalítica.

De acordo com este estudo, a presença de altas concentrações de Sn em catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favoreceu a seletividade para H_2 durante a reação de APR do glicerol. Ainda assim, o aumento da concentração de Sn prejudicou a atividade catalítica devido ao aumento da acidez do catalisador, além de favorecer a diminuição das intensidades dos picos de DRX referentes ao Ni^0 e o aumento do seu diâmetro de cristalito e menor dispersão, bem como a presença das ligas de Ni_xSn_y que apresentaram menor atividade em comparação com o Ni^0 .

Catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nas condições estudadas neste trabalho, não foram favoráveis para a reação de APR do glicerol com o intuito de produzir H_2 devido a sua baixa atividade e estabilidade. Os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram seletividade de 100% para H_2 o que é de grande interesse para os próximos estudos vislumbrando um catalisador de alta seletividade para H_2 e alta atividade.

SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- Realizar técnicas de caracterização que permitam um maior aprofundamento no estudo dos catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), TPD de amônia, espectroscopia de Mössbauer;
- Avaliar catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com concentrações de Sn inferiores a 2,22 %, buscando uma menor formação de ligas e mantendo propriedades como seletividade de H_2 , maior conversão, alta formação de mols de H_2 e estabilidade;
- Avaliar diferentes métodos de síntese de catalisadores como: sol-gel, precipitação, impregnação a seco, etc.;
- Aplicar no preparo do catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ temperatura de calcinação que favoreça a formação da interação NiAl_2O_4 a fim de avaliar sua influência frente à desativação do catalisador e à formação de ligas Ni_xSn_y ;
- A partir de um catalisador que promova estabilidade na reação, realizar o estudo cinético da reação de reforma em fase aquosa do glicerol.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; RAMLI, A.; YUSUP, S.; ABDULLAH, B. The effect of metal loading over Ni/ γ -Al₂O₃ and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts on reaction routes of hydrodeoxygenation of rubber seed oil for green diesel production. *Catalysis Today*. v. 355, p. 51 – 64, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.028>
- ANIL, S.; INDRAJA, S.; SINGH, R.; APPARI, S.; ROY, B. A review on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂ based catalyst powders. *International Journal of Hydrogen Energy*. n. 47, v. 13, p. 8177-8213, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.183>
- BASTAN, F.; KAZEMEINI, M. Renewable hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol using Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst: effect of the Ni loading. *Biomass Conversion and Biorefinery*. v. 13, p. 237 – 246, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01150-w>
- BASTAN, F.; KAZEMEINI, M.; LARIMI, A.; MALEKI, H. Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 43, n. 2, p. 614 - 621, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.122>
- BIAN, Z.; ZHONG, W.; YU, Y.; WANG, Z.; JIANG, B.; KWAI, S. Dry reforming of methane on Ni / mesoporous-Al₂O₃ catalysts: Effect of calcination temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 46, n. 60, p. 31041 – 31053, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.064>
- BIERMANN, U.; BORNSCHEUER, U. T.; FEUSSNER, I.; MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O. Fatty acids and their derivatives as renewable platform molecules for the chemical industry. *Angewandte Chemie International Edition*. v. 60, p. 20144-20165, 2021. <https://doi.org/10.1002/anie.202100778>
- BOBADILLA, L. F.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Promoting effect of Sn on supported Ni catalyst during steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, n. 22, p. 9234 – 9244, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.119>
- CHEN, B.; ZHENG, X.; GU, J.; QIU, S.; SONG, J.; WU, X.; DONG, H.; ZHANG, Q.; WANG, T. Engineering Sn doping Ni/chitosan to boost higher alcohols synthesis from direct coupling of aqueous ethanol: Modifying adsorption of aldehyde intermediates for C-C bond cleavage suppressing. *Applied Catalysis B: Environmental*. n. 321, p. 122048, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122048>
- CHEN, S.; PAN, X.; MIAO, C.; XIE, H.; ZHOU, G.; JIAO, Z.; ZHANG, X. Study of catalytic hydrogenation performance for the Ni/KIT-6 catalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*. v. 22, n. 5, p. 614 – 627, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.11.002>
- CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*. v. 418, p. 964-967, 2002. <https://doi.org/10.1038/nature01009>
- CRISÓSTOMO, C. A. B.; ALMEIDA, T. S. S.; SOARES, R. R. Towards triglycerides-based biorefineries: Hydrolysis-reforming-hydrogenation in one-pot over Ni/ γ -Al₂O₃ based catalysts. *Catalysis Today*. v. 367, p. 124-136, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.020>
- DAVDA, R. R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes

- by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 56, p. 171-186, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>
- DHARMASAROJA, N.; RATANA, T.; TUNGKAMANI, S.; SORNCHAMNI, T.; SIMAKOV, D. S. A.; PHONGAKSORN, M. CO₂ reforming of methane over the growth of hierarchical Ni nanosheets/Al₂O₃-MgO synthesized via the ammonia vapour diffusion impregnation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 99, n. 1, p. 585 – 595, 2020. <https://doi.org/10.1002/cjce.23992>
- DUARTE, H. A.; SAD, M. E.; APESTEGUÍA, C. R. Aqueous phase reforming of sorbitol on Pt/Al₂O₃: Effect of metal loading and reaction conditions on H₂ productivity. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 41, p. 17290-17296, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.071>
- DUARTE, H. A.; SAD, M. E.; APESTEGUÍA, C. R. Bio-hydrogen production by APR of C₂-C₆ polyols on Pt/Al₂O₃: Dependence of H₂ productivity on metal content. *Catalysis Today*, v. 296, p. 59-65, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.067>
- EL DOUKKALI, M.; IRIONDO, A.; CAMBRA, J. F.; GANDARIAS, I.; JALOWIECKI-DUHAMEL, L.; DUMEIGNIL, F.; ARIAS, P. L. Deactivation study of the Pt and/or Ni-based γ -Al₂O₃ catalysts used in the aqueous phase reforming of glycerol for H₂ production. *Applied Catalysis A: General*. v. 472, p. 80-91, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.015>
- ERSHOV, M. A.; SAVELENKO, V. D.; BUROV, N. I.; MAKHOVA, U. A.; MUKHINA, M. Y.; ALEKSANYAN, D. R.; KAPUSTIN, V. M.; LOBASHOVA, M. M.; SEREDA, A. V.; ABDELLATIEF, T. M. M.; BAROUTAJI, A.; ABDELKAREEM, M. A. An incorporating innovation and new interactive technology into obtaining sustainable aviation fuels. *Energy*. v. 280, p. 128156. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128156>
- FASOLINI, A.; CESPI, D.; TABANELLI, T.; CUCCINIELLO R.; CAVANI, F. Hydrogen from renewables: a case study of glycerol reforming. *Catalysts*. v. 9, n. 722, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9090722>
- FICHTL, M. B.; HINRCHSEN, O. On the Temperature Programmed Desorption of Hydrogen from Polycrystalline Copper. *Catalysis Letters*. v. 144, p. 2114-2120, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1384-4>
- GARCÍA, L.; VALIENTE, A.; OLIVA, M.; ARAUZO, R. Influence of operation variables of aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al coprecipitated catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 43, n. 45, p. 20392-20407, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.119>
- GUO, Y.; AZMAT, U. A.; LIU, X.; WANG, Y.; LU, G. Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR. *Applied Energy*. v. 92, p. 218-223, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.020>
- HORVÁTH, A.; NÉMETH, M.; BECK, A.; MARÓTI, B.; SÁFRÁN, G.; PANTALEO, G.; LIOTTA, L. F.; VENEZIA, A. M.; LA PAROLA, V. Strong impact of indium promoter on Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts used in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*. v. 621, p. 118174, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118174>
- HUBER, G. W.; SHABAKER, J. W.; DUMESIC, J. A. Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass derived hydrocarbons. *Science*. v. 300, n.5628, p. 2075-2077, 2003. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1085597>
- INGHAM, B.; TONEY, M. F. *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*. p. 3-38, 2014. <https://doi.org/10.1533/9780857096296.1.3>

- KARIMI, S.; BIBAK, F.; MESHKANI, F.; RASTEGARPANAH, A.; DENG, J.; LIU, Y.; DAI, H. Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over the Ni-based catalysts of hydrogen production: a critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 46, p. 20435-20480, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.160>
- KERSTENS, D.; PRAET, S. V.; VERHOEVEN, L.; STRUELENS, P. SELS, B. F. Branched fatty acids: the potential of zeolite catalysis. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. v. 10, p. 4807-4817, 2022. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00394>
- KHODABANDEHLOO, M.; LARIMI, A.; KHORASHEH, F.; Comparative process modeling and techno-economic evaluation of renewable hydrogen production by glycerol reforming in aqueous and gaseous phases. *Energy Convers Manage*, v. 225, p. 113483, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113483>
- KOHLI, R.; MITTAL, K. L. Methods for Assessing Surface Cleanliness. *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, v. 12, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816081-7.00003-6>
- LI, N.; ZHANG, T.; WU, Z.; Li, J.; WANG, W.; ZHU, J.; YAO, S.; GAO, E. Rationally tailored redox ability of Sn/ γ -Al₂O₃ with Ag for enhancing the selective catalytic reduction of NO_x with propene. *RSC Advances*. n. 13, p. 1738 – 1750. 2022. <https://doi.org/10.1039/d2ra07316a>
- LIU, J.; PENG, H.; LIU, W.; XU, X.; WANG, X.; LI, C.; ZHOU, W.; YUAN, P.; CHEN, X.; ZHANG, W.; ZHAN, H. Tin modification on Ni/Al₂O₃: Designing potent coke-resistant catalysts for the dry reforming of methane. *ChemCatChem*. n. 6, p. 2095-2104, 2014. <https://dx.doi.org/10.1002/cctc.201402091>
- LIU, XIAOHAO.; LIU, XIAODONG.; XU, G.; ZHANG, Y.; WANG, C.; LU, Q.; MA, L. Highly efficient catalytic conversion of cellulose into acetol over Ni-Sn supported on nanosilica and the mechanism study. *Green Chemistry*. n. 21, p. 5647-5656, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9gc02449b>
- LUO, N.; OUYANG, K.; CAO, F.; XIAO, T. Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni-Co bimetallic catalyst. *Biomass and Bioenergy*. v. 34, n.4, p. 489-495, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.12.013>
- LYCOURGHOTIS, S.; KORDOULI, E.; BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. The role of promoters in metallic nickel catalysts used for green diesel production: a review. *Fuel Processing Technology*. v. 244, n. 107690, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107690>
- MANFRO, R. L.; COSTA, A. F.; RIBEIRO, N. F. T.; SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂. *Fuel Processing Technology*. v. 92, n. 3, p. 330-335, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.024>
- MATUS, E. V.; ISMAGILOV, I. Z.; YASHNIK, S. A.; USHAKOV, V. A.; PROSVIRIN, I. P.; KERZHENTSEV, M. A.; ISMAGILOV, Z. R. Hydrogen production through autothermal reforming of CH₄: Efficiency and action mode of noble (M = Pt, Pd) and non-noble (M = Re, Mo, Sn) metal additives in the composition of Ni-M/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 45, n. 58, p. 33352-33369, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.011>
- MOWLA, O.; KENNEDY, E.; STOCKENHUBER, M. Mass transfer and kinetic study on BEA zeolite-catalysed oil hydroesterification. *Renewable Energy*. v. 135, p. 417-425, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.012>
- NICOLETTI, G.; ARCURI, N.; NICOLETTI, G.; BRUNO, R. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. v. 89, p. 205-2013, 2015. <https://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.057>

- NOOR, T.; QI, Y.; CHEN, D.; Hydrogen dependence of the reaction mechanism and kinetics of water gas shift reaction on Ni catalyst: experimental and DFT study. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 264, p. 118430, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118430>
- OKOLIE, J. A.; PATRA, B. R.; MUKHERJEE, A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 46, n. 13, p. 8885-8905, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.014>
- OYEKUNLE, D. T.; BARASA, M.; GENDY, E. A.; TIONG, K. S. Heterogeneous catalytic transesterification for biodiesel production: feedstock properties, catalysts and process parameters. *Process Safety and Environmental Protection*. v. 177, p. 844-867, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.07.064>
- PARK, Y. H.; KIM, J. Y.; MOON, D. J.; PARKK, N. C.; KIM, Y. C. Effect of LaAlO_3 -supported modified Ni-based catalysts on aqueous phase reforming of glycerol. *Research on Chemical Intermediates*. v. 40, p. 9603 – 9614, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2020-7>
- PIPITONE, G.; ZOPPI, G.; PIRONE, R.; BENSAID, S. A critical review on catalyst design for aqueous phase reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 47, p. 151-180, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.206>
- PIROLA, C.; GALLI, F.; PATIENCE, G. S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Temperature programmed reduction – TPR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 99, p. 2317-2320, 2018. <https://doi.org/10.1002/cjce.23317>
- RAHMAN, M. M. H_2 production from aqueous-phase reforming of glycerol over Cu-Ni bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 40, n. 43, p. 14833-14844, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.015>
- RAJESWARI, A.; CHRISTY, E. J. S.; GOPI, S.; JAYARAJ, K.; PIUS, A. Characterization studies of polymer-based composites related to functionalized filler-matrix interface. *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*, p. 219-250, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102665-6.00009-1>
- REANGCHIM, P.; SAELEE, T.; ITTHIBENCHAPONG, V.; JUNKAEW, A.; CHANLEK, N.; EIAD-UA, A.; KUANGWAN, N.; FAUNGNAWAKI, K. Role of Sn promoter in $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the deoxygenation of stearic acid and coke formation: experimental and theoretical studies†. *Catalysis Science & Technology*. v. 9, p. 3361-3372, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9cy00268e>
- REYNOSO, A. J.; AYASTUY, J. L.; IRIARTE-VELASCO, U.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A.; Aqueous-phase reforming of glycerol over Pt-CO catalyst: Effect of process variables. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 10, n.3, p. 107402, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107402>
- REYNOSO, A. J.; IRIARTE-VELASCO, U.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A.; AYASTUY, J. L. Highly stable $\text{Pt}/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ catalysts in aqueous-phase reforming of glycerol. *Catalysis Today*. v. 367, p. 278-289, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.039>
- ROMERO, A.; JOBBÁGY, M.; LABORDE, M.; BARONETTI, G.; AMADEO, N. Ni (II)-Mg (II)-Al (III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: influence of the Mg content. *Applied Catalysis A: General*. v. 470, p. 398-404, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.054>
- ROSLAN, N. A.; ABIDIN, S. Z.; IDERIS, A.; VO, D. N. A review on glycerol reforming process over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 45, p. 18466-18489, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.211>

- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; Coking on nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. *Journal of Catalysis*. v. 33, n. 2, p. 184-201, 1974. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90263-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90263-2)
- ROY, A.; PRAMANIK, S. A review of the hydrogen fuel path to emission reduction in the surface transport industry. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.010>
- SAFAEI, M. Effect of phase type in the alumina precursor on the flash calcination synthesis. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro*. v. (2022), p. 552 – 560, 2022. <http://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.04.004>
- SERETIS, A.; TSIKAKARAS, P. Aqueous phase reforming (APR) of glycerol over platinum supported on Al₂O₃ catalyst. *Renewable Energy*. v. 85, p. 1116-1126, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.068>
- SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. *Journal of Catalysis*. v. 222, p. 180-191, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.10.022>
- SHU, S.; WANG, Z.; ZHANG, X.; SHI, H.; FENG, S.; CHEN, J. Efficient deoxygenation of methyl esters to hydrocarbons on Al₂O₃ supported Ni-Sn intermetallic compounds. *Molecular Catalysis*. v. 540, n. 113056. 2023. <http://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113056>
- SILVA, F. de A. R. da; SANTOS, R. C. R. dos; NUNES, R. S.; VALENTINI, A. Role of tin on the electronic properties of Ni/Al₂O₃ catalyst and its effect over the methane dry reforming reaction. *Applied Catalysis A: General*. v. 618, p. 118129, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118129>
- SOARES, R. R.; MARTINS, D. F.; PEREIRA, D. E. S.; ALMEIDA, M. B.; LAM, Y. L. On the gas-phase reforming of glycerol by Pt on carbon black: Effects of metal particle size and pH values of the glycerol stream. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 422, p. 142 – 147, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mocata.2015.12.026>
- STROUD, T.; SMITH, T. J.; LE SACHÉ, E.; SANTOS, J. L.; CENTENO, J. L.; ARELLANO-GARCIA, H.; ODRIOZOLA, J. A.; REÍNA, T. R. Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/ Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 224, p. 125-135, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.047>
- TANG, Z.; MONROE, J.; DONG, J.; NENOFF, T.; WEINKAUF, D. Platinum-loaded NaY zeolite for aqueous-phase reforming of methanol and ethanol to hydrogen. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 48, p. 2728-2733, 2009. <https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1021/ie801222f>
- TAO, J.; HOU, L.; YAN, B.; CHEN, G.; LI, W.; CHEN, H.; CHENG, Z.; LIN, F. Hydrogen production via aqueous-phase reforming of ethylene glycol over a nickel-iron alloy catalyst: Effect of cobalt addition. *Energy Fuels*. v. 34, n. 2, p. 1153-1161, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02149>
- TAVANARAD, M.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Preparation and evaluation of Ni/g-Al₂O₃ catalysts promoted by alkaline earth metals in glycerol reforming with carbon dioxide. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 46, p. 24991-25003, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.033>
- TIOTSIAS, A. I.; CHARISIOU, N. D.; SEBASTIAN, D.; GABER, S.; HINDER, S. J.; BAKER, M. A.; POLYCHRONOPOULOU, K.; GOULA, M. A. A comparative study of Ni catalysts supported on Al₂O₃, MgO-CaO-Al₂O₃ and La₂O₃-Al₂O₃ for the dry reforming of ethane. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 47, n. 8, p. 5337 – 5353, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.194>
- TUZA, P. V.; MANFRO, R. L.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, R. M. V. M. Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-Cu catalysts

- derived from hydrotalcite precursors. *Renewable Energy*. v. 50, p. 408-414, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.006>
- WANG, G.; SHAN, Z.; ZHU, X.; LI, C.; SHAN, H. Dehydrogenation versus hydrogenolysis in the reaction of light alkanes over Ni-based catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 86, p. 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.025>
- WAWRZETZ, W.; PENG, B.; HRABAR, A.; JENTYS, A.; LEMONIDOU, A. A.; LERCHER, J. A. Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*. v. 269, n. 2, p. 411-420, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.027>
- WU, K.; DOU, B.; ZHANG, H.; LIU, D.; CHEN, H.; XU, Y. Aqueous phase reforming of biodiesel byproduct glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ for renewable hydrogen production. *Fuel*. v. 308, p. 122014, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122014>
- WU, K.; DOU, B.; ZHANG, H.; LIU, D.; CHEN, H.; XU, Y. Effect of impurities of CH₃OH, CH₃COOH, and KOH on aqueous phase reforming of glycerol over Ni-Cu/CeO₂ catalyst. *Journal of the Energy Institute*. v. 99, p. 198-208, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.09.009>
- XIE, F.; CHU, X.; HU, H.; QIAO, M.; YAN, S.; ZHU, Y.; HE, H.; FAN, K.; LI, H.; ZONG, B.; ZZHANG, X. Characterization and catalytic properties of Sn-modified rapidly quenched skeletal Ni catalysts in aqueous-phase reforming of ethylene glycol. *Journal of Catalysis*. v. 241, p. 211-220, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.001>
- YANG, L.; PASTOR-PÉREZ; GU, S; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; REINA, T. R. Highly efficient Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ upgrading via reverse water-gas shift: Effect of selected transition metal promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 232, p. 464-471, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.091>
- YUE, M.; LAMBERT, H.; PAHON, E.; ROCHE, R.; JEMEI, S.; HISSEL, D. Hydrogen energy systems: a critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 146, p. 111180, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>
- ZHANG K., ZHANGM H.; FENG, X.; WANG, Y.; WANG, G.; ZHU, X. LI, C. Remarkable support effect on the reactivity of sn-bases catalyst for ethylbenzene dehydrogenation. *Catalysis Letters*. v. 153, p. 921-930, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04027>
- ZHANG, J.; XU, N. hydrogen production from ethylene glycol aqueous phase reforming over Ni-Al layered hydrotalcite-derived catalysts. *Catalysts*. v.10, n. 1, 54, 2020. <https://doi.org/10.3390/catal10010054>
- ZHANG, T.; AI, H.; LIU, Q. La₂O₃-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst for CO methanation: enhanced catalytic activity and stability. *Energy Technology*. v. 7, n. 10, p. 1900531, 2019. <https://doi.org/10.1002/ente.201900531>
- ZHAO, Y.; GENG, J.; ZHU, H.; ZHANG, Q.; WANG, H.; FENG, X. Ordered mesoporous Ni-Mg-Al₂O₃ as an effective catalyst for CO₂ reforming of CH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 48, n. 20, p. 7192 – 7201, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.205>
- ZHAO, Y.; NISHIDA, T.; MINAMI, E.; SAKA, S.; KAWAMOTO, H. TiO₂-supported Ni-Sn as an effective hydrogenation catalyst for aqueous acetic acid to ethanol. *Energy Reports*. v. 6, p. 2249 – 2255, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.08.007>
- ZHOU, G.; CHENG, Z.; LEI, Q.; REN, J.; XIE, H.; CHEN, S.; XU, B.; ZHANG, X. Sulfur-free bimetallic Ni_x-Fe_y/γ-Al₂O₃ catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl laurate to biofuel. *Chemistry Select*. v. 7, n. 26, 2022. <https://doi.org/10.1002/slct.20220054>

ANEXOS

Figura A1 - DRX do suporte (a) γ -Al₂O₃ e das misturas físicas de (b) NiO/ γ -Al₂O₃ e (c) SnO₂/ γ -Al₂O₃.
Legenda: (♣) NiO, (●) SnO₂ e (*) γ -Al₂O₃.

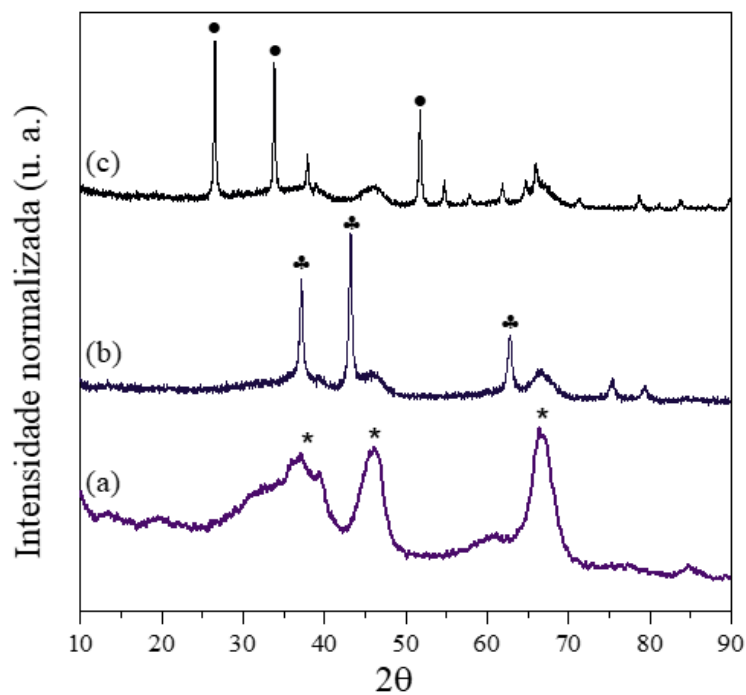


Figura A2 - Perfis de TPR-H₂ das misturas físicas: (a) NiO/ γ -Al₂O₃ e (b) SnO₂/ γ -Al₂O₃.

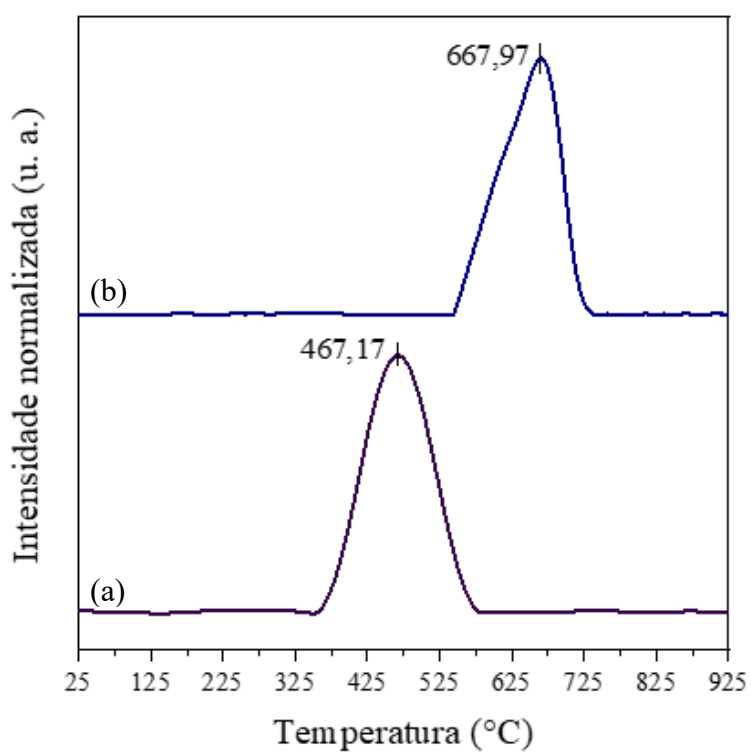


Figura A3 - DRX das misturas físicas reduzidas e passivadas: (a) Ni/ γ -Al₂O₃ e (b) Sn/ γ -Al₂O₃. Legenda: (#) Ni⁰ e (▼) Sn⁰.

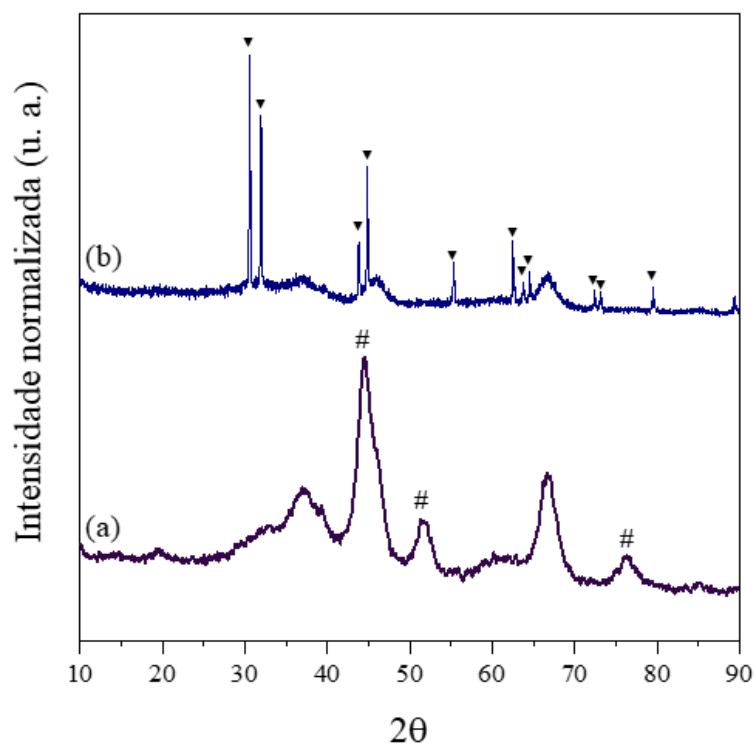


Figura A4 - Deconvolução dos picos de TPD-H₂ para o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃.

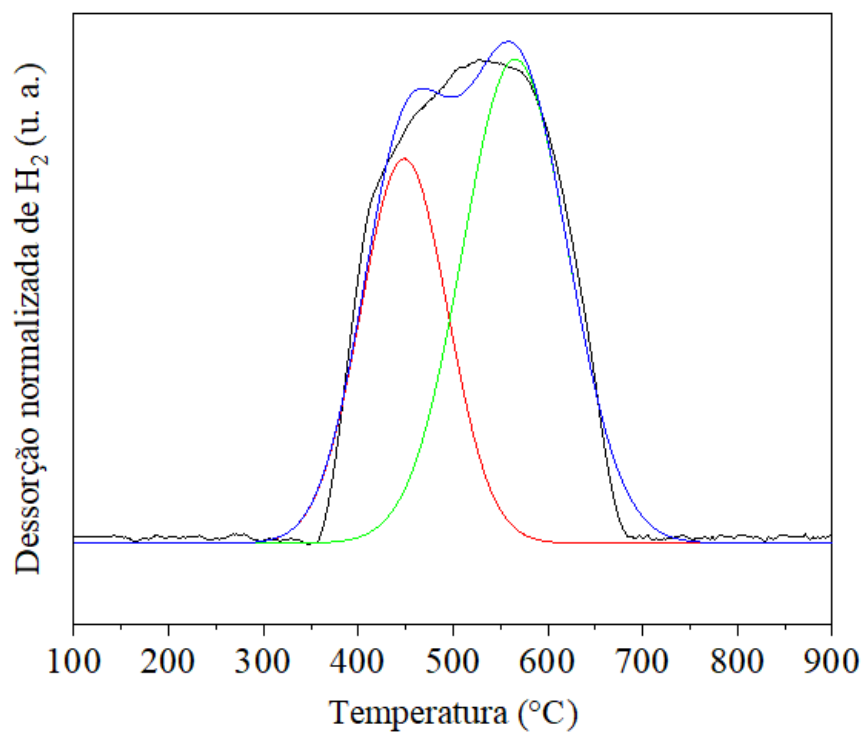


Figura A5 - Deconvolução dos picos de TPD- H_2 para o catalisador $Ni_1Sn/\gamma-Al_2O_3$.

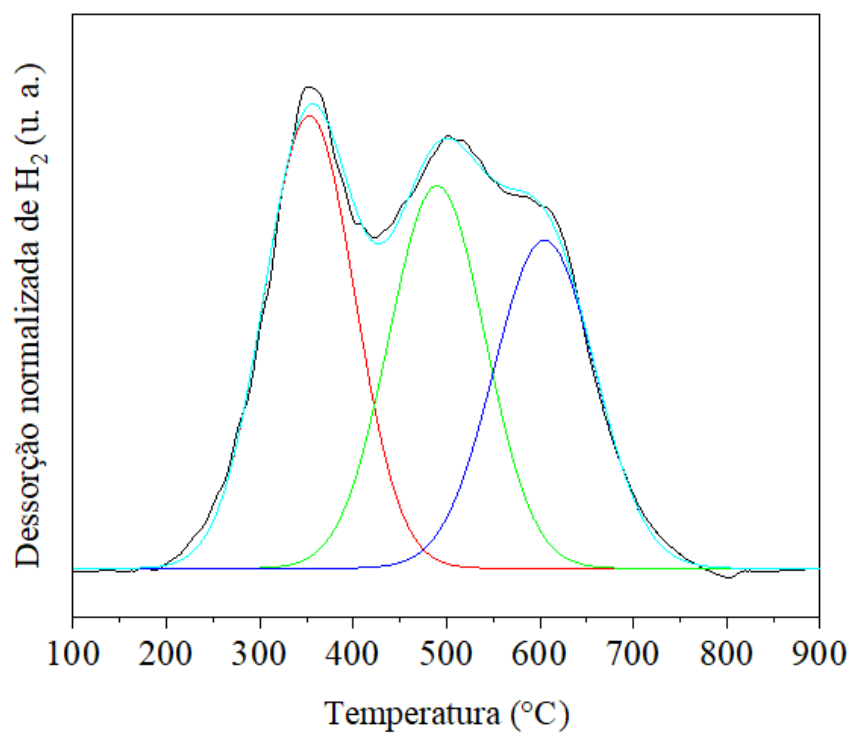


Figura A6 - Deconvolução dos picos de TPD- H_2 para o catalisador $Ni_5Sn/\gamma-Al_2O_3$.

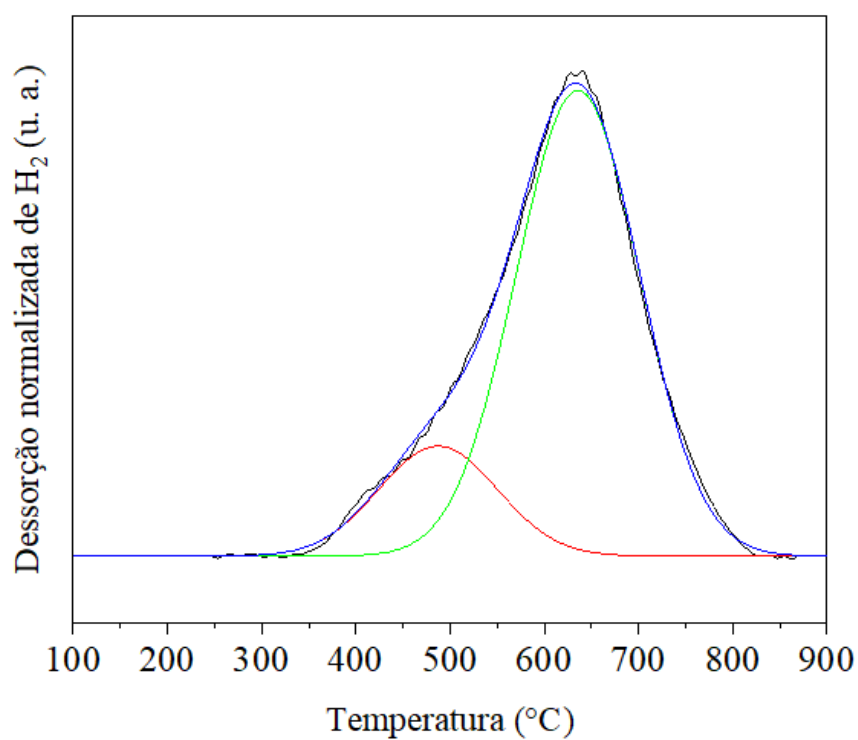


Figura A7 - Deconvolução dos picos de TPD- H_2 para o catalisador $Ni_{10}Sn/\gamma-Al_2O_3$.

