



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química



Produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo
utilizando óxidos mistos a base de lantânio e níquel

Karen Abreu Resende

Uberlândia - MG
2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química



**Produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo
utilizando óxidos mistos a base de lantânio e níquel**

Karen Abreu Resende

Orientadora: Prof^a. Dra. Carla Eponina Hori

Co-orientador: Dr. Fábio Bellot Noronha

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

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

- R433p
2013 Resende, Karen Abreu, 1989-
 Produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo utilizando óxidos mistos a base de lantânio e níquel / Karen Abreu Resende. - 2013.
 181 f. : il.
- Orientadora: Carla Eponina Hori.
 Coorientador: Fábio Bellot Noronha.
 Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
 Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Hidrogênio - Teses. 3. Lantânio - Teses. 4. Níquel - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Noronha, Fábio Bellot. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 26 DE JULHO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a.: Carla Eponina Hori

Orientadora

PPGEQ/UFU



Prof.^a. Dr.^a.: Érika Ohta Watanabe

PPGEQ/UFU



Prof. Dr.: Fábio Bellot Noronha

Co-orientador

INT



Prof.^a. Dr.^a.: Soraia Teixeira Brandão

UFBA

No que diz respeito ao empenho, ao compromisso,
ao esforço, à dedicação, não existe meio termo.
Ou você faz uma coisa bem feita ou
você não faz.

Ayrton Senna

Agradecimentos

Inicialmente eu gostaria de dizer a todos que a ordem dos agradecimentos não representa grau de importância, afinal todos, de sua maneira, foram muito importantes.

Eu gostaria de agradecer a meus pais: Maria Lúcia e Péricles por todo o suporte que eles me deram durante toda a minha vida acadêmica. Afinal de contas, dentre todas as escolhas que eles tiveram na vida, eles optaram por me propiciar essa família maravilhosa que nós somos. Toda a educação que vocês me deram se reflete hoje nessa dissertação de mestrado, que para mim é uma grande conquista. Falando em família também tenho muito a agradecer a minha irmã Milena, primeiramente por todas as jantãs que ela fez enquanto eu estava escrevendo, mas não apenas por isso. Também por ser a minha eterna companheira. Resumidamente obrigada por ser a melhor irmã do mundo, o seu apoio me ajudou muito na realização desse trabalho.

A minha orientadora Carla Eponina Hori faltam palavras para agradecer, pois ela foi uma pessoa muito importante na construção dessa dissertação. Afinal, ela vem acreditando e investindo em mim desde a iniciação científica. Tenho a agradecer não apenas por todas as horas de dedicação, mas também pela amizade, pela confiança, pelos conselhos e por sempre representar um exemplo a ser seguido. Também quero agradecer ao meu co-orientador Fábio Bellot, que apesar da distância sempre se fez muito presente, ajudando com a parte experimental e também com orientações essenciais. As suas “desconfianças” aumentaram a qualidade do trabalho e me fizeram aprender. Gostaria de agradecer também ao Prof. Cícero, por me ajudar com a discussão dos resultados e por todas as reuniões de sexta-feira, ao Cris por ter dado todo o apoio necessário na parte experimental (desculpe Cris pelas milhares de ligações), a Prof. Érika Ohta Watanabe pela contribuição durante a qualificação e defesa e a Prof. Soraia Teixeira Brandão pelas contribuições durante a defesa.

Ao Lucas, meu namorado, também tenho muito a agradecer. Ele sempre foi e ainda é meu porto seguro. Obrigado por sempre acreditar em mim, por me deixar chorar no seu colo, por não me deixar abaixar a cabeça, por me esperar, levar e buscar no laboratório nas horas mais improváveis e por entender e respeitar toda a dedicação que esse trabalho exigiu. Sem dúvida sua presença faz meus dias mais tranquilos e doces.

Também tenho muito a agradecer aos amigos do laboratório, tanto aos do passado como aos do presente. Sandra, Zé, Rondi, Letícia, Jana, Ricardo, Diego, Jéssika, Tamayne, Sarah, Pri vocês fizeram e fazem a vida no laboratório muito mais alegre. São amigos e companheiros que eu sempre posso contar.

Gostaria de agradecer a CAPES pela bolsa de mestrado sempre paga em dia.

E finalmente, tenho muito a agradecer a DEUS, por sempre estar comigo, por me dar luz nos momentos de dificuldade e por ter colocado no meu caminho essas pessoas maravilhosas.

As palavras nunca serão suficientes para agradecer a todos da maneira que vocês merecem. Porém, mesmo assim meu muito OBRIGADA!!

Sumário

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IX
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA EM ENERGIA	5
2.1.1. <i>Gaseificação da Biomassa</i>	7
2.1.2. <i>Pirólise da biomassa</i>	8
2.1.3. <i>Bio-óleo</i>	10
2.2. REFORMA A VAPOR DA FRAÇÃO AQUOSA DO BIO-ÓLEO	14
2.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA E MECANISMO DE REAÇÃO	17
2.4. CATALISADORES	22
2.4.1. <i>Maneiras de evitar a formação de coque: Catalisadores de níquel</i>	24
2.5. PEROVSKITAS	31
2.5.1. <i>Precursores Perovskitas dopadas frente às reações de reforma.</i>	36
2.6. PIROCLORO	42
2.6.1. <i>Precursores Pirocloros frente às reações de reforma</i>	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. ANÁLISE TERMODINÂMICA	49
3.1.2. REFORMA A VAPOR DA FRAÇÃO AQUOSA DO BIO-ÓLEO.	51
3.1.3. ÁCIDO ACÉTICO.	51
3.1.4. VALIDAÇÃO DO PROGRAMA	54
3.1.5. ACETOL.	54
3.1.6. BIO-ÓLEO.....	57
3.2. ETAPA EXPERIMENTAL	60
3.2.1. <i>Reagentes Utilizados</i>	60
3.2.2. <i>Preparação dos Catalisadores</i>	61
3.2.2.1. <i>Perovskitas- Método de precipitação</i>	61
3.2.2.2. <i>Pirocloro-Método Sol-Gel</i>	62
3.2.3. <i>Caracterização dos catalisadores</i>	62
3.2.3.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i>	62
3.2.3.2. <i>Redução à Temperatura Programada (TPR)</i>	63
3.2.3.3. <i>Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)</i>	64
3.2.3.4. <i>Dessorção a Temperatura Programa (TPD) de ácido acético</i>	64
3.2.3.5. <i>Análise termogravimétrica (ATG)</i>	65
3.2.3.6. <i>Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)</i>	65
3.2.4. <i>Testes catalíticos</i>	65
3.2.4.1. <i>Reforma a vapor do ácido acético</i>	65

3.2.4.2.	Reforma oxidativa do ácido acético.....	66
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1.	ANÁLISE TERMODINÂMICA	67
4.1.1.	Ácido acético	67
4.1.2.	Acetol.....	73
4.1.3.	Fração aquosa do Bio-óleo	78
4.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	83
4.2.1.	Difratogramas das amostras frescas.....	83
4.2.2.	Difratogramas das amostras reduzidas e passivadas	87
4.2.3.	Parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito.....	89
4.2.4.	Dispersão do Níquel e Tamanho médio de cristalito	92
4.3.	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) COM HIDROGÊNIO	93
4.4.	DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DO ÁCIDO ACÉTICO (TPD)	97
4.5.	REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR).....	102
4.6.	REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 873K.....	107
4.7.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 873K	115
4.8.	REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K.....	118
4.9.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K	121
4.10.	REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 673K.....	123
4.11.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 673K	126
4.12.	REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO A 873K.....	128
4.13.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) DAS AMOSTRAS USADAS NA REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO A 873K.....	133
4.10.	REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K.	136
4.11.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) DA REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K.	141
4.12.	ANÁLISE DE MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV).....	143
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	148
5.1.	CONCLUSÕES	148
5.2.	SUGESTÕES	151
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
7.	APÊNDICES	163
7.1.	APÊNDICE A.....	163
7.1.1.	Calculos para a preparação das perovskitas.....	163
7.1.2.	Calculos para a preparação dos pirocloros	166
7.2.	APÊNDICE B.....	168
7.3.	APÊNDICE C	169
7.4.	APÊNDICE D.....	170

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1-PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ENERGIA ATRAVÉS DA BIOMASSA	6
FIGURA 2.2-SISTEMA DE PIRÓLISE RÁPIDA INTEGRADO COM A REFORMA DA PARTE SOLÚVEL DO BIO-ÓLEO VISANDO A PRODUÇÃO DE H_2	10
FIGURA 2.3-APLICAÇÕES PARA OS PRODUTOS DA PIRÓLISE.....	11
FIGURA 2.4-REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO SEM CATALISADOR: $S/C=7,5$; $LHSV=8,3h^{-1}$; $P=1ATM$	15
FIGURA 2.5-REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO: EFEITO DA RAZÃO MOLAR VAPOR (S)/ COMBUSTÍVEL (F) NO EQUILÍBRIO PARA O HIDROGÊNIO, METANO, MONÓXIDO DE CARBONO E DIÓXIDO DE CARBONO.....	18
FIGURA 2.6-MECANISMO DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO SOBRE A SUPERFÍCIE DA PLATINA.....	22
FIGURA 2.7- ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MODELO PROPOSTO QUE DESCREVE A ESTABILIDADE DO CATALISADOR Ni/La_2O_3 FRENTE ÀS CONDIÇÕES REACIONAIS ESTUDADAS POR FATSIKOSTAS ET AL. 2002.....	28
FIGURA 2.8-EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL NO TAMANHO DA PARTÍCULA	29
FIGURA 2.9-FORMAÇÃO DE COQUE SOBRE O CATALISADOR Ni/ZrO_2 COM DIFERENTES TEORES DE NÍQUEL.	30
FIGURA 2.10-ESTRUTURA IDEAL DE UMA PEROVSKITA CÚBICA ABO_3	31
FIGURA 2.11-IMAGEM DE TEM DOS CATALISADORES USADOS (A) $LaNiO_3$, (B) $Ni(10\%)/La_2O_3$ E (C) $Ni(23,9\%)/La_2O_3$. OS PAINÉIS INFERIORES MOSTRAM OS HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS DE NÍQUEL NOS CATALISADORES USADOS (D) $LaNiO_3$, (E) $Ni(10)/La_2O_3$ E (F) $Ni(23.9)/La_2O_3$. CONDIÇÃO DAS REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO ETANOL: $EtOH:O_2:H_2O= 1:1,12:2$, $GHSV=3 \times 10^5 h^{-1}$ POR 1,5H.....	34
FIGURA 2.12-PERFIS DE TPR PARA O $LaNiO_3$, La_2NiO_4 E O NiO	35
FIGURA 2.13-SELETIVIDADE PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO TOLUENO. A= SEM CATALISADOR E B= COM $La_{0,6}Ce_{0,4}NiO_3$	39

FIGURA 2.14-QUANTIDADE DE CARBONO FORMADO E TAMANHO DOS CRISTALITOS DE NI EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CE.....	40
FIGURA 2.15-ESTRUTURA GERAL DO PIROCLORO $A_2B_2O_7$	42
FIGURA 2.16-POSSÍVEIS SUBSTITUIÇÕES QUE PODEM SER FEITAS NOS SÍTIOS A E B DA ESTRUTURA PIROCLORO $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$	43
FIGURA 2.17-PERFIS DE TPSR (A) LZ, (B) LPTZ E (C) LRUZ NA FAIXA DE 313 A 1173K A PRESSÃO DE 1 ATM E VELOCIDADE ESPACIAL DE $48,000 \text{ mL H}^{-1} \text{ G}_{\text{CAT}}^{-1}$	48
FIGURA 4.1-FRAÇÃO MOLAR EM BASE SECA FRENTE A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA RAZÃO VAPOR (S)/ÁCIDO ACÉTICO(F) PARA O: (A)- HIDROGÊNIO; (B)- DIÓXIDO DE CARBONO; (C)- METANO; (D)- MONÓXIDO DE CARBONO.	69
FIGURA 4.2-COMPORTAMENTO DOS LOGARITMOS NATURAIS DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	70
FIGURA 4.3-MECANISMO REACIONAL PROPOSTO BASEANDO-SE NOS TRABALHOS DE WANG <i>ET AL.</i> , 2012 E WANG <i>ET AL.</i> , 1996	71
FIGURA 4.4-NÚMERO DE MOLS DO CARBONO SÓLIDO EM BASE SECA FRENTE A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA RAZÃO VAPOR (S)/COMBUSTÍVEL(F).	73
FIGURA 4.5-FRAÇÃO MOLAR EM BASE SECA FRENTE A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ACETOL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA RAZÃO VAPOR (S)/COMBUSTÍVEL(F) PARA O: (A)- HIDROGÊNIO; (B)- DIÓXIDO DE CARBONO; (C)- METANO; (D)- MONÓXIDO DE CARBONO.	75
FIGURA 4.6-NÚMERO DE MOLS DO CARBONO SÓLIDO EM BASE SECA FRENTE A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ACETOL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA RAZÃO VAPOR (S)/COMBUSTÍVEL(F).	77
FIGURA 4.7-FRAÇÃO MOLAR EM BASE SECA FRENTE A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DA FRAÇÃO AQUOSA DO BIO-ÓLEO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA RAZÃO VAPOR (S)/COMBUSTÍVEL(F) PARA O: (A)- HIDROGÊNIO; (B)- DIÓXIDO DE CARBONO; (C)- METANO; (D)- MONÓXIDO DE CARBONO.....	81
FIGURA 4.8-NÚMERO DE MOLS DO CARBONO SÓLIDO EM BASE SECA FRENTE A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DA FRAÇÃO AQUOSA DO BIO-ÓLEO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA RAZÃO VAPOR (S)/COMBUSTÍVEL(F).	82

FIGURA 4.9-DIFRATOGRAMAS DOS PRECURSORES TIPO PEROVSKITA. (A) LaNiO_3 , (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$	83
FIGURA 4.10 - DIFRATOGRAMAS DOS PRECURSORES TIPO PEROVSKITA. (A) LaNiO_3 , (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$	85
FIGURA 4.11-DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES TIPO PIROCLORO: (A) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$, (B) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$	86
FIGURA 4.12-DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES TIPO PEROVSKITA REDUZIDOS E PASSIVADOS: (A) LaNiO_3 , (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$	87
FIGURA 4.13-DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES TIPO PEROVSKITA REDUZIDOS E PASSIVADOS: (A) LaNiO_3 , (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ NA FAIXA DE $2\theta = 28$ À 32	88
FIGURA 4.14-DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES TIPO PIROCLORO REDUZIDOS E PASSIVADOS: (A) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ E (B) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$	89
FIGURA 4.15-REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA HEXAGONAL ROMBOÉDRICA DA CÉLULA UNITÁRIA DO LaNiO_3	90
FIGURA 4.16-REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CÚBICA DA UNIDADE CELULAR DO $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	91
FIGURA 4.17-PERFIS DE TPR DOS PRECURSORES TIPO PEROVSKITAS CALCINADOS A 1173 K: (A) LaNiO_3 , (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$	94
FIGURA 4.18- PERFIS DE TPR DOS PRECURSORES TIPO PIROCLORO CALCINADOS A 1273 K: $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ (A), $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ (B).	96
FIGURA 4.19-TPD DO CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DA REDUÇÃO DA ESTRUTURA TIPO PEROVSKITA LaNiO_3 . ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO À TEMPERATURA AMBIENTE, $P=1$ ATM E TAXA DE AQUECIMENTO DE 10K. MIN^{-1}	98
FIGURA 4.20-TPD DO CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DA REDUÇÃO DA ESTRUTURA TIPO PEROVSKITA $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$. ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO À TEMPERATURA AMBIENTE, $P=1$ ATM E TAXA DE AQUECIMENTO DE 10K. MIN^{-1}	99
FIGURA 4.21-TPD DO CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DA REDUÇÃO DA ESTRUTURA TIPO PEROVSKITA $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$. ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO À TEMPERATURA AMBIENTE, $P=1$ ATM E TAXA DE AQUECIMENTO DE 10K. MIN^{-1}	99

- FIGURA 4.22-TPD DO CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DA REDUÇÃO DA ESTRUTURA TIPO PIROCLORO $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ ($x=0,5$). ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO À TEMPERATURA AMBIENTE, $P=1$ ATM E TAXA DE AQUECIMENTO DE 10K. MIN^{-1} 101
- FIGURA 4.23-TPD DO CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DA REDUÇÃO DA ESTRUTURA PIROCLORO $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ ($x=1$) . ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO À TEMPERATURA AMBIENTE, $P=1$ ATM E TAXA DE AQUECIMENTO DE 10K. MIN^{-1} 101
- FIGURA 4.24-TPSR DO CATALISADOR OBTIDO DA ESTRUTURA PEROVSKITA LaNiO_3 , COM ALIMENTAÇÃO DE 5% ÁCIDO ACÉTICO /15% H_2O /ARGÔNIO; $100\text{ cm}^3.\text{MIN}^{-1}$; $P=1$ ATM ; $B=10\text{K. MIN}^{-1}$ 102
- FIGURA 4.25-TPSR DO CATALISADOR OBTIDO DA ESTRUTURA PEROVSKITA $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$, COM ALIMENTAÇÃO DE 5% ÁCIDO ACÉTICO /15% H_2O /ARGÔNIO; $100\text{ cm}^3.\text{MIN}^{-1}$; $P=1$ ATM ; $B=10\text{K. MIN}^{-1}$ 103
- FIGURA 4.26-TPSR DO CATALISADOR OBTIDO DA ESTRUTURA PEROVSKITA $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$, COM ALIMENTAÇÃO DE 5% ÁCIDO ACÉTICO /15% H_2O /ARGÔNIO; $100\text{ cm}^3.\text{MIN}^{-1}$; $P=1$ ATM ; $B=10\text{K. MIN}^{-1}$ 104
- FIGURA 4.27-TPSR DO CATALISADOR TIPO PIROCLORO $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ COM ALIMENTAÇÃO DE 5% HAC /15% H_2O /ARGÔNIO; $100\text{ cm}^3.\text{MIN}^{-1}$; RAZÃO MOLAR=3 ; $P=1$ ATM ; $B=10\text{K. MIN}^{-1}$ 106
- FIGURA 4.28-TPSR DO CATALISADOR TIPO PIROCLORO $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ COM ALIMENTAÇÃO DE 5% HAC /15% H_2O /ARGÔNIO; $100\text{ cm}^3.\text{MIN}^{-1}$; $P=1$ ATM ; $B=10\text{K. MIN}^{-1}$ 107
- FIGURA 4.29-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA AS 3 AMOSTRAS OBTIDAS DAS ESTRUTURAS LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$. 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO (SiC), FLUXO TOTAL DE $400\text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=873\text{K}$ 109
- FIGURA 4.30-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DA PEROVSKITA LaNiO_3 . 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE $400\text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=873\text{K}$ 110
- FIGURA 4.31-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DA PEROVSKITA DOPADA COM PRASEODÍMIO ($\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$). 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE $400\text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=873\text{K}$ 110

- FIGURA 4.32-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DA PEROVSKITA DOPADA COM SAMÁRIO ($\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$). 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=873\text{K}$ 111
- FIGURA 4.33-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA AS 2 AMOSTRAS OBTIDAS DAS $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ E $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$. CONDIÇÕES: 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO (SiC), FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=873\text{K}$ 113
- FIGURA 4.34-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DO PIROCLORO $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$. 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=873\text{K}$ 114
- FIGURA 4.35-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DO PIROCLORO $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$. 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=873\text{K}$ 115
- FIGURA 4.36-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CATALISADORES ESTUDADOS APÓS A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 873K (A) LaNiO_3 , (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ 116
- FIGURA 4.37-CURVA DA DERIVADA DA VARIAÇÃO DE MASSA PARA A ANÁLISE DE ATG DOS CATALISADORES USADOS DURANTE A ANÁLISE DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 873K . (A) LaNiO_3 (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ 118
- FIGURA 4.38-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDAS DA ESTRUTURA LaNiO_3 . 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO (SiC), FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=1073\text{K}$ 119
- FIGURA 4.39-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DA PEROVSKITA LaNiO_3 . 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=1073\text{K}$ 120
- FIGURA 4.40-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA APÓS A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K PARA A PEROVSKITA LaNiO_3 122

- FIGURA 4.41-CURVA DA DERIVADA DA VARIAÇÃO DE MASSA PARA A ANÁLISE DE ATG DO CATALISADOR (LaNiO_3) USADO DURANTE A ANÁLISE DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K..... 122
- FIGURA 4.42-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS DA ESTRUTURA LaNiO_3 E LaPrNiO_3 . 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO (SiC), FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=673\text{K}$ 124
- FIGURA 4.43-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DA PEROVSKITA LaNiO_3 . 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=673\text{K}$ 125
- FIGURA 4.44-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DA PEROVSKITA DOPADA COM PR (LaPrNiO_3). 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{HÉLIO} = 37\%/13\%/50\%$ E $T=673\text{K}$ 125
- FIGURA 4.45-ANÁLISE TERMOTERMAL APÓS A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 673K PARA AS PEROVSKITAS: (A) LaNiO_3 E (B) LaPrNiO_3 126
- FIGURA 4.46-CURVA DA DERIVADA DA VARIAÇÃO DE MASSA PARA A ANÁLISE DE ATG DOS PRECURSORES: (A) LaNiO_3 E (B) LaPrNiO_3 USADOS DURANTE A ANÁLISE DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 673K. 127
- FIGURA 4.47-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO SEM CATALISADOR COM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, TEMPERATURA DE 873K, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 129
- FIGURA 4.48-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO ÁCIDO ACÉTICO PARA OS PRECURSORES TIPO PEROVSKITA: $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ E LaNiO_3 A 873K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 130
- FIGURA 4.49-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO PARA O PRECURSOR PEROVSKITA: LaNiO_3 A 873K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 131

- FIGURA 4.50-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO PARA O PRECURSOR PEROVSKITA: $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ A 873K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 131
- FIGURA 4.51-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO PARA O PRECURSOR PEROVSKITA: $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ A 873K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 132
- FIGURA 4.52-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS APÓS A REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO (873K). PRECURSORES: (A) LaNiO_3 , (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ 134
- FIGURA 4.53-CURVA DA DERIVADA DA VARIAÇÃO DE MASSA PARA A ANÁLISE DE ATG DOS CATALISADORES USADOS DURANTE A ANÁLISE DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO. (A) LaNiO_3 (B) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E (C) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ 135
- FIGURA 4.54-FOTO DO REATOR APÓS 24 DE REAÇÃO UTILIZANDO O PRECURSOR BÁSICO A 873K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 136
- FIGURA 4.55-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO EM BRANCO COM 130MG DE QUARTZO, TEMPERATURA DE 1073K, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 137
- FIGURA 4.56-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO PARA OS PRECURSORES PEROVSKITA: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ E $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ A 1073K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 138
- FIGURA 4.57-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO PARA O PRECURSOR PEROVSKITA LaNiO_3 A 1073K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 139
- FIGURA 4.58-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO PARA O PRECURSOR PEROVSKITA $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ A 1073K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE $205 \text{ cm}^3/\text{MIN}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ÁCIDO ACÉTICO} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ÁCIDO ACÉTICO}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ 140

ACÉTICO = 1,3, O_2 /ÁCIDO ACÉTICO= 0,18, H_2O /ÁCIDO ACÉTICO/ O_2 = 13%/11%/2%.	139
FIGURA 4.59-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO PARA O PRECURSOR PEROVSKITA $La_{0,90}Sm_{0,10}NiO_3$ A 1073K, 10MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 130MG DE QUARTZO, FLUXO TOTAL DE 205 cm^3/min , H_2O /ÁCIDO ACÉTICO = 1,3, O_2 /ÁCIDO ACÉTICO= 0,18, H_2O /ÁCIDO ACÉTICO/ O_2 = 13%/11%/2%.	140
FIGURA 4.60-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CATALISADORES ESTUDADOS APÓS A REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO (1073K): (A) $LaNiO_3$ E (B) $La_{0,90}Pr_{0,10}NiO_3$	141
FIGURA 4.61-CURVA DA DERIVADA DA VARIAÇÃO DE MASSA PARA A ANÁLISE DE ATG DOS CATALISADOR ($LaPrNiO_3$) USADO DURANTE A ANÁLISE DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K .	142
FIGURA 4.62-MEV DO PRECURSOR $LaNiO_3$ CALCINADO SEM SER UTILIZADO EM NENHUMA REAÇÃO.....	143
FIGURA 4.63-MEV DO PRECURSOR $LaNiO_3$ UTILIZADO NA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO A 873K.....	144
FIGURA 4.64-MEV DO PRECURSOR $LaNiO_3$ UTILIZADO NA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K.....	145
FIGURA 4.65-MEV DO PRECURSOR PIROCLORO $La_2Zr_{2-x}Ni_xO_7$ (x=0,5) APÓS CALCINAÇÃO.....	146
FIGURA 4.66-MEV DO PRECURSOR PIROCLORO $La_2Zr_{2-x}Ni_xO_7$ (x=1) APÓS CALCINAÇÃO.	147
FIGURA 7.1-CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA O $LaNiO_3$. 20MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO (SiC), FLUXO TOTAL DE 400 cm^3/min , H_2O /ÁCIDO ACÉTICO = 3, H_2O /ÁCIDO ACÉTICO/HÉLIO = 37%/13%/50% E T=873K.	170
FIGURA 7.2-SELETIVIDADE DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO PARA A AMOSTRA OBTIDA DA PEROVSKITA $LaNiO_3$. 20MG DE CATALISADOR DILUÍDO EM 150MG DE CARBETO DE SILÍCIO, FLUXO TOTAL DE 400 cm^3/min , H_2O /ÁCIDO ACÉTICO = 3, H_2O /ÁCIDO ACÉTICO/HÉLIO = 37%/13%/50% E T=873K.	171

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1-CONJUNTO DE REAÇÕES QUE OCORREM DURANTE A GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA (TANKSALE <i>ET AL.</i> , 2010).	8
TABELA 2.2-COMPARAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES DO BIO-ÓLEO COM O ÓLEO COMBUSTÍVEL (QI <i>ET AL.</i> , 2007).	12
TABELA 2.3-COMPOSIÇÃO TÍPICA DA FRAÇÃO AQUOSA DOS TRÊS DIFERENTES TIPOS DE BIO-ÓLEO (SIPILÃ <i>ET AL.</i> , 1997)	13
TABELA 2.4-REAÇÕES ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DE DIFERENTES COMPOSTOS (HU E LU, 2009).	16
TABELA 2.5. RENDIMENTO PARA O HIDROGÊNIO, CO, CO ₂ E CH ₄ NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ACETOL, NO EQUILÍBRIO DA REAÇÃO DE PIRÓLISE E VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE (RAMOS <i>ET AL.</i> , 2007).	19
TABELA 2.6. CATALISADORES DE NÍQUEL ENCONTRADOS NA LITERATURA ESTUDADOS NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO.	24
TABELA 2.7-PORCENTAGEM DE CARBONO DEPOSITADO SOBRE O CATALISADOR DURANTE A REAÇÃO, BASEANDO-SE NA QUANTIDADE DE CARBONO TOTAL ALIMENTADA AO REATOR DURANTE AS CONDIÇÕES UTILIZADAS NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR: 773 E 973 K, RELAÇÃO MOLAR H ₂ O/ ÁCIDO ACÉTICO =3 (BASAGIANNIS E VERYKIOS, 2006).	27
TABELA 2.8-TAMANHO DE PARTÍCULA DE La ₂ Zr ₂ O ₇ E Nd ₂ Zr ₂ O ₇ CALCINADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS (RAO <i>ET AL.</i> , 2002).	44
TABELA 2.9-SELETIVIDADE DOS PRODUTOS E BALANÇO DE CARBONO CARBONO PARA 0,5%Rh/γ-Al ₂ O ₃ E OS PIROCLOROS APÓS 5H DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO N-TETRADECANO A O/C=1,2, 0,23 MPA, 900°C E 50.000 SCC G CATALISADOR ⁻¹ H ⁻¹ (HAYNES <i>ET AL.</i> , 2008).	45
TABELA 2.10-RESULTADO DAS ANÁLISES FÍSICAS DOS CATALISADORES COM ESTRUTURA PIROCLORO (GAUR <i>ET AL.</i> 2011).	47
TABELA 4.1-COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE FRAÇÃO MOLAR EM BASE SECA OBTIDOS ATRAVÉS DO PROGRAMA ESCRITO NO MAPLE 15 E OS APRESENTADOS POR VAGIA E LEMONIDOU (2007), PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E A RAZÃO VAPOR (S)/ÁCIDO ACÉTICO(F) DE 6.	68

TABELA 4.2-PRINCIPAIS PICOS E SEUS RESPECTIVOS PLANOS DE REFLEXÃO DOS RAIOS X PARA AS PEROVSKITAS CALCINADAS.	85
TABELA 4.3-PARÂMETROS DE REDE E VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA.....	89
TABELA 4.4-EFEITO DO TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO PARA AS PEROVSKITA E PARA OS PIROCLOROS.....	91
TABELA 4.5-TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO DE Ni ⁰ E DA DISPERSÃO DOS DIFERENTES CATALISADORES.....	93
TABELA 4.6-CONSUMO DE H ₂ DAS PEROVSKITAS DURANTE O TPR	95
TABELA 4.7-CONSUMO DE H ₂ DOS PIROCLOROS DURANTE O TPR.....	97
TABELA 4.8-CONVERSÕES E SELETIVIDADES OBTIDAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO EM DIFERENTES TEMPERATURAS SEM A PRESENÇA DE CATALISADOR. FLUXO TOTAL DE 400 cm ³ /MIN, H ₂ O/ÁCIDO ACÉTICO = 3, H ₂ O/ÁCIDO ACÉTICO/HÉLIO = 37%/13%/50%.....	108
TABELA 4.9-COMPARAÇÃO PARA A SELETIVIDADE DO COQUE ENTRE A PEROVSKITA NÃO SUBSTITUÍDA E OS DOIS PIROCLOROS. SELETIVIDADE CALCULADA PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO.	114
TABELA 4.10-QUANTIDADE DE CARBONO DEPOSITADO SOBRE A SUPERFÍCIE DO CATALISADOR DURANTE 24H DE REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 873K EM MG C./GCAT.H.	117
TABELA 4.11-TAXA DE CARBONO DEPOSITADO SOBRE A SUPERFÍCIE DO CATALISADOR DURANTE 24H DE REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 1073K EM MG C./GCAT.H.....	123
TABELA 4.12-COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES OBTIDAS DURANTE A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO NAS TRÊS TEMPERATURAS TESTADAS UTILIZANDO O LaNiO ₃	124
TABELA 4.13-QUANTIDADE DE CARBONO DEPOSITADO SOBRE A SUPERFÍCIE DOS CATALISADORES DURANTE 24H DE REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A 673K EM MG C./GCAT.H.	128
TABELA 4.14-COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE FRAÇÃO MOLAR EM BASE SECA DA FASE GASOSA OBTIDOS DURANTE A REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO E OS OBTIDOS PELA ANÁLISE TERMODINÂMICA DESSA REAÇÃO NAS MESMAS CONDIÇÕES REACIONAIS.	133

TABELA 4.15- TAXA DE ACÚMULO DE CARBONO SÓLIDO SOBRE A SUPERFÍCIE DO CATALISADOR DURANTE 24H DE REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO (873K) EM MG C./GCAT.H.....	135
--	-----

TABELA 7.1- COMPARAÇÃO ENTRE AS FRAÇÕES MOLARES EM BASE SECA COLETADAS ATRAVÉS DO PROGRAMA ESCRITO NO MAPLE 15 E AS APRESENTADAS POR VAGIA E LEMONIDOU (2007). PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E A RAZÃO VAPOR (S)/ COMBUSTÍVEL (F) DE 6.	168
---	-----

RESUMO

A condensação dos gases oriundos da pirólise da biomassa gera um composto líquido chamado bio-óleo, que pode ser dividido em duas frações: uma aquosa e uma não aquosa. A fração aquosa não possui um alto valor agregado, sendo normalmente descartada. Porém, essa mistura apresenta uma imensa quantidade de compostos orgânicos, o que faz com que ela seja uma fonte renovável em potencial de hidrogênio. Devido à diversidade de compostos orgânicos encontrados nessa fração aquosa, é comum a utilização de compostos modelos nos estudos envolvendo o tema. Entre os compostos modelos estudados, o mais frequente é o ácido acético, pois, geralmente, ele é um dos que se encontra em maior quantidade na mistura. Dos processos reacionais de reforma aplicados para a produção do hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo, a reforma a vapor é o mais citado na literatura, mas a reforma oxidativa também é utilizada. Sendo assim, o objetivo dessa dissertação foi estudar a produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo. Inicialmente estudou-se o comportamento termodinâmico da reação de reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo, com o objetivo de determinar a melhor temperatura e pressão para realizar essa reação. Nesse estudo foram utilizados dois compostos modelo para representar essa mistura: ácido acético e acetol. Além disso, a análise também foi feita usando dados reais de um bio-óleo. As frações molares em base seca no equilíbrio foram estimadas utilizando a metodologia Lagrangeana. Esses dados foram obtidos em diferentes temperaturas (400-1300K) e para diversas razões de vapor(S)/combustível(F)(S/F=1-9). Observou-se que a melhor faixa de temperatura para realizar a reação de reforma a vapor desses compostos é acima de 850K e com uma relação S/F elevada. Após estudar o comportamento termodinâmico dessa reação foram feitos testes experimentais utilizando o ácido acético como composto modelo. Catalisadores a base de níquel são tradicionalmente estudados frente as reações de reforma. Uma alternativa de conciliar os elevados teores de Ni empregados nas reações de reforma com os valores desejáveis de dispersão é a utilização de precursores do tipo perovskita (LaNiO_3) ou pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Nesse trabalho foram testados os seguintes catalisadores: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$, $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ frente a reação de reforma a vapor do ácido acético. Durante a reação todos os catalisadores apresentaram a formação dos mesmos produtos: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, porém com valores de seletividades um pouco diferentes. Os três precursores perovskitas foram os que apresentaram a melhor seletividade para o hidrogênio e a presença do Pr e Sm afetou pouco o desempenho catalítico. Devido aos grandes acúmulos de coque observados durante a reação de reforma a vapor foram feitos testes de reforma com adição de uma pequena quantidade de O_2 . A presença desse oxidante melhorou a atividade dos catalisadores sem diminuir a quantidade de hidrogênio produzido pelo sistema reacional. Além disso, ajudou a diminuir os depósitos de coque. Os pirocloros apresentaram altos graus de desativação e baixa seletividade para o hidrogênio nas duas reações estudadas.

Palavras Chave: Análise termodinâmica, Fração-aquosa, Perovskita, Reforma.

ABSTRACT

The condensation of gases from the pyrolysis of biomass leads to a liquid compound called bio-oil. This oil can be divided into two fractions: one aqueous and another non-aqueous. The aqueous fraction does not have a high market value and it is usually discarded. But, this mixture has an immense amount of organic compounds, which causes it to be a potential renewable source of hydrogen. Due to the diversity of organic compounds founds in this aqueous fraction, model compounds have usually been used in the studies about this subject. Among the compounds used to represent the aqueous fraction of bio-oil, the acetic acid is the most popular. The reaction most cited in the literature for the production hydrogen from the aqueous fraction of bio-oil is steam reforming. Therefore, the objective of this dissertation is to investigate the production of hydrogen form the aqueous fraction of bio-oil. Initially the thermodynamic behavior of the reaction of steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil was analyzed, in order to determine the best operating conditions. In this study two model compounds were used to represent this mixture: acetic acid and acetol. The aqueous fraction of a very specific type of bio-oil also was studied. The mole fractions on a dry basis were calculated at equilibrium using the Lagrangian approach. The data were obtained at different temperatures (400-1300K) and for various steam (S)/fuel(F) ($S/F = 1-9$) ratios. It was observed that the best operating condition to conduct a steam reforming reaction of these compounds is at high temperatures (above 850K) and a high S/F. After studying the thermodynamic behavior of this process, experimental tests were performed using acetic acid as a model compound. Nickel-based catalysts are traditionally studied for reforming reactions. An alternative to combine the high Ni content employed in catalysts for reforming reactions with desirable values of dispersion is to use perovskite-type precursors (LaNiO_3) or pyrochlore ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). In this work the following catalysts were tested: LaNiO_3 , $\text{La}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{NiO}_3$, $\text{La}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ni}_{1.0}\text{O}_7$ in the reaction of steam reforming of acetic acid. During the reaction the catalysts showed the formation of the same products: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, but with different values of selectivities. The three perovskite-type oxides presented the best selectivity for hydrogen, and the presence of Pr and Sm affected the catalytic performance just slightly. Due to the large accumulations of coke observed during the reaction of steam reforming, a small amount of O_2 was added to the misture. The presence of this oxidant improved catalytic activity without reducing the amount of hydrogen produced. Furthermore, it helped to reduce the deposits of coke. The pyrochlore showed high degrees of deactivation and low selectivity for hydrogen in the two reactions studied.

Keywords: Thermodynamic analysis, Aqueous Fraction, Perovskite, Reform.

1. INTRODUÇÃO

Devido a uma possível escassez dos combustíveis fósseis e dos problemas ambientais ligados à sua utilização, existe um forte interesse no desenvolvimento de fontes renováveis de energia. O hidrogênio é um vetor energético que desperta grande interesse, já que a queima do mesmo libera grandes quantidade de calor, sem contribuir com a liberação de gases tóxicos na atmosfera. A utilização desse gás para obtenção de energia diminuiria os problemas ambientais como, por exemplo, o efeito estufa. Atualmente, o H₂ utilizado comercialmente é destinado à produção de amônia e aos processos de refino de petróleo, sendo proveniente da reação de reforma de hidrocarbonetos, que são oriundos de fontes não renováveis (VAGIA e LEMONIDOU, 2008a).

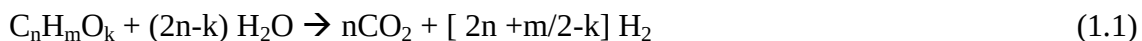
Existem diferentes maneiras de obter hidrogênio a partir de fontes renováveis, entre elas, a utilização da biomassa (BIMBELA *et al.* 2007). Os dois principais processos termoquímicos para o aproveitamento energético da biomassa são a gaseificação e a pirólise (VAGIA e LEMONIDOU, 2008a). A gaseificação consiste na reação da biomassa com ar, oxigênio ou até mesmo vapor d'água a temperaturas elevadas, o que resulta na formação de gases, sendo um deles o H₂ (HUBER *et al.*, 2006). Já a pirólise é a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio ou vapor d'água (IWASA *et al.*, 2010). Durante o processo de pirólise da biomassa ocorre principalmente a formação de um líquido de coloração escura de bio-óleo.

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos como alcoóis, ácidos, açúcares, aldeídos, cetonas, água e alguns derivados da lignina (WU e LIU, 2010). Ele possui uma densidade energética cinco vezes maior do que a biomassa, além de poder ser transportado e armazenado mais facilmente. Desta forma, existem diferentes linhas de pesquisas que estudam a utilização desse líquido como vetor energético como, por exemplo, a aplicação do bio-óleo como diesel (WU e LIU, 2010).

Esse óleo pode ser dividido em duas partes mediante a adição de água (GARCIA *et al.*, 2000). A fração não solúvel em água é rica em compostos derivados da lignina, que podem ser utilizados como substituto natural dos compostos fenólicos ou convertidos em gasolina. Já a fração aquosa é formada de compostos como ácido acético, acetol, butanol, entre outros e pode ser utilizada para a produção de hidrogênio, aumentando o valor agregado do bio-óleo (MEDRANO *et al.*, 2011).

Estudos recentes (DAVIDIAN *et al.*, 2008, MEDRANO *et al.*, 2011, BIMBELA *et al.* 2007) comprovam a viabilidade de aplicar a fração aquosa do bio-óleo aos processos de reforma, visando a produção de hidrogênio. Porém, devido à grande complexidade da composição da fração aquosa do bio-óleo, várias pesquisas utilizam compostos modelos (MEDRANO *et al.*, 2009) como, por exemplo, o ácido acético (MEDRANO *et al.*, 2009), butanol (BIMBELA *et al.*, 2009), etanol, fenol e outros. A escolha dessas moléculas modelos é baseada no fato de que estão presentes na composição da fração aquosa de diferentes bio-óleos (OASMAA e MEIER, 2005).

A reforma a vapor de compostos orgânicos é o tipo de processo mais estudado para realizar a produção de H₂ (BIMBELA *et al.*, 2009). Essa reação está sendo apresentada pela Equação 1:



A desvantagem da aplicação da reforma a vapor para produzir hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo é a grande quantidade de coque gerada durante esse processo. Esses depósitos de carbono podem se acumular sobre a superfície do catalisador, o que leva a sua desativação e diminui a seletividade para o hidrogênio. Diferentes estratégias têm sido utilizadas visando inibir ou diminuir a formação de coque durante esse processo como, por exemplo, a utilização de suportes com propriedades redox, altas temperaturas, a adição de dopantes ao catalisador, a adição de oxigênio a carga.

A alternativa mais indicada para definir as condições reacionais dos processos de reforma, visando diminuir a formação de o coque, é conhecer o comportamento termodinâmico dessas reações. Vagia e Lemonidou (2007) realizaram um estudo termodinâmico da reação de reforma a vapor dos seguintes componentes modelo da fração aquosa do bio-óleo: ácido acético, etileno glicol e acetona. Eles afirmaram que a realização da reação a temperaturas altas (acima de 800K), todos os componentes podem ser convertidos com rendimento de H₂ de aproximadamente 85%. Além disso, os autores mostraram que quantidades maiores de vapor contribuem para diminuir a quantidade de carbono.

Diversos tipos de catalisadores podem ser utilizados na reação de reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo. Contudo, os catalisadores a base de níquel são os mais empregados, já que eles são ativos, apresentam uma alta seletividade para o

hidrogênio e são economicamente viáveis (LUCRÉDIO *et al.*, 2007). Sabe-se que o teor de níquel presente nos catalisadores utilizados frente as reações de reforma interfere no desempenho dos mesmos, já que maiores atividades são observadas quando estão presentes altas quantidades de Ni. É comum encontrar na literatura trabalhos que estudam o efeito desta variável sobre as reações de reforma (LI *et al.*, 2012). Nota-se que todos os teores propostos são acima de 10% de níquel.

Devido às grandes quantidades de Ni que são utilizadas, as partículas ficam muito próximas umas das outras e isso diminui a dispersão do metal na superfície do catalisador. Essa diminuição na dispersão gera um aumento no nível de sinterização do metal durante o processo de redução, levando a uma maior formação de coque durante a reação (YANG *et al.*, 2010).

Uma maneira de conciliar os elevados teores de Ni com os valores desejados de dispersão é através de um método de obtenção de catalisador conhecido como cristalização da fase sólida (PEREÑÍGUEZ *et al.*, 2010). Nesse sistema, o níquel é extraído de uma estrutura sólida bem definida, após esta passar por um tratamento em atmosfera redutora (PEREÑÍGUEZ *et al.*, 2010). Alguns exemplos dessas estruturas seriam as perovskitas e os pirocloros.

As perovskitas possuem uma fórmula estrutural ABO_3 , onde o cátion A representa os metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras (Ex: La, Ba, Ca e Sr) e o cátion B metais de transição (Ex: Ni, Co, Fe e Cu) (PECCHI *et al.*, 2008). Já os pirocloros possuem uma estrutura derivada da fluorita, com a seguinte fórmula geral: $A_2B_2O_7$, onde o A e B são cátions metálicos que podem ser trivalentes e tetravalentes ou divalentes e pentavalentes, respectivamente.

Os óxidos tipo perovskitas e pirocloros possuem uma estrutura capaz de apresentar um grande número de defeitos. Além disso, também apresentam propriedades ligadas ao estado sólido que são fáceis de controlar e modificar mediante substituição dos cátions A e B. Segundo Urasaki *et al.* (2005), durante as reações de reforma, as perovskitas apresentam uma alta mobilidade de oxigênio, o que contribui para promover a limpeza do carbono que se acumula sobre a superfície do catalisador. O desempenho catalítico dos pirocloros foi estudado por Gaur *et al.* (2011) frente a reação de reforma seca do metano. Contudo não existe na literatura estudos que avaliam o desempenho catalítico de catalisadores derivados de estruturas do tipo pirocloro na reação de reforma da fração aquosa do bio-óleo.

Uma maneira adicional de evitar a deposição de coque sobre a superfície do catalisador é a adição de dopantes como o cério, praseodímio ou samário a estrutura do catalisador. O grupo de catálise de Uberlândia possui diversos trabalhos sobre a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma do metano e etanol que utilizam o cério como elemento dopante (LIMA *et al.*, 2012). Esse metal do grupo das terras raras apresenta uma alta mobilidade de oxigênio contribuindo para o mecanismo de redução do carbono.

Visando melhorar a tecnologia de obtenção do hidrogênio a partir da biomassa, essa dissertação teve como objetivo estudar a produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo através dos processos de reforma utilizando catalisadores a base níquel. Esse objetivo geral pode ser dividido em dois específicos: (I) Realizar uma análise termodinâmica da reação de reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo, pois ainda são poucos os trabalhos encontrados na literatura envolvendo o tema, (II) Testar catalisadores derivados das estruturas perovskita (ABO_3) e pirocloro ($A_2B_2O_7$) dopados, determinando a atividade, seletividade e atividade dos mesmos frente às reações de reforma do ácido acético.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tecnologias de conversão da biomassa em energia

A dependência energética que a população mundial apresenta em relação aos combustíveis fósseis vem gerando problemas de ordem ambiental e política. Alguns exemplos seriam: o efeito estufa, a chuva ácida e uma possível crise energética decorrente da falta do petróleo. Diante dessa situação, diversas pesquisas destinam-se a buscar novas fontes energéticas que sejam renováveis, a fim de se obter um desenvolvimento sustentável.

Das diferentes alternativas para a geração de energia propostas pela comunidade científica, uma de grande importância é o hidrogênio. Algumas das vantagens ligadas à utilização do hidrogênio como vetor energético é o fato de que, quando comparado com outros combustíveis, ele apresenta a maior quantidade de energia por unidade de massa, de aproximadamente 120 MJ kg^{-1} . A gasolina, por exemplo, possui 44 MJ kg^{-1} (CHATTANATHAN *et al.*, 2012). Além disso, quando queimado, esse gás libera apenas calor e vapor d'água, o que pode diminuir as emissões de gases tóxicos na atmosfera. Diante de todas estas vantagens, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE¹) lançou em 2003 um programa energético que visa o estabelecimento da economia do hidrogênio até 2040 (HUBER *et al.*, 2006). Para que esta meta seja atingida, será necessário o desenvolvimento de diferentes tecnologias para a utilização do hidrogênio como vetor energético de maneira abrangente, principalmente em relação à produção, transporte e armazenamento. Nessa dissertação, o foco será na produção desse gás a partir de matérias-primas renováveis, como a biomassa.

Como se sabe, existem várias tecnologias que podem ser utilizadas para produzir hidrogênio. Elas podem ser classificadas em três categorias: com liberação de CO_2 , livre da liberação de CO_2 e neutra. Atualmente a maior parte da produção de hidrogênio ocorre através das reações de reforma do gás natural. Entretanto, para um desenvolvimento sustentável, será necessária a utilização de fontes renováveis como a biomassa ou a eletrólise da água, que reduzem a emissão de NO_x e CO_x na atmosfera, considerando que o CO_2 é consumido pela fotossíntese (TANKSALE *et al.*, 2010).

¹ Do inglês *Department of Energy*.

Além do alto potencial energético, a biomassa é um dos recursos renováveis mais disponíveis na natureza. Huber *et al.* (2006) mostram a necessidade de desenvolver tecnologias que permitam viabilizar economicamente o refino desses compostos. Esses processos são diferentes daqueles que utilizam o petróleo como matéria prima, já que a biomassa possui uma menor estabilidade térmica e uma maior quantidade de compostos hidrofílicos. A Figura 2.1 apresenta os diferentes processos de conversão de biomassa em energia.

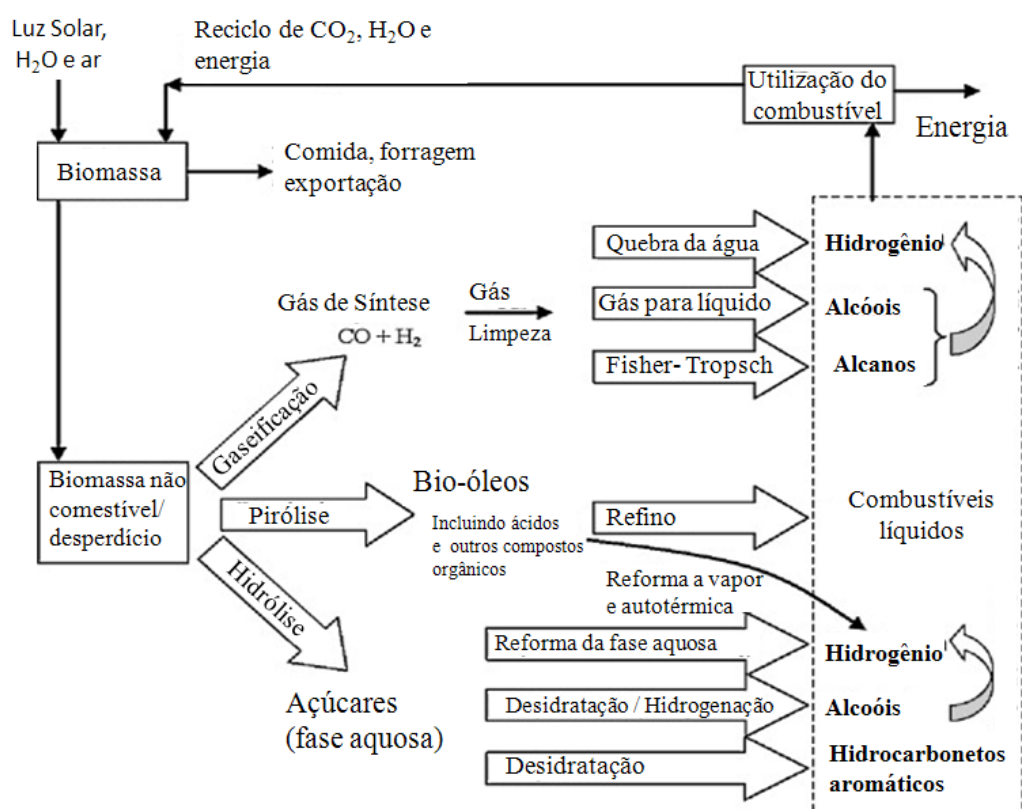


Figura 2.1-Processo de produção de energia através da biomassa

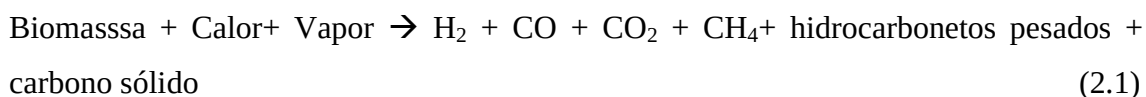
Fonte: TANKSALE et al. (2010)

O sistema apresentado pela Figura 2.1 inicia-se com a alimentação de luz, CO₂ e ar.. A biomassa pode ser destinada para o consumo de forma geral ou para gerar precursores energéticos. Existem diferentes maneiras de converter a biomassa em compostos que apresentem um maior valor econômico como, por exemplo, o processo de pirólise (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000) ou a gaseificação (DEMIRBAS, 2002).

A seguir será comentado um pouco mais sobre os processos termoquímicos: gaseificação e pirólise.

2.1.1. Gaseificação da Biomassa

A gaseificação é realizada a altas temperaturas (acima de 973 K) e na presença de oxigênio (vapor de água, oxigênio puro, etc) levando principalmente a formação de produtos gasosos. A equação 2.1 representa o sistema reacional de gaseificação da biomassa. Os gases obtidos apresentam baixo calor específico e podem ser utilizados diretamente como combustíveis de turbinas e motores Ni *et al.* (2006). Diferentes tipos de biomassa podem ser gaseificados, como por exemplo, resíduos agrícolas, produtos de florestas, madeiras, etc.



A gaseificação acoplada com a reação de deslocamento da água (2.2) é a rota mais utilizada para a produção de hidrogênio através da biomassa (NATH e DAS, 2003). Segundo Nath e Das (2003) após a formação do CO através da reação 2.1 ele é convertido juntamente com a água em H₂, por meio da reação 2.2.



Tanksale *et al.* (2010) relatam que durante a gaseificação da biomassa ocorrem diversos tipos de reações. Esse conjunto reacional é apresentado na Tabela 2.1.

A distribuição dos produtos obtidos durante a gaseificação depende do agente oxidante alimentado ao sistema. A formação do gás de síntese (CO₂, CO, H₂) é favorecida quando se utiliza oxigênio puro. Porém, quando o sistema é alimentado com ar sintético, ocorre a formação de outros gases além dos já citados, como por exemplo, o CH₄ (TANKSALE *et al.*, 2010).

Um dos maiores problemas ligados à gaseificação da biomassa é a formação de produtos indesejados, sendo o alcatrão o mais reportado (DEVI *et al.*, 2003). O alcatrão consiste de uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis, incluindo

compostos aromáticos, entre outros. Esse produto causa problemas de condensação e depósito em equipamentos, como turbinas e motores que utilizam os gases produzidos na gaseificação da biomassa (DEVI *et al.*, 2003).

Tabela 2.1-Conjunto de reações que ocorrem durante a gaseificação da biomassa (TANKSALE *et al.*, 2010).

Pirólise	$C_xH_yO_z \rightarrow (1-x)CO + (y/2)H_2 + C$
	$C_xH_yO_z \rightarrow (1-x)CO + ((y-4)/2)H_2 + CH_4$
Oxidação Parcial	$C_xH_yO_z + (1/2)O_2 \rightarrow (1-x)CO + (y/2)H_2$
	$C_xH_yO_z + O_2 \rightarrow (1-x)CO + CO_2 + (y/2)H_2$
	$C_xH_yO_z + 2O_2 \rightarrow (x/2)CO + (x/2)CO_2 + (y/2)H_2$
Reforma Vapor	$C_xH_yO_z + H_2O \rightarrow xCO + yH_2$
	$C_xH_yO_z + nH_2O \rightarrow aCO + (x-a)CO_2 + yH_2$
	$C_xH_yO_z + (2x-z)H_2O \rightarrow xCO_2 + (2n+(y/2)-z)H_2$
Metanação	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

2.1.2. Pirólise da biomassa

A pirólise é um processo comercial que vem sendo utilizado em todo o mundo por muitos anos. Ele visa a produção de carvão vegetal, solventes e outros produtos químicos, como metanol e ácido acético. No Brasil, a pirólise da biomassa é de grande importância para a indústria do ferro (MAGGI e DELMON, 1993). A pirólise é um processo de decomposição térmica da biomassa, no qual os produtos mais comumente formados são: gases orgânicos, alcatrão, líquidos condensáveis e carvão. Essa operação é realizada em uma faixa de temperatura entre 573 e 1173 K e na ausência de oxigênio (MCKENDRY, 2002b). O valor de conversão obtido durante o processo pirolítico pode chegar a 80%, incluindo a água, e baseando-se na massa inicial de biomassa alimentada ao sistema (CZERNIK *et al.*, 2007).

A pirólise pode ser classificada de duas maneiras diferentes: lenta e rápida. A pirólise tradicional é conhecida como lenta, pois a elevação da temperatura é feita com baixas taxas de aquecimento. Nesse caso, o principal produto formado é o carvão vegetal (TANKSALE *et al.*, 2010).

A pirólise rápida é realizada a temperaturas mais altas, com taxas de aquecimento maiores e um pequeno tempo de residência (NI *et al.*, 2006). Nesse processo é obtido principalmente um líquido chamado bio-óleo (TANKSALE *et al.*, 2010). Saxena *et al.* (2008) afirmam que durante esse processo, parâmetros operacionais como tamanho das partículas, temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, relação vapor/biomassa e o tipo de catalisador afetam fortemente as propriedades e os tipos de compostos obtidos.

Segundo Ni *et al.* (2006) os produtos obtidos na fase gasosa incluem o H_2 , CH_4 , CO e CO_2 , além de outros gases orgânicos. Os produtos líquidos consistem do alcatrão e do bio-óleo, sendo esse último um líquido de cor marrom, viscoso, constituído por diferentes compostos oxigenados. No estado sólido, obtêm-se o carbono sólido com baixos teores de impurezas.

Bridgwater e Peacocke (2000) e Tanksale *et al.* (2010) mostram que o sistema de pirólise rápida visando a produção de hidrogênio consiste em um conjunto de operações integradas em série, que são apresentadas na Figura 2.2.

Na Figura 2.2 nota-se que, inicialmente, a biomassa passa por um processo de secagem e peneiramento, sendo então alimentada a um reator de leito fluidizado, para que ocorra a pirólise rápida, que gera carvão, vapores orgânicos e outros gases. Os produtos obtidos no reator pirolítico passam por um ciclone, com a finalidade de separar os sólidos dos gases. O ciclone é inserido no processo para que, depois de separada, a fase sólida seja queimada a fim de gerar calor para alimentar o secador, de forma a economizar gastos com energia. Enquanto isso, os gases são condensados no condensador, formando o bio-óleo. O bio-óleo formado é dividido em duas frações: uma fração aquosa e outra não aquosa. A fração aquosa segue para o reformador visando à produção de hidrogênio ou gás de síntese.

Segundo Czernik *et al.* (2007), o maior benefício da utilização do bio-óleo como vetor energético é a facilidade de seu transporte, o que tornaria possível a implantação das plantas de pirólise e de reforma afastadas dos locais de geração da biomassa. Poderia ser utilizado como matéria prima os rejeitos agrícolas, para diminuir os custos ligados à produção do hidrogênio, viabilizando a obtenção desse gás.

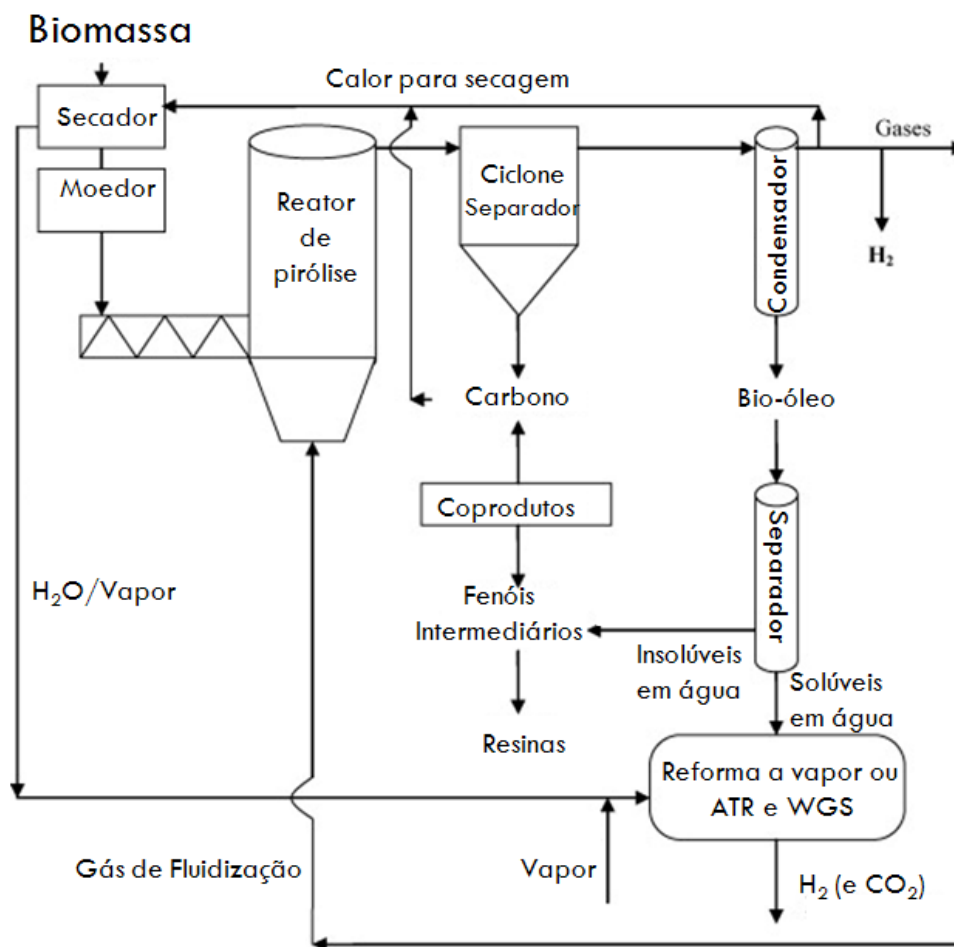


Figura 2.2-Sistema de pirólise rápida integrado com a reforma da parte solúvel do bio-óleo visando a produção de H₂.

Fonte: TANKSALE *et al.* (2010)

2.1.3. Bio-óleo

Como já foi mencionado, o líquido obtido através da condensação dos gases gerados na pirólise rápida da biomassa é conhecido com bio-óleo. As características desse produto estão intimamente ligadas ao tipo de matéria prima utilizada e as condições empregadas na sua obtenção. Mohan *et al.* (2006) afirmam que a massa molecular do bio-óleo é dependente da velocidade de aquecimento em que a pirólise ocorre, do tempo de residência dos reagentes, do tamanho das partículas e do tipo de biomassa utilizada.

O bio-óleo é uma mistura complexa de água com diferentes tipos de compostos orgânicos como ácidos carboxílicos, acetonas, aldeídos, açúcares, alcoóis, fenóis e

compostos mais complexos como a lignina e carboidratos de cadeias maiores (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2007). Os principais elementos presentes em qualquer tipo de bio-óleo são o carbono (C), hidrogênio (H) e o oxigênio (O) e a forma molecular geral dele é: $C_nH_mO_k \cdot xH_2O$.

Existem muitos trabalhos que avaliam a composição de diferentes tipos de bio-óleo. Oasmaa e Meier (2005) estudaram quatro diferentes bio-óleo, todos provenientes da pirólise de diversos tipos de madeiras. De forma geral, os bio-óleos obtidos são essencialmente uma mistura de ácidos carboxílicos (principalmente ácido acético e ácido fórmico), aldeídos, açúcares, ésteres, acetonas, fenóis, alcoóis e uma fração significativa da lignina e seus derivados.

Bridgwater (2006) afirma que o bio-óleo pode ser utilizado como substituto do óleo diesel em diferentes locais. Isso inclui aquecedores, fornos, motores a combustão e turbinas para a geração de energia elétrica. Além disso, é possível obter produtos de maior valor agregado através do bio-óleo como, por exemplo, aromas de alimento, agroquímicos, fertilizantes, resinas, etc. A Figura 2.3 mostra as possíveis utilidades do bio-óleo.

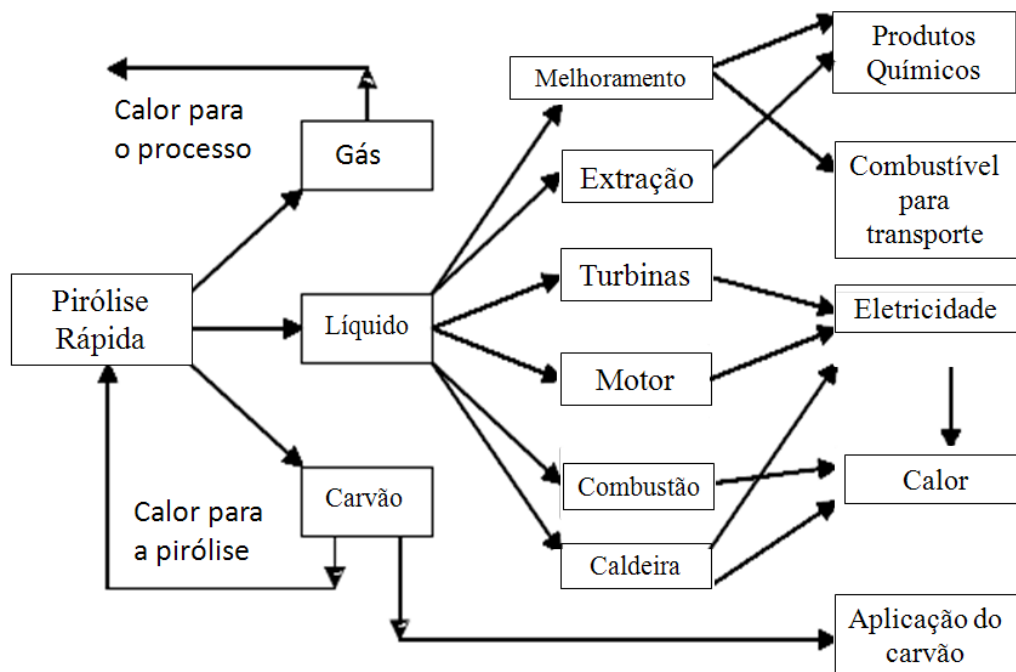


Figura 2.3-Aplicações para os produtos da pirólise

Fonte: BRIDGWATER (2006)

A Tabela 2.2, apresentada por Qi *et al.* (2007), contém uma comparação entre as propriedades físicas de um bio-óleo genérico com um óleo proveniente do petróleo. Trane *et al.* (2012) também apresentam uma tabela muito semelhante em seu trabalho. Para estes autores a diferença mais importante observada entre esses dois compostos está ligada à proporção entre os elementos químicos. A quantidade de oxigênio e de enxofre existentes no bio-óleo é maior do que a do óleo derivado do diesel. Esse alto teor de oxigênio é responsável pelo baixo poder calorífico observado no bio-óleo. Além disso, a presença do oxigênio também causa problemas de polimerização quando o bio-óleo é armazenado por um longo período de tempo. A acidez do bio-óleo é outro problema discutido por Trane *et al.* (2012). Os autores afirmam que essa característica causa problemas de corrosão nos equipamentos e na tubulação, encarecendo o processo. O pH do bio-óleo está compreendido normalmente entre 2 e 4, o que é consequência da grande quantidade de ácido acético e ácido fórmico encontrado nessa mistura (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Tabela 2.2- Comparação de algumas propriedades do bio-óleo com o óleo combustível (Qi *et al.*, 2007)

	Bio-óleo	Óleo Combustível
Teor de Umidade [pp%]	15-30	0,1
pH	2,5	-
Peso específico	1,2	0,94
Composição Elementar		
C [pp%]	54-58	85
H [pp%]	5,5-7	11
O [pp%]	35 - 40	1,0
N [pp%]	0 – 0,2	0,3
Cinzas	0 – 0,2	0,1
HHV(MJ/kg)	16-19	40
Viscosidade (50°C cP)	40-100	180
Sólidos [pp%]	0,2-1	1
Resíduo da Destilação [pp%]	Acima de 50	1

Como já foi dito, ao adicionar água ao bio-óleo, este pode ser separado em duas frações. Uma das frações é não aquosa e contém produtos derivados da lignina e a outra é aquosa sendo composta por ácidos, acetonas, aldeídos e etc. A fração não aquosa apresenta características parecidas com as do petróleo, o que dá a ela um alto valor agregado. Luo *et al.* (2004) apresentaram uma análise que avalia os principais compostos orgânicos presentes na fração não aquosa de um determinado bio-óleo produzido a partir do *P.Indicus* (tipo de árvore). Eles observaram quantidades significativas de furfural, diferentes fenóis, benzeno, etc.

Sipilã *et al.* (1997) caracterizaram a fração aquosa de três tipos de bio-óleo diferentes obtidos através do processo de pirólise rápida. A matéria prima do primeiro era uma mistura de diferentes tipos de madeira, já para o segundo, foi utilizado um tipo específico de pinheiro e o último era à base de palha do trigo. A Tabela 2.3, reproduzida do trabalho de Sipilã *et al.* (1997) mostra a composição mássica da fração aquosa dos bio-óleos estudados por esses autores. Eles observaram que essa fração é constituída em sua maioria por água (11-23,2%). Além disso, todas as amostras apresentaram pH ácido, pois a composição mássica de ácido nas respectivas frações aquosas está entre 6-11%, sendo o ácido acético presente em maior quantidade.

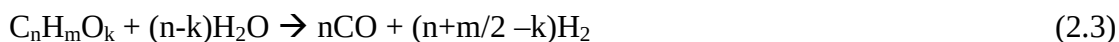
Tabela 2.3- Composição típica da fração aquosa dos três diferentes tipos de bio-óleo (SIPILÃ *et al.*, 1997)

Componentes	Óleo Ensyn (madeira)	Óleo de Pinheiro	Óleo de palha
Água	23,2	11,1	19,9
pH do óleo	2,8	2,6	3,7
Metanol	0,4	1,5	4,0
Ácidos	6,2	7,3	10,8
Fórmico	1,10	2,47	1,85
Acético	4,59	3,45	7,45
Propanoico	0,24	0,26	0,50
Isobutírico	0,03	0,04	0,07
Ácido glicólico	0,11	0,78	0,58
Butanoico	0,09	0,06	0,11
Lático	0,03	0,09	0,09
Outros	0,05	0,16	0,19

A fração aquosa não possui um valor econômico tão considerável, o que faz com que, em muitos dos casos, ela seja descartada. Porém, existem autores que defendem a reforma catalítica da mesma visando à produção de hidrogênio, pois isso seria uma forma de aumentar o valor agregado do bio-óleo (MEDRANO *et al.*, 2011). Para Yan *et al.*, (2010) essa é uma estratégia rentável e livre de problemas de alimentação, pois a fração aquosa do bio-óleo é composta por 80% em massa de água, o que poderia suprir a demanda por água da reação de reforma.

2.2. Reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo

Dentre as possíveis reações que podem ser utilizadas na reforma da fração aquosa do bio-óleo visando à produção de hidrogênio, a mais reportada na literatura é a reforma a vapor (TRANE *et al.*, 2012). A forma geral dessa reação é dada pela Equação 2.3.



Existem muitos trabalhos na literatura que relatam a reforma a vapor da fração aquosa de diferentes tipos de bio-óleos (YAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 1998; GARCIA *et al.*, 2000). Entretanto, devido à diversidade de produtos encontrados nessa fração, é comum a utilização de compostos modelo, o que a compreensão do mecanismo da reação e a modelagem computacional. O ácido acético é o composto orgânico mais abundante na fração aquosa de diversos tipos de bio-óleo (HU e LU, 2007) e, conseqüentemente, é usualmente reportado como representante dessa fração. Porém, outras moléculas modelo são também cogitadas como, por exemplo, acetol, etileno glicol, acetona, etc.

Galdámez *et al.* (2005) mostraram que a temperatura e a quantidade de água alimentada ao sistema têm uma influência significativa na seletividade da reação não catalisada de reforma a vapor do ácido acético. À medida que o sistema é aquecido ocorre um aumento nos produtos gasosos como H_2 e CO_2 e uma diminuição na fração dos compostos C_2 . O mesmo é observado quando se alimenta maiores quantidades de água.

Na Figura 2.4 (HU e LU, 2010) são apresentadas a conversão do ácido acético e a distribuição dos produtos obtidos durante a reação de reforma a vapor sem catalisador em função da temperatura do reator. As condições reacionais utilizadas durante essa reação foram: relação molar vapor/carbono=7,5; LHSV=8,3h⁻¹; Pressão =1atm. A Equação 2.4 apresenta a reação de reforma a vapor do ácido acético.



Avaliando a Figura 2.4, os autores Hu e Lu (2010) observaram que na ausência de qualquer tipo de catalisador a reação de reforma a vapor do ácido acético começa a produzir hidrogênio à aproximadamente 573K, sendo que nessa temperatura a conversão do ácido está por volta de 20%.

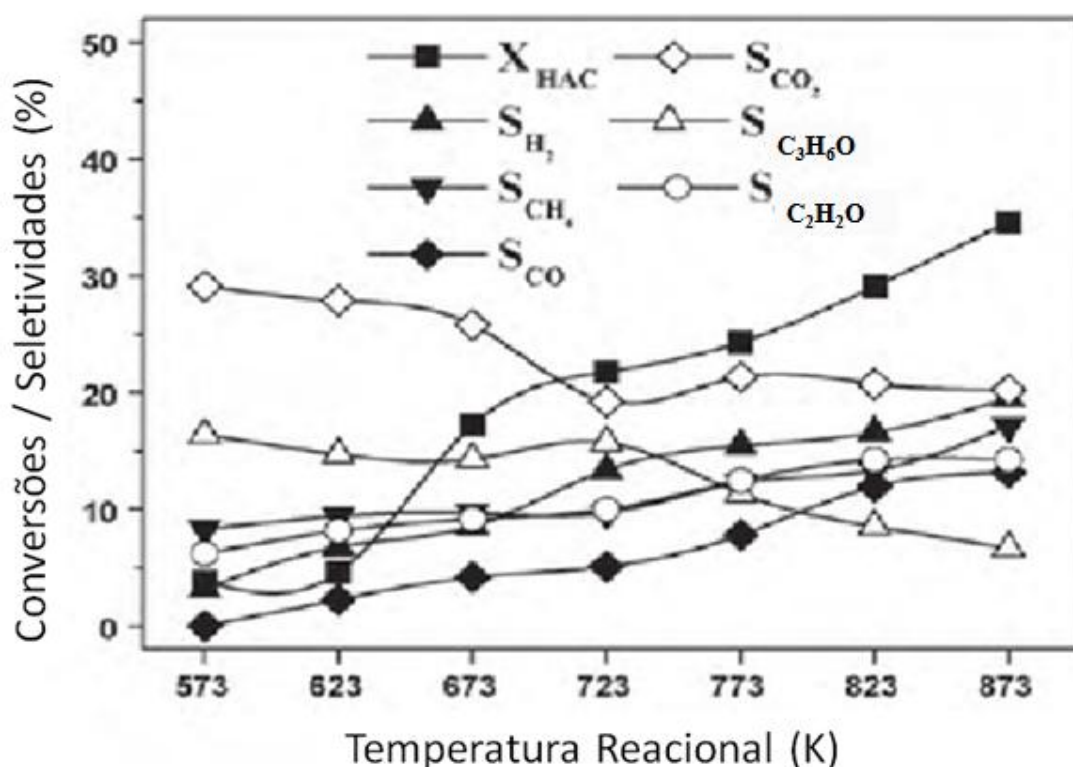


Figura 2.4-Reação de reforma a vapor do ácido acético sem catalisador: S/C=7,5; LHSV=8,3h⁻¹; P=1atm
Fonte: HU e LU (2010).

Através da Figura 2.4 nota-se, também, que as reações de decomposição primárias do ácido acético em óxidos de carbono e metano prevalecem em toda a faixa

de temperatura estudada e que o hidrogênio provavelmente é produzido a partir das reações de decomposição e de reforma. De forma geral, observa-se que a seletividade e a produção de hidrogênio para essa reação aumentam à medida que o sistema é aquecido. Na região de baixa temperatura, quantidades consideráveis de acetona e etanona foram produzidas.

Hu e Lu (2009) apresentam na Tabela 2.4 as principais reações envolvidas no processo de reforma a vapor de diferentes compostos.

Tabela 2.4-Reações envolvidas no processo de reforma a vapor de diferentes compostos (HU e LU, 2009).

Reações envolvidas no processo de reforma a vapor	ΔH°_{298} (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	131,4
$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	86,2
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$	246,3
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{H}_2 + 4\text{CO}_2$	320,1
$\text{C}_8\text{H}_{10} + 16\text{H}_2\text{O} \rightarrow 21\text{H}_2 + 8\text{CO}_2$	738,4
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$	364,4
Quebra dos reagentes e conversão interna em produtos gasosos	
$\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k \rightarrow \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z + \text{gás (CO, CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2, \dots)$	-
$\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k \rightarrow \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z + \text{H}_2\text{O}$	-
$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	41,1
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-41,1
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,2
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165,1
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206,1
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	165,1
Reações para eliminação de coque	
$\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k \rightarrow \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z + \text{coque}$	-
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	-74,9
$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,3
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-90,1
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131,3
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	172,4

Em seguida, serão discutidos alguns dos fatores relevantes ligados à reação de reforma a vapor dos compostos modelo da fração aquosa do bio-óleo.

2.3. Análise termodinâmica e Mecanismo de Reação

Diante da possibilidade de realizar a reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo visando a produção de hidrogênio é interessante ressaltar a importância da análise termodinâmica. Através dessa análise é possível prever as melhores condições operacionais para obter maiores concentrações de hidrogênio e para minimizar a formação de carbono que pode levar à desativação do catalisador.

Os dados termodinâmicos apresentados por Wang *et al.* (1997) foram obtidos utilizando o software Aspen Plus. Os autores estudaram o comportamento do bio-óleo e de sua fração aquosa frente à reação de reforma a vapor. As moléculas modelo escolhidas por esses autores foram o siringol, o furfural e o ácido acético. Apesar dos poucos resultados apresentados, eles mostraram que a reação de deslocamento da água apresentada pela Equação 2.2 tem um papel importante no rendimento de hidrogênio observado, assim como as reações de reforma dos compostos presentes no bio-óleo e a relação vapor / combustível utilizada.

Vagia e Lemonidou (2007) estudaram a termodinâmica da reação de reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo, sendo utilizadas como moléculas modelo o ácido acético, a acetona e o etileno glicol. Nesse trabalho foram avaliados o comportamento das frações molares de hidrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido acético e carbono sólido, em base seca, para uma larga faixa de temperatura (400 a 1300 K) e em diversas relações vapor / combustível (1 a 9). Os cálculos foram realizados utilizando o software Aspen Plus 11.1. Além dos produtos já citados, os autores também avaliaram a possível formação de etano, eteno, acetileno e outros compostos oxigenados, porém suas frações molares foram desprezíveis. De forma geral, os perfis das frações molares em base seca observados por esses autores foram muito parecidos para os três compostos estudados. Na Figura 2.5 estão sendo apresentados o comportamento das frações molares em base seca obtidas por Vagia e Lemonidou (2007) para o ácido acético.

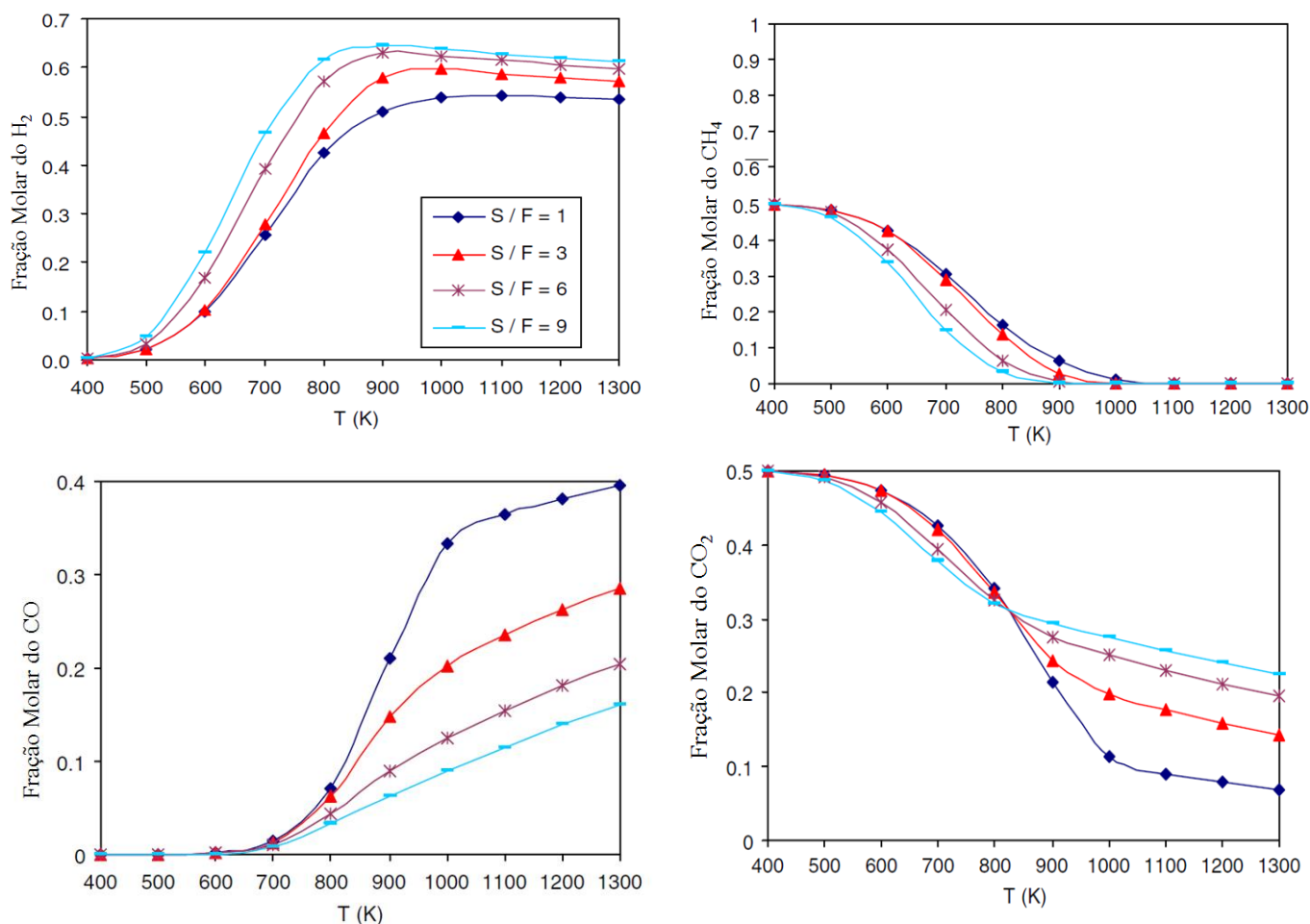


Figura 2.5-Reforma a vapor do ácido acético: efeito da razão molar vapor (S)/combustível (F) no equilíbrio para o hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono

Fonte: VAGIA e LEMONIDOU (2007)

Os dados termodinâmicos apresentados na Figura 2.5 evidenciam que o aumento de temperatura e da relação vapor / combustível favorecem a formação do hidrogênio. Além disso, no trabalho apresentado por Vagia e Lemonidou (2007), eles mostraram que é termodinamicamente possível realizar essa reação sem a deposição de carbono. Para que isso ocorra é importante utilizar condições adequadas como, por exemplo, a relação vapor / combustível igual a seis e necessário que o processo seja realizado em temperaturas acima de 600K. Já para uma relação vapor combustível maior que nove não foi observada a formação de carbono em nenhuma temperatura.

Xie *et al.* (2011) também avaliaram o equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor de três compostos modelos da fração aquosa do bio-óleo visando a produção de

hidrogênio. Os compostos modelos escolhidos por eles foram o metanol, o ácido acético e o etileno glicol. Foram avaliados os efeitos da temperatura (340-660 K) e da pressão (pressão sistema/pressão da água = 0,1 – 2,0) sobre a seletividade do hidrogênio e do metano, da formação de coque e da conversão. Mesmo após uma análise da reação em estado líquido esses autores observaram que a melhor seletividade do hidrogênio (15-25%) ocorreu para a temperatura de 660 K e para a menor pressão

O acetol também é um composto representativo da fração aquosa do bio-óleo. Vários trabalhos encontrados na literatura (BIMBELA *et al.*, 2012; MEDRANO *et al.*, 2009, RAMOS *et al.*, 2007) avaliaram experimentalmente a reação de reforma a vapor do acetol. Porém, poucos trabalhos apresentam uma análise termodinâmica desse processo. Ramos *et al.* (2007) mostraram alguns dados termodinâmicos da reação de reforma a vapor do acetol. Entretanto, os autores investigaram apenas o efeito da relação molar vapor/carbono igual a 4,6 no rendimento dos produtos, comparando com os valores obtidos experimentalmente. A Tabela 2.5 é uma compilação do trabalho de Ramos *et al.* (2007) e apresenta os diferentes valores de rendimentos obtidos pelos autores.

Tabela 2.5. Rendimento para o hidrogênio, CO, CO₂ e CH₄ no equilíbrio termodinâmico da reação de reforma a vapor do acetol, no equilíbrio da reação de pirólise e valores obtidos experimentalmente (RAMOS *et al.*, 2007).

Rendimento (g/gacetol)				
Temp. (°C)		Equilíbrio da reforma a vapor	Pirólise	Experimental
450	H ₂	0,122	0,005	0,031
500		0,154	0,011	0,052
550		0,170	0,020	0,066
600		0,172	0,025	0,069
650		0,171	0,027	0,065
450	CO	0,044	0,448	0,283
500		0,095	0,550	0,439
550		0,155	0,664	0,544
600		0,207	0,732	0,528
650		0,254	0,752	0,609
450	CO ₂	1,363	0,240	0,032

500		1,479	0,158	0,096
550		1,496	0,069	0,099
600		1,448	0,017	0,090
650		1,381	0,003	0,112
450	CH ₄	0,128	0,305	0,050
500		0,056	0,277	0,070
550		0,016	0,244	0,107
600		0,004	0,224	0,115
650		0,001	0,218	0,127
450	Gás total	1,657	1	0,410
500		1,784	1	0,675
550		1,837	1	0,850
600		1,831	1	0,849
650		1,807	1	0,956

Observando os trabalhos discutidos que envolvem a análise termodinâmica da reação de reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo, nota-se que não existem muitos que apresentem uma análise termodinâmica do bio-óleo completo ou de sua fração aquosa. O mais comum são os artigos que reportam a utilização de moléculas modelo para realizar essa avaliação.

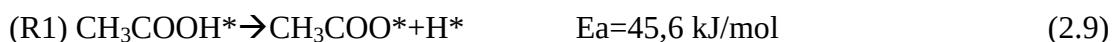
A termodinâmica não identifica o mecanismo de reação, mas apenas o máximo ou mínimo valor que cada variável poderá alcançar. Os mecanismos de reação podem ser obtidos por simulação molecular através de diversas técnicas tais como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) (WANG *et al.*, 2012) ou experimentalmente, a partir de análises *in situ* de DRIFTS ou a partir de técnicas de programação de temperatura como TPD ou TPSR (WANG *et al.*, 1996).

Wang *et al.*, (1996) estudaram a reforma a vapor do ácido acético sobre a superfície de catalisadores comerciais de níquel e propuseram o seguinte mecanismo de reação (Equações 2.5-2.8)



Esse mecanismo permite explicar a formação de coque sobre a superfície do catalisador. Inicialmente, o ácido acético se adsorve sobre a superfície do catalisador formando a espécie acetato, processo que está sendo apresentado pela reação 2.5 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO}_2)^{\text{ads}} + \text{H}^{\text{ads}}$). Esse intermediário sofre quebras levando à formação de metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido.

Wang *et al.*, (2012) propuseram uma rota reacional para a reforma a vapor do ácido acético sobre catalisadores de cobalto utilizando cálculos teóricos (DFT). Eles afirmam que a decomposição inicial do ácido acético na superfície do catalisador de cobalto pode ser dividida em duas etapas, a primeira formando espécies acetato e a segunda formando espécies acetil. O mecanismo preferencial da reação prevê o caminho com menor gasto energético. Visando a determinação do caminho com esse menor gasto, os autores alegam que a sequência reacional de quebra do ácido acético ocorre, principalmente, através da formação do acetato. Esse mecanismo está sendo apresentado pelas Equações 2.9-2.12.



Uma vez formada a espécie acetato (CH_3COO^*), essa pode ser facilmente convertida a espécie acetil (CH_3CO^*) que então se decompõe em moléculas menores. A Equação 2.13 é uma alternativa proposta por WANG *et al.*, 2012 a reação R2. Contudo, devido a maior energia de ativação dessa reação, ela ocorre em menor escala.



O segundo caminho reacional proposto por Wang *et al.*, (2012) é através da Equação 2.14, que sugere a formação do intermediário acetil, sem que ocorra a formação do acetato. Após a formação do acetil, a reação seguiria pela reação R3. Como já foi mencionado, nota-se que esse caminho requer um gasto energético maior do que o primeiro, o que o torna inviável.



É possível encontrar outros mecanismos reacionais para a reação de reforma a vapor do ácido acético envolvendo metais nobres. Takanabe *et al.* (2006) propõem um caminho de quebra para esse ácido utilizando o catalisador Pt/ZrO₂. Inicialmente, eles afirmam que a molécula de ácido acético interage com a platina formando a espécie acetil ou acetato, como já foi proposto por alguns autores citados anteriormente nessa dissertação. Logo em seguida, Takanabe *et al.* (2006) mostram que esses intermediários são decompostos em CO₂, CO e CH₃, de modo que esse grupo metil pode se dessorver após hidrogenação formando CH₄. A Figura 2.6 foi adaptada desses autores e esclarece melhor suas propostas. Nessa Figura, mostra-se também a forma como a água auxilia na limpeza da superfície do catalisador retirando o carbono depositado.

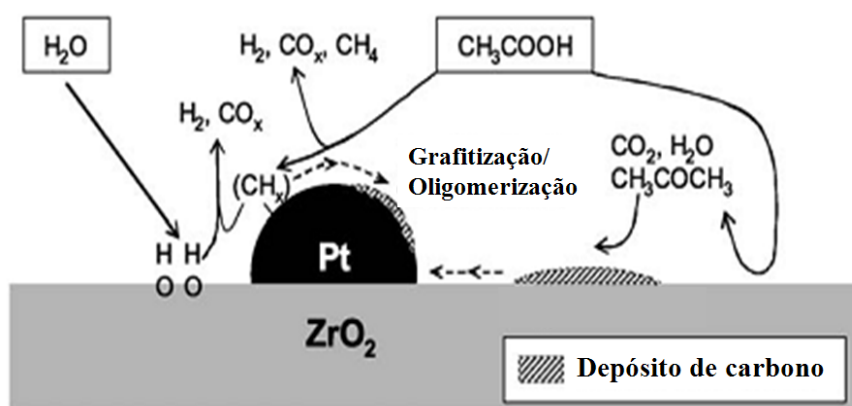


Figura 2.6-Mecanismo da reação de reforma a vapor do ácido acético sobre a superfície da platina.

Fonte: TAKANABE *et al.* (2006)

2.4. Catalisadores

Hu e Lu (2010) investigaram a atividade, seletividade e a estabilidade de diferentes metais de transição frente à reação de reforma a vapor do ácido acético, composto modelo da fração aquosa do bio-óleo: Os metais foram estudados por eles foram: Ni, Co, Fe e Cu. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida da Al₂O₃ com 20% dos respectivos metais. Dentre todos os metais estudados, o Ni e o Co foram os que apresentaram a maior atividade catalítica nas condições

operacionais em que as reações realizadas (relação molar vapor/carbono = 7,5; $T=573-873\text{K}$, $LHSV = 8,3\text{ h}^{-1}$, pressão = 1 atm). Para os autores, a diferença entre os metais pode ser atribuída à maneira como cada um se comporta frente à quebra das ligações C-C e C-H presentes na molécula de ácido acético. O Fe e o Cu são menos ativos do que o Ni e o Co para realizar as quebras das ligações C-H e C-C, que estão envolvidas no processo de reforma do ácido acético. O níquel e o cobalto são mais eficientes para realizar essas quebras, do que o Fe e o Cu. Em seguida, Hu e Lu (2010) mostraram através de um teste de estabilidade de 100h que, quando o $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são submetidos às mesmas condições reacionais ($T = 673\text{ K}$; relação molar vapor/Carbono = 7,5; $LHSV = 8,3\text{ h}^{-1}$; $P = 1\text{ atm}$), o catalisador de níquel é mais estável que o de cobalto.

Basagiannis e Verykios (2007) também estudaram o desempenho de catalisadores de Pt, Pd, Rh e Ni suportados em Al_2O_3 . Os testes catalíticos foram realizados nas seguintes condições operacionais: relação molar de H_2O / ácido acético = 3, fluxo total de $290\text{ cm}^3/\text{min}$, composição da alimentação = 24% HAc, 72% H_2O em He, temperatura variando na faixa de 1023-1223 K e pressão = 1 atm. Dentre todos os metais estudados, os catalisadores que possuíam Ni e o Ru em sua composição foram os que apresentaram a maior atividade e melhor seletividade para a produção de hidrogênio. Além disso, os autores concluíram que a quantidade de coque depositado sobre cada catalisador é um fator altamente dependente das características químicas do metal.

De forma geral, sabe-se que o níquel é um metal que apresenta uma considerável atividade catalítica para a reforma do ácido acético, é economicamente viável, além de oferecer uma desativação mais lenta por deposição de coque, quando comparado com os metais nobres (BASAGIANNIS e VERYKIOS, 2007). Um dos maiores problemas a serem resolvidos para a disseminação do uso das reações de reforma da fração aquosa do bio-óleo é a grande quantidade de depósitos de coque que podem se acumular sobre a superfície do catalisador. Esse acúmulo contribui para a desativação do catalisador e também causa a diminuição da seletividade para o H_2 (LI *et al.* 2012). No próximo tópico será discutido mais a respeito dos catalisadores de Ni e diferentes alternativas para diminuir a formação de C(s) na superfície desses catalisadores.

2.4.1. Maneiras de evitar a formação de coque: Catalisadores de níquel

Na Tabela 2.6 está apresentada uma relação de alguns dos catalisadores de níquel que foram estudados na reação de reforma a vapor do ácido acético. Apresentam-se os autores que responsáveis pelo estudo, o catalisador empregado e o método de preparação utilizado.

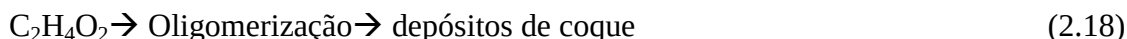
Tabela 2.6. Catalisadores de níquel encontrados na literatura estudados na reação de reforma a vapor do ácido acético.

Autores	Catalisador de Ni	Método de Preparação
BASAGIANNIS e VERYKIOS, 2006	(17%) Ni/(La ₂ O ₃ /Y-Al ₂ O ₃)	Impregnação Úmida
BASAGIANNIS e VERYKIOS, 2007	17% Ni/Al ₂ O ₃ 17% Ni/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 17% Ni/MgO/Al ₂ O ₃	Impregnação Úmida
BIMBELA <i>et al.</i> , 2007	(23, 28 e 33% de Ni expresso como Ni/(Ni + Al)	Co-precipitação com hidróxido de amônia
VAGIA e LEMONIDOU, 2010	5%Ni/CeO ₂ /ZrO ₂	Impregnação Úmida
LI <i>et al.</i> , 2012	xNi/ZrO ₂ (x= 0 %, 2%, 5%, 9%, 13%, 16%, 20% e 23%pp de Ni)	Impregnação
MEDRANO <i>et al.</i> , 2008	28% Ni/Al e 28%Ni/Al/Ca	Co-precipitação com hidróxido de amônia
MEDRANO <i>et al.</i> , 2009	(20-25,8%)Ni/(0-0,5%)Ca/Al e (28%)Ni/(0-0,75%)Mg/Al	Co-precipitação com hidróxido de amônia
VAGIA e LEMONIDOU, 2008a	5%Ni/ CaO.2Al ₂ O ₃ e 5%Ni/12CaO.7Al ₂ O ₃	Impregnação úmida
HU e LU, 2010	20%Ni/Al ₂ O ₃	Impregnação

HU e LU, 2009	30%Ni/Al ₂ O ₃	Impregnação
WANG <i>et al.</i> , 1996	15%Ni/Al ₂ O ₃ /CaAl ₂ O ₄	Catalisado comercial (G-90C, United Catalysts Inc. (UCI), Louisville, KY)
AN <i>et al.</i> , 2011	3-15%Ni/Al ₂ O ₃	Impregnação
HU <i>et al.</i> , 2012	25%Ni/Al ₂ O ₃	Impregnação
IWASA <i>et al.</i> , 2010	Fe, Co, Ni e Pt suportados em diferentes óxidos (ZrO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ e SiO ₂) e na esmectita contendo Fe, Ni, e Co.	Impregnação
WU e LIU , 2010	Ni/MgO	Catalisador comercial (YWC, Wuxi Qiangya Co. Ltd)
LI <i>et al.</i> , 2012	(0-26%)Ni/Al ₂ O ₃	Impregnação
THAICHAROENSUTCHARITTHAM <i>et al.</i> , 2011	5, 15 e 25 %Ni/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ , 15 % Ni/MgO e o 15 % Ni/Al ₂ O ₃	Precipitação e sol-gel
ZHENG <i>et al.</i> , 2012	xNi/yCe-Zr-O (x= 0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 12% de Ni e o y= 0%, 2.5%, 5%, 7.5%, e 10% para o Ce)	Impregnação

Para a reação de reforma a vapor do ácido acético existem diferentes rotas reacionais que podem levar à formação de coque. Li *et al.*, (2012) listam as possíveis reações envolvidas nesse processo: reação de Boudouard (2.15), reação de decomposição do ácido acético (2.16), decomposição do metano (2.17), polimerização

da acetona (2.18) e a decomposição de compostos maiores (2.19), enquanto a água e o CO₂ contribuem para a eliminação do coque, através da reação 2.20 e 2.21.



Cada uma dessas reações é responsável pela formação de um tipo específico de coque (CHRISTENSEN, 2005).

Uma maneira de diminuir a formação de carbono e, conseqüentemente, melhorar o desempenho dos catalisadores a base de Ni frente às reações de reforma é a utilização de suportes como, por exemplo, o La₂O₃ (THAICHAROENSUTCHARITTHAM *et al.* 2011). Basagiannis e Verykios (2006) testaram dois suportes durante a reação de reforma a vapor do ácido acético, sendo eles: La₂O₃ e Al₂O₃. Em seguida, os autores também testaram o catalisador 17% Ni/La₂O₃/ Al₂O₃ nessa mesma reação. Eles concluíram que o La₂O₃ e o Al₂O₃ interagem fortemente com o ácido acético, pois a superfície de ambos favorece a reação de formação da acetona (2.22) e as reações de decomposição do ácido acético (2.16, 2.23 e 2.24).



Basagiannis e Verykios (2006) também observaram que a presença de níquel ajuda a promover a reação de reforma a vapor do ácido acético e também a reação de deslocamento da água (2.2). Na Tabela 2.7 são apresentadas as porcentagens de carbono depositado sobre as amostras estudadas por Basagiannis e Verykios (2006). Essas porcentagens foram obtidas durante a análise de oxidação a temperatura programada (TPO) das amostras submetidas às seguintes condições reacionais: temperatura de 773 e

973 K, relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, fluxo total de $30\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$, composição da mistura de 0,5% CH_3COOH e 1,5% de H_2O em hélio e pressão atmosférica.

Os valores apresentados na Tabela 2.7 foram calculados baseando-se na quantidade de carbono total alimentada ao reator. Nota-se que a amostra Al_2O_3 apresentou uma maior formação de coque do que a La_2O_3 . O contraste observado entre os dois suportes foi justificado pelos autores baseando-se no fato da alumina ser mais ácida do que o óxido de lantânio, o que, segundo eles, contribui para as reações de decomposição e polimerização do ácido acético, e acaba gerando uma grande quantidade de C(s).

Tabela 2.7-Porcentagem de carbono depositado sobre o catalisador durante a reação, baseando-se na quantidade de carbono total alimentada ao reator durante as condições utilizadas na reação de reforma a vapor: 773 e 973 K, relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$ (BASAGIANNIS E VERYKIOS, 2006).

	Catalisador	Porcentagem de carbono depositado	
		T=773K	T=973 K
1	Leito de Quartzo	2,2/5,1 ^a	1,6/3,2 ^a
2	Al_2O_3	27,4	47,2
3	La_2O_3	7,8	1,32
4	$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	6,7	0,43
5	$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	9,5	-

^aausência de água na mistura reacional

^brazão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{HAc} = 1,5$

Outros estudos presentes na literatura ajudam a compreender melhor desempenho observado para o suporte La_2O_3 frente ao acúmulo de coque. Fatsikostas *et al.* (2002) investigaram catalisadores de níquel (17%) suportados em La_2O_3 , Al_2O_3 , YSZ e MgO durante a reação de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador $\text{Ni}(17\%)/\text{La}_2\text{O}_3$ foi o que exibiu a maior atividade e seletividade para o hidrogênio. Segundo os autores, a presença do lantânio é um fator decisivo nesse melhor desempenho. A Figura 2.7 apresentada por Fatsikostas *et al.* (2002) mostra um esquema representativo do que acontece sobre a superfície do níquel.

Segundo os autores, o lantânio forma uma fina camada exterior de LaOx sobre a superfície das partículas de níquel quando o catalisador é submetido às condições redutoras. Essa fina camada de óxido de lantânio pode reagir com o CO₂ formando o composto La₂O₂CO₃, através da reação 2.25. O oxicarbonato de lantânio pode, então, combinar-se com o carbono depositado sobre a superfície do Ni, realizando a limpeza da superfície catalítica. Essa reação de limpeza é apresentada pela Equação 2.26. Esses resultados revelam, portanto, a importância do suporte na estabilidade do catalisador.

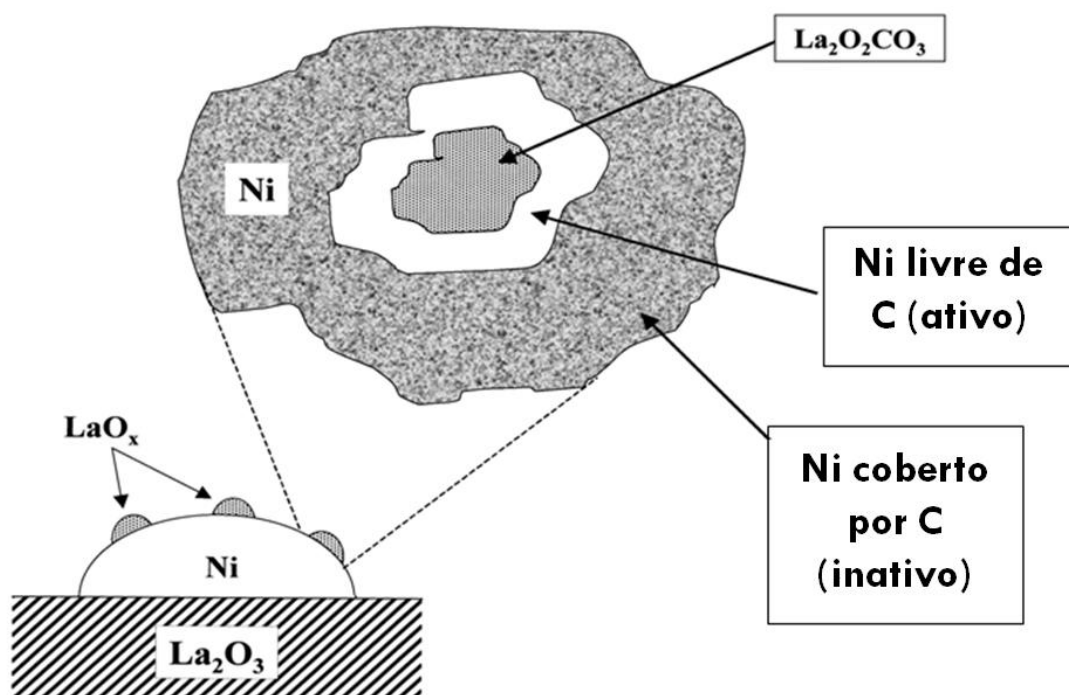


Figura 2.7- Esquema representativo do modelo proposto que descreve a estabilidade do catalisador Ni/La₂O₃ frente às condições reacionais estudadas por FATSIKOSTAS et al. 2002.

Fonte: FATSIKOSTAS *et al.* (2002)

Outro fator que interfere bastante no acúmulo de carbono sobre a superfície do catalisador ao longo das reações de reforma é a concentração de metal adicionada ao

mesmo. Li *et al.* (2012) prepararam e testaram catalisadores do tipo Ni/ZrO₂ com teores de Ni entre 0-23% frente a reação de reforma a vapor do ácido acético. Na Figura 2.8 é apresentado o efeito que a concentração de níquel tem sobre o tamanho na partícula. Li *et al.*, (2012) concluíram que até a concentração de 16% de Ni, nenhum aumento considerável no tamanho dessa partícula foi observado. Porém, houve um aumento apreciável no tamanho das partículas de Ni para concentrações maiores de Ni, o que afeta a dispersão desse metal.

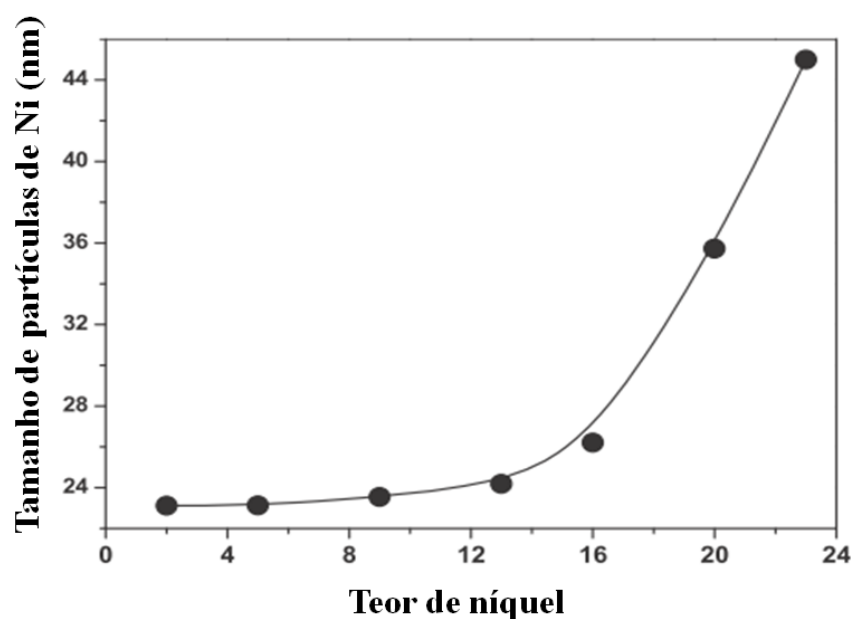


Figura 2.8-Efeito da concentração de níquel no tamanho da partícula

Fonte: LI *et al.* (2012)

Para avaliar o efeito que esse teor de níquel tem sobre a formação de carbono Li, *et al.* (2012) realizaram testes de estabilidade em condições que favorecem a formação de C(s) na superfície dos catalisadores, sendo elas: razão molar vapor/carbono=1; LHSV =10,1 h⁻¹; P=1atm, T=773K. Os autores observaram que catalisadores com concentrações de Ni menores do que 13% não possuem quantidades suficientes de sítios metálicos para realizar as reações de quebra, o que favorece a formação de compostos maiores como a acetona. Os catalisadores preparados com uma concentração de níquel maior ou igual a 20% possuem quantidades suficientes de sítios metálicos e se mostraram seletivos, já que favoreceram a formação de hidrogênio, contudo, também levaram a uma alta formação de coque, como é apresentado na Figura 2.9. De forma geral, o catalisador que apresentou o melhor desempenho frente à reação de reforma a

vapor do ácido acético foi o 16%Ni/ ZrO₂, produzindo quantidades pequenas de metano e CO, além de apresentar a menor formação de coque.

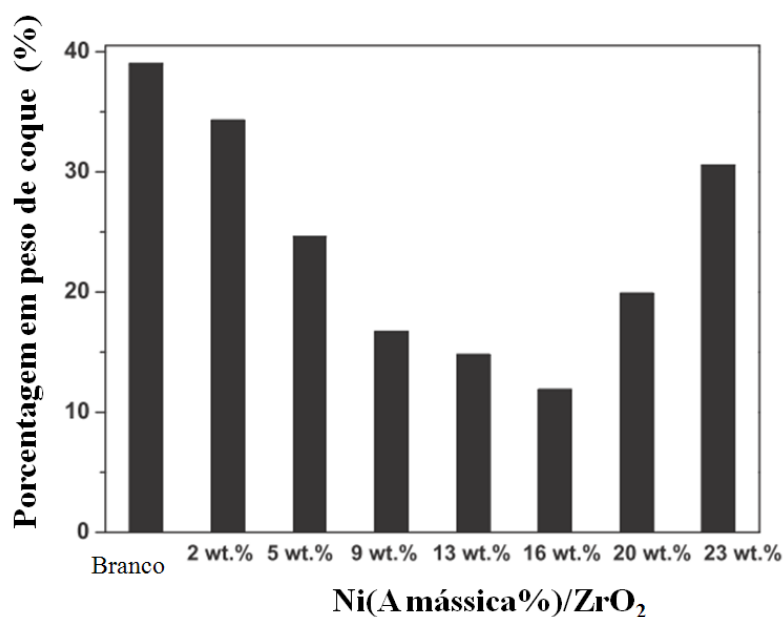


Figura 2.9-Formação de coque sobre o catalisador Ni/ZrO₂ com diferentes teores de níquel.

Fonte: LI *et al.* (2012)

A presença de grandes cristalitos de níquel na superfície do catalisador favorece a formação de carbono na sua superfície. Trimm, 1999 explica mais claramente porque uma menor dispersão de níquel favorece a deposição de carbono. Segundo esse autor, é de conhecimento geral que as reações de reforma necessitam de sítios ativos para realizar as quebras das ligações C-H e C-C presente nos hidrocarbonetos, o que acarreta a formação dos produtos desejados. Para que ocorra a formação de carbono durante esse processo é necessário um determinado número de átomos do metal, de modo que essa quantidade é maior que a necessária para o processo de reforma. Então, ao diminuir o tamanho das partículas do metal, a formação de C(s) é inibida e o processo de reforma não é afetado.

Uma maneira de conciliar os elevados teores de Ni necessários nos catalisadores utilizados nas reações de reforma com os valores desejados de dispersão é através de um método de obtenção de catalisador conhecido como cristalização da fase sólida (PEREÑÍGUEZ *et al.*, 2010). Nesse sistema, o níquel é extraído de uma estrutura sólida bem definida, através de um tratamento em atmosfera redutora (PEREÑÍGUEZ *et al.*,

2010). Alguns exemplos dessas estruturas seriam a perovskita e o pirocloro. Nos próximos tópicos serão discutidas algumas informações a respeito desse tema.

2.5. Perovskitas

A estrutura perovskita vem sendo estudada como precursora de catalisadores, visando melhorar a seletividade e a atividade das reações de reforma de diferentes hidrocarbonetos (PECCHI *et al.*, 2008). Na Figura 2.10 é mostrado um esquema da estrutura ideal dos óxidos tipo perovskita.

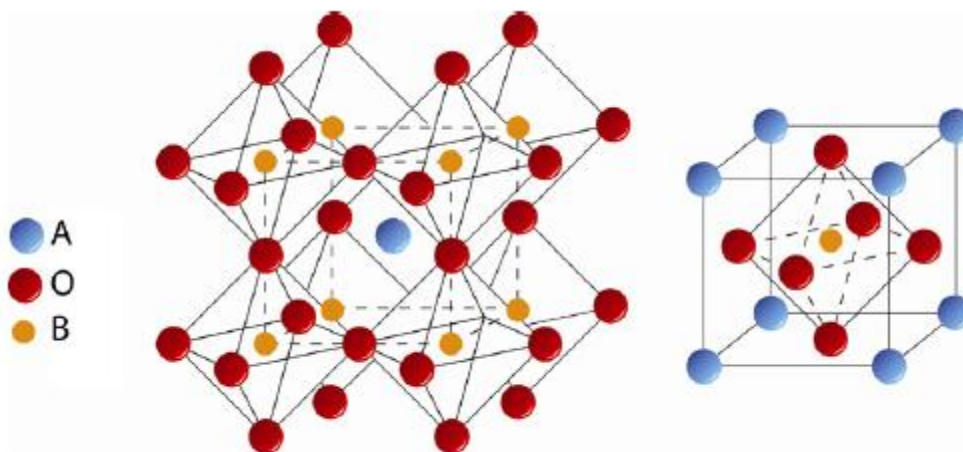


Figura 2.10-Estrutura ideal de uma perovskita cúbica ABO_3

Fonte: CHRONEOS *et al.*(2010).

Esses materiais possuem uma fórmula estrutural ABO_3 , na qual o cátion A representa os metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras (La, Ba, Ca e Sr) e o cátion B os metais de transição (Ni, Co, Fe e Cu) (PECCHI *et al.*, 2008). É necessário que esses dois cátions apresentem uma diferença considerável de tamanho. O metal presente na posição B é responsável pela formação do sítio ativo primário, enquanto que o elemento presente na posição A tem um forte efeito sobre a estabilidade e a atividade catalítica desse material (CHOI e MOON, 2009).

Uma maneira de avaliar se as escolhas dos cátions A e B favorecem a formação da estrutura perovskita é através do cálculo do fator de tolerância, que é apresentado pela Equação 2.27. Quando esse fator é igual a 1,0 isso indica que é possível a formação

da estrutura cúbica ideal. Porém, o valor dessa variável entre 0,80 e 1,10, poderá levar à formação da estrutura não ideal da perovskita (SOONGPRASIT *et. al.*, 2012).

$$\text{Fator de tolerância (t)} = \frac{r_A + r_O}{(\sqrt{2} * r_B + r_O)} \quad (2.27)$$

Na qual,

r_A e r_B representam os raios iônicos dos cátions A e B

r_O é o raio iônico do oxigênio

Norman e Morris (1999) mostraram que a estrutura (ANiO_3) é umas das perovskitas mais estudadas. Quando essa estrutura passa por um tratamento em atmosfera redutora ela é destruída, produzindo a fase ativa (Ni^0) que fica depositada sobre o óxido A_2O_3 . Esse efeito foi estudado por Fierro *et al.* (1985) para a perovskita LaNiO_3 e é representado pela Equação 2.28. Segundo Khalesi *et al.* (2008) como os cátions B (No caso Ni) estão bem distribuídos ao longo da estrutura perovskita (Figura 2.10), quando esta é destruída, esses cátions tornam-se partículas metálicas estáveis e bem dispersas.



Os sítios ativos (Ni^0) tendem a desativar por deposição de carbono ou sinterização quando submetidos às condições operacionais das reações de reforma. Uma maneira de minimizar esses problemas é através da adição de La na posição A da estrutura perovskita (ANiO_3). A presença do lantânio diminui a temperatura de redução do Ni, fornece maior estabilidade ao complexo ANiO_3 frente às condições de reforma e contribui com a dispersão do metal ativo. De forma geral, todos esses fatores diminuem a formação de carbono na superfície desse catalisador, o que faz com que a amostra LaNiO_3 seja uma das perovskitas mais estudadas frente as reações de reforma (PEÑA *et. al.*, 2001).

Lima *et al.* (2010) compararam o desempenho do catalisador com 23% de Ni suportado em La_2O_3 com o $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ derivado do precursor perovskita, que possui o mesmo teor de níquel. Utilizando os dados de difração de raios-X (DRX) das amostras passivadas e a equação de Scherrer os autores calcularam os valores dos tamanhos médios de cristalito do níquel metálico (Ni^0) derivado da perovskita (LaNiO_3) e fizeram o mesmo cálculo para o catalisador suportado ($23\%\text{Ni/La}_2\text{O}_3$). Os valores obtidos por

eles foram de 8,8 nm para o Ni^0 derivado da perovskita e de 21,5 nm para o do catalisador suportado. Esse resultado confirmou que durante o tratamento em atmosfera redutora o precursor perovskita gera partículas de Ni^0 menores e mais bem dispersas do que o catalisador suportado. Lima *et al.* (2010) testaram esses catalisadores frente à reação de reforma autotérmica do etanol utilizando as seguintes condições operacionais: $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol} = 3,0$; $\text{O}_2/\text{Etanol} = 0,5$; 773K e tempo de 50h. Em seguida os catalisadores utilizados durante a reação foram submetidos a uma análise termogravimétrica (ATG), a fim de avaliar o acúmulo de carbono sobre cada amostra. Os resultados de ATG mostraram que o precursor perovskita gerou 1,9 mg carbono/g catalisador enquanto o catalisador suportado gerou 11,8 mg carbono/g catalisador. Ou seja, o catalisador com menor tamanho de cristalito metálico (Ni^0) foi o que apresentou a menor quantidade de coque depositado sobre a sua superfície, o que comprova a importância de aumentar a dispersão da fase metálica.

Um estudo semelhante foi apresentado por Chen *et al.* (2010). Eles avaliaram o desempenho reacional da perovskita LaNiO_3 preparada por combustão e de dois catalisadores tipo $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ sintetizado por impregnação úmida, com teor de níquel de 10 e 23,9%. Os testes catalíticos também foram feitos frente à reação de reforma autotérmica do etanol, de acordo com as seguintes condições reacionais: $\text{Etanol}:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1,12:2$, $\text{GHSV} = 3 \times 10^5 \text{h}^{-1}$ por 1,5h e temperatura de 773K e 973K. Os autores observaram que a perovskita foi mais ativa, estável e seletiva para a produção de hidrogênio ao longo da reação estudada do que os outros catalisadores. Os catalisadores submetidos às condições reacionais foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e os resultados obtidos estão sendo apresentados na Figura 2.11.

Através dos dados de TEM Chen *et al.* (2010) concluíram que não houve a deposição de carbono sobre a superfície da perovskita, enquanto que o oposto foi observado para os catalisadores impregnados. Os histogramas da amostra LaNiO_3 mostraram uma alta dispersão do níquel sobre o $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Para essa amostra o tamanho das partículas de Ni está entre 2 e 20 nm, com valor médio em 7,0 nm. No catalisador impregnado com $\text{Ni}(23,9)/\text{La}_2\text{O}_3$ o tamanho da partícula de níquel está entre 5-110nm com tamanho médio de 15,3 nm, o que indica que provavelmente houve a sinterização do níquel durante a calcinação.

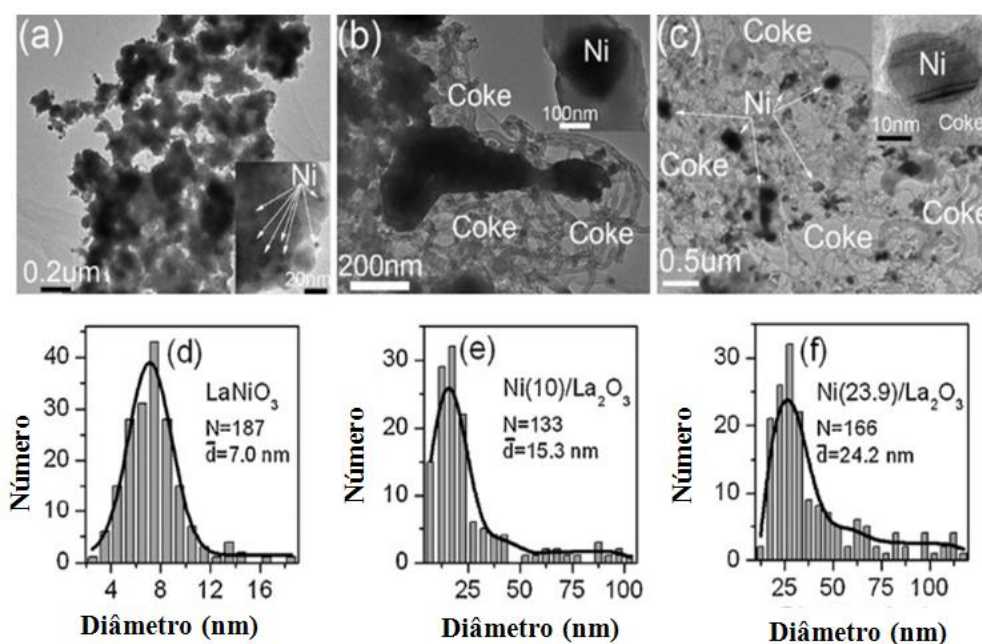


Figura 2.11-Imagem de TEM dos catalisadores usados (a) LaNiO₃, (b) Ni(10%)/La₂O₃ e (c) Ni(23,9%)/La₂O₃. Os painéis inferiores mostram os histogramas da distribuição das partículas de níquel nos catalisadores usados (d) LaNiO₃, (e) Ni(10)/La₂O₃ e (f) Ni(23.9)/La₂O₃. Condição das reações de reforma autotérmica do etanol: EtOH:O₂:H₂O= 1:1,12:2, GHSV=3×10⁵h⁻¹ por 1,5h.

Fonte: CHEN *et al.* (2010)

O precursor perovskita (LaNiO₃) pode ser preparado por diferentes métodos, como por exemplo: Método de Pechini ou sol-gel (FERNANDES *et al.*, 2002), síntese por combustão (CHEN *et al.*, 2010), evaporação, co-precipitação, etc. Norman e Morris (1999) realizaram um estudo comparativo de três métodos químicos de preparação da amostra LaNiO₃: evaporação, sol-gel e co-precipitação. Na síntese por evaporação, os metais foram dissolvidos em água deionizada e em seguida secos a 343K. Esse procedimento resultou em um pó seco de coloração verde que foi calcinado em diferentes temperaturas (973K a 1373K), por 4, 8, 12 e 16h. No método de sol-gel, os nitratos também foram dissolvidos em água deionizada e nessa solução metálica adicionou-se hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). A mistura resultante foi pipetada diretamente em uma solução de HNO₃, seca em ar a 343K e lentamente decomposta por 150h a temperatura de 573K, logo em seguida o pó resultante foi calcinado igual ao obtido por evaporação. No sistema de preparação por co-precipitação foi adicionado à solução de metais dissolvidos em água deionizada um excesso de TMAH. Isso resultou

na formação de um precipitado, que foi lavado em água deionizada a vácuo, seca a 343K e envelhecida na seguinte faixa de temperatura: 973K a 1373K, por 4, 8, 12 e 16h. Através da análise difração de raios-X das amostras preparadas os autores observaram que o método de co-precipitação foi o único que gerou uma amostra constituída somente com a fase perovskita desejada (LaNiO_3), quando calcinada em baixas temperaturas (1073K). Entretanto todas as amostras, se calcinadas a temperatura acima de 1273K apresentaram a formação de outras fases como, por exemplo, LaNi_2O_4 .

A formação da fase LaNi_2O_4 durante o processo de calcinação da perovskita LaNiO_3 é um fator bastante reportado na literatura (NORMAN e MORRIS, 1999). A fim de entender um pouco melhor o efeito que a formação dessa fase tem sobre o comportamento da perovskita LaNiO_3 quando esta é submetida as condições reacionais, Guo *et al.*, (2008) estudaram a atividade catalítica e seletividade das amostras : LaNiO_3 e La_2NiO_4 frente a reação de oxidação parcial do metano. Ambas as amostras foram preparadas pelo método de sol-gel. Os resultados mostraram que a perovskita La_2NiO_4 é mais estável e seletiva, contudo são necessárias altas temperaturas para que o níquel presente nessa estrutura seja reduzido, como por ser visto na Figura 2.12.

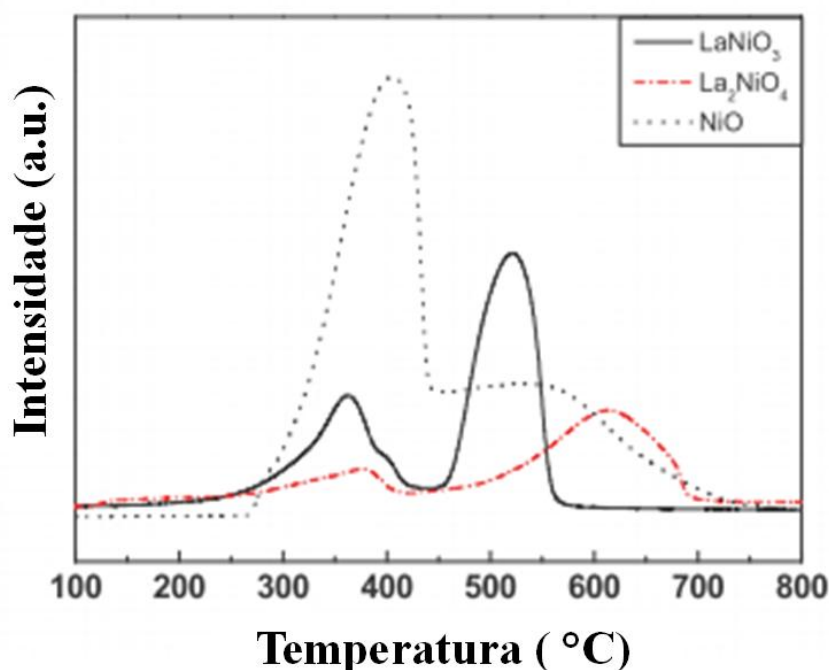


Figura 2.12-Perfis de TPR para o LaNiO_3 , La_2NiO_4 e o NiO

Fonte: GUO *et al.* (2008)

A Figura 2.12 mostra os perfis obtidos durante a análise de redução a temperatura programada para o LaNiO_3 , NiO e La_2NiO_4 . Os autores afirmam que o fato do óxido misto La_2NiO_4 exigir maiores temperaturas para reduzir, indica que existe uma alta interação entre o Ni e o La_2O_3 na superfície do precursor, o que contribui para a diminuição da formação de coque durante a reação. Um resultado semelhante de desempenho e atividade durante a reação reforma seca do metano para o La_2NiO_4 comparado com o LaNiO_3 foi obtido por Gallego *et al.*, (2006).

A fórmula geral das perovskitas permite uma variedade de composições e capacidade de aceitar um grande número de defeitos, que podem ser causados pela substituição parcial de diferentes metais na posição A ou B dessa estrutura. A adição de um cátion como dopante nos sítios A ou B é responsável por uma melhor atividade catalítica da perovskita LaNiO_3 e também causa um desbalanceamento estequiométrico nessa estrutura resultando na formação de vacâncias de oxigênio (CHNONEOS *et al.*, 2010), o que facilita a mobilidade de O_2 na rede estrutural da mesma. A substituição do íon trivalente presente no sítio A por um cátion bivalente ou tetravalente (A') gera uma modificação no estado de oxidação do cátion presente no sítio B, o que afeta a atividade catalítica da amostra. É essa alteração no estado de oxidação do cátion presente no sítio B, que acarreta a formação de defeitos na estrutura da perovskita (PECCHI *et al.*, 2008)

Diferentes metais são substituídos na posição A dessa estrutura com o intuito de melhorar as propriedades desses precursores sendo eles: Sm, Pr, Sr, Ce, Rh, etc. Falcón *et al.* (2000), Moradi *et al.* (2012), Gallego *et al.* (2009) e Jahangiri *et al.* (2012) reportaram que essas modificações além de contribuírem com um aumento da estabilidade das amostras dopadas frente às reações de reforma, também causaram uma diminuição no tamanho das partículas de níquel metálico o que aumentou a resistência a desativação do catalisador por deposição de coque. No próximo tópico os trabalhos citados anteriormente e outros serão discutidos com mais detalhes, com o intuito de conhecer melhor o comportamento dessas perovskitas dopadas frente às reações de reforma.

2.5.1. Precursores Perovskitas dopadas frente às reações de reforma.

Visando aumentar a atividade e seletividade da perovskita LaNiO_3 durante a reação de reforma seca do metano, Moradi *et al.* (2012) substituíram os seguintes elementos alcalinos na posição A dessa estrutura: Mg, Sr e Ba. Durante a reação

utilizou-se uma razão molar dos reagentes de CH_4/CO_2 de 1:1. Inicialmente 100mg de precursores foram reduzidos por 15h a 973K em fluxo de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ (10/10/80) de 40 mL/min. Os testes foram feitos em 3 temperaturas (923, 973 e 1023K). Os resultados mostraram que entre as perovskitas estudadas, a dopada com Ba em uma concentração de 0,1 ($\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_3$) foi a que apresentou a maior conversão de metano e CO_2 . A análise de difração de raios-X dessa amostra ($\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_3$) indicou que a adição do Ba facilitou a formação de outras fases como o La_2NiO_4 e o NiO . Os autores afirmaram também que a presença da fase La_2NiO_4 ajudou a melhorar o desempenho catalítico dessas estruturas frente à reação estudada.

Rivas *et al.* (2008) estudaram duas perovskitas (i) LaNiO_3 e (ii) outra substituída na posição B por Rh ($\text{LaNi}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{O}_3$), ambas sintetizadas por diferentes métodos: sol-gel, co-precipitação e impregnação. Esses precursores foram testados frente à reação de decomposição do metano e os únicos produtos observados foram o hidrogênio e o carbono sólido. Os autores observaram que a adição de Rh na estrutura perovskita LaNiO_3 favoreceu a dispersão do níquel e aumentou a redutibilidade do Ni ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$), o que produziu uma grande concentração de fases ativas na superfície do La_2O_3 . De forma geral, o catalisador que apresentou o melhor desempenho reacional foi o $\text{LaNi}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{O}_3$, preparado por co-precipitação. Um ponto muito importante do trabalho de Rivas *et al.* (2008) é o fato deles evidenciarem a alta capacidade de regeneração que a estrutura perovskita apresenta quando submetida ao ciclo redução-oxidação-redução. Os difratogramas obtidos durante a análise de difração de raios-x *in situ* das amostras estudadas confirmaram que quando as perovskitas são submetidas à atmosfera redutora e aquecida ocorre a destruição dessa estrutura liberando o Ni^0 e depositando-o sobre o La_2O_3 , como já foi mencionado anteriormente. Quando esse catalisador $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ é submetido novamente à atmosfera oxidante a estrutura perovskita é retomada. Para confirmar essa capacidade de regeneração das estruturas perovskitas, os autores submeteram o $\text{LaNi}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{O}_3$ a cinco séries de ativação-reação-regeneração (3h cada) a temperatura de 723K. As condições reacionais da decomposição do metano empregadas foram: $\text{WHSV} = 200\text{h}^{-1}$ e $\text{CH}_4 = 3\%$. A conversão da reação manteve-se estável durante todos os ciclos e a análise termogravimétrica do catalisador reoxidado mostrou que durante os ciclos ocorre a limpeza do coque depositado sobre a superfície do catalisador.

Soongprasit *et al.* (2012) estudaram as seguintes perovskitas substituídas na posição A por Ce: $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ($x=0$; 0,2 e 0,4) frente a reação de reforma a vapor do

alcatrão, usando o tolueno como composto modelo. O objetivo geral desse trabalho era produzir gás de síntese a partir da reforma do alcatrão. Muitos trabalhos na literatura estudaram o óxido de cério como metal dopante frente às reações de reforma, devido a alta capacidade redox desse metal. Essa propriedade do Ce propicia uma alta mobilidade de oxigênio, o que contribui com a limpeza dos depósitos de coque na superfície do catalisador. Soongprasit *et al.* (2012) testaram os seus catalisadores nas seguintes condições reacionais: razão molar vapor/ carbono de 2, temperatura de 773, 873, 973 e 1073K por 60min em pressão atmosférica. Eles observaram que o tamanho médio dos cristais de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ diminuiu com o aumento do teor de Ce. Além disso, o acréscimo de Ce facilitou a redução do níquel, como observado através da análise de redução a temperatura programa (TPR). A adição do cério também favoreceu a reação de reforma dos compostos orgânicos voláteis (2.29 e 2.30) e a reação reversa de deslocamento de água. Com base nos dados obtidos por meio da análise de microscopia de varredura eletrônica (SEM) das amostras usadas durante a reação, os autores afirmaram que os catalisadores apresentaram uma boa dispersão, alta homogeneização e baixa aglomeração do níquel metálico. A melhor condição reacional para a produção de gás de síntese a partir do tolueno foi a 1073K utilizando o precursor $\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{NiO}_3$.



Na Figura 2.13 são apresentados os valores de seletividade obtidos durante a reação de reforma a vapor do tolueno sem catalisador e com catalisador ($\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{NiO}_3$). Através dessa Figura é possível observar a importância que o catalisador dopado com cério apresenta sobre a seletividade dos produtos obtidos durante as reações de reforma.

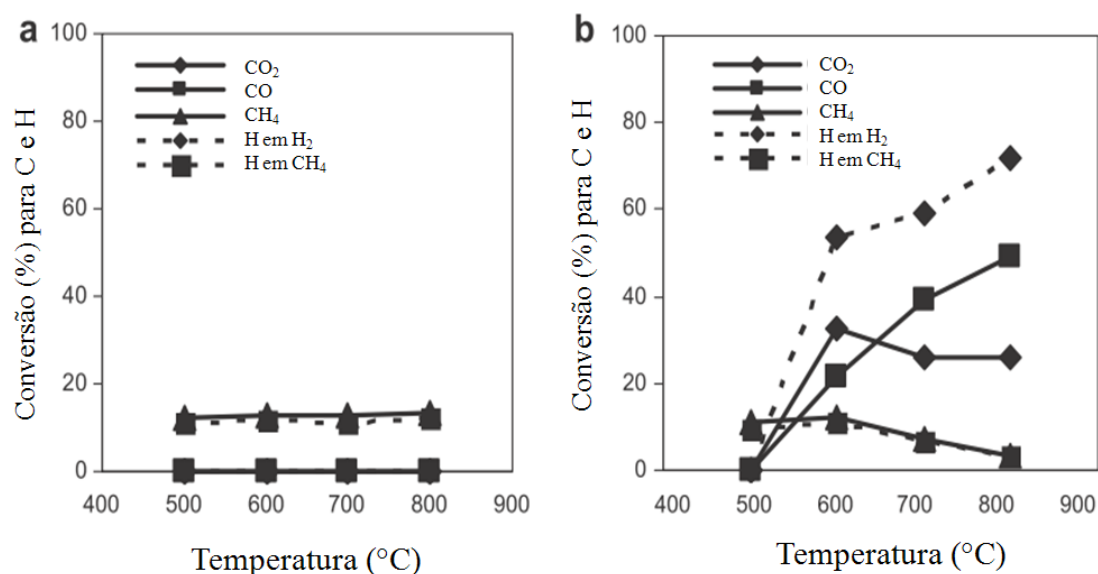


Figura 2.13-Seletividade para a reação de reforma a vapor do tolueno. a= Sem catalisador e b= com $\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{NiO}_3$

Fonte: SOONGPRASIT *et al.* (2012)

Lima *et al.*, (2012) também estudaram catalisadores tipo perovskita LaNiO_3 substituídos com cério na posição A: $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ($x=0; 0,05; 0,1; 0,4; 0,7$ e 1). Esses catalisadores foram testados frente à reação oxidativa do etanol, em diferentes condições reacionais. Os autores observaram que a adição de Ce causou a segregação das amostras em diferentes fases: La_2NiO_4 , CeO_2 e NiO . Todos os catalisadores foram ativos e seletivos para H_2 frente à reação estudada, porém o único catalisador que não apresentou depósitos de carbono foi o dopado com 10% de Ce. Lima *et al.*, (2012) reafirmam a existência de uma relação entre o tamanho dos cristais de Ni com a quantidade de carbono depositado sobre a superfície do catalisador durante o período reacional. Na Figura 2.14 é apresentada uma relação entre a quantidade de carbono formado e o tamanho dos cristalitos de Ni em função da concentração de Ce. Segundo os autores, observa-se que o precursor que propiciou a formação do Ni^0 com menor diâmetro foi o dopado com 10% de cério, o que justifica seu melhor desempenho reacional, juntamente com o menor acúmulo de coque.

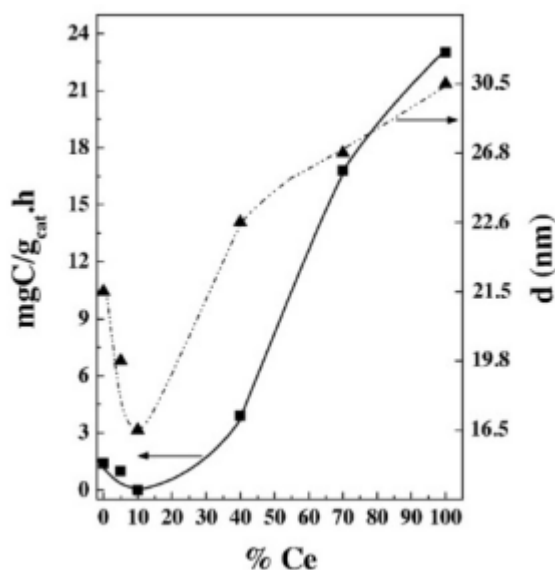


Figura 2.14-Quantidade de carbono formado e tamanho dos cristalitos de Ni em função da concentração de Ce

Fonte: LIMA *et al.* (2012)

Gallego *et al.* (2009) estudaram perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ce}$ e Pr , $x= 0$ a $0,06$) preparadas pelo método de autocombustão. Esses catalisadores foram testados frente à reação de reforma seca do metano utilizando as seguintes condições reacionais: 10 mg de catalisador, $\text{CH}_4/\text{CO}_2=50/50$ mL/min, $\text{GHSV}= 6 \times 10^5$ $\text{mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$, pressão atmosférica e temperatura de 973K. Os autores observaram que a adição de Ce e Pr na estrutura da perovskita LaNiO_3 diminuiu o tamanho médio do cristalito de níquel. O tamanho médio do Ni^0 nos catalisadores LaNiO_3 , $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NiO}_3$ foram de: 15nm, 9nm e 6 nm, respectivamente. Essa diminuição contribuiu para o melhor desempenho reacional dos catalisadores dopados. O catalisador $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ foi o que apresentou a maior atividade catalítica, com valores de conversão próximos a 50% para o CO_2 e o CH_4 e uma alta seletividade de H_2 ($\text{H}_2/\text{CO}=0,81$). Os autores também observaram que após os catalisadores serem submetidos à reação de reforma seca do metano houve o acúmulo de uma grande quantidade de carbono sólido sobre o catalisador básico (LaNiO_3) e que à medida que a quantidade de dopante presente nessa estrutura aumentou (Ce e Pr), o C(s) diminuiu. Isso é um reflexo de dois fatores: (i) da diminuição do tamanho de partícula de níquel metálico presente nos catalisadores dopados e (ii) das propriedades redox do Ce e do Pr. Segundo Gallego *et al.* (2009) o óxido de cério promove essa limpeza de acordo com as reações 2.31 e 2.32, enquanto o Pr segue as 2.33 e 2.34.



Jahangiri *et al.* (2012) estudaram um série de precursores perovskitas substituídos na posição A por samário em diferentes concentrações: $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x=0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1). Essas perovskitas foram sintetizadas pelo método de sol-gel e testadas frente à reação de reforma do metano com CO_2 e O_2 . Os resultados obtidos por esses autores mostraram que o método de preparação levou à formação de uma estrutura altamente homogênea e cristalina. Para a amostra dopada com teor de Sm igual a $0,1$ notou-se a presença apenas da fase LaNiO_3 , contudo para quantidades maiores desse dopante outras fases cristalinas foram observadas como por exemplo: La_2NiO_4 , NiO e Sm_2O_3 . Os catalisadores que apresentaram o melhor desempenho reacional foram os dopados com $0,1$, $0,9$ e 1 de samário. A alta atividade catalítica observada para o catalisador com $0,1$ de Sm pode ser atribuída a alta dispersão do Ni metálico sobre a matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, após o processo de redução. Para os catalisadores dopados com teores maiores ($0,9$ e 1) a alta atividade catalítica foi atribuída as propriedades redox do Sm, que segundo os autores é semelhante à observada no cério.

Huang *et al.* (2012) testaram perovskitas do tipo LaNiO_3 dopadas com ferro na posição B ao longo da reação de reforma autotérmica do etanol visando a produção de H_2 . As seguintes amostras foram testadas frente essa reação: LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,05, 0,10$ e $0,20$), LaFeO_3 . E as seguintes condições reacionais foram empregadas: $T=873\text{K}$, 1 atm e 11000h^{-1} , razão molar de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{N}_2$ de $1:3:0,5:1,5$. Os autores concluíram que enquanto a perovskita LaNiO_3 apresenta uma produção de hidrogênio de $2,6\text{ mol H}_2/\text{mol etanol}$, a amostra dopada com 10% de ferro foi altamente estável frente a reação produzindo $3\text{ mol H}_2/\text{mol etanol}$. Huang *et al.*, (2012) atribuíram esse aumento na seletividade do hidrogênio devido ao fato das amostras Ni^0 e FeNi_3 , formadas durante a redução da perovskita dopada, permitirem uma maior quebra do ácido acético.

Observa-se que a perovskita LaNiO_3 apresenta uma alta atividade catalítica frente às diferentes reações de reforma. Nota-se também que a substituição de outros compostos na posição A e B dessa estrutura, leva a um melhor desempenho catalítico.

2.6. Pirocloro

Outra classe de óxidos mistos com estrutura cristalina que pode ajudar a melhorar a dispersão dos sítios ativos são os pirocloros. Essa estrutura está sendo apresentada pela Figura 2.15 (HAYNES *et al.*, 2008).

A estrutura desses compostos é derivada da fluorita e possui a seguinte fórmula geral: $A_2B_2O_7$, onde o A e B são cátions metálicos que podem ser trivalentes e tetravalentes ou divalentes e pentavalentes, respectivamente. O sítio A usualmente é ocupado por um cátion maior (tipicamente um elemento de terras raras), sendo coordenado por oito ânions de oxigênio. O cátion presente no sítio B possui um raio atômico menor (metais de transição) e é coordenado por seis átomos de O_2 . Segundo Haynes *et al.* (2008) para que seja formada uma estrutura pirocloro estável, os cátions A e B devem apresentar um valor de raio iônico entre 1,4 e 1,8.

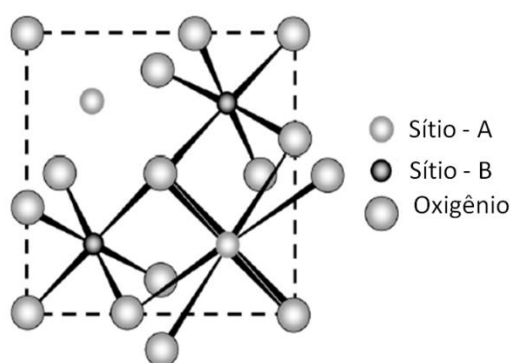


Figura 2.15-Estrutura geral do pirocloro $A_2B_2O_7$

Fonte: HAYNES *et al.* (2008)

A estrutura pirocloro pode ser estável para uma grande variedade de composições nos sítios A e B. A maior parte dos pirocloros estudados na literatura são do tipo $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Na Figura 2.16 é apresentado um diagrama com as possíveis substituições que podem ser feitas nos sítios A e B da estrutura pirocloro $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$.

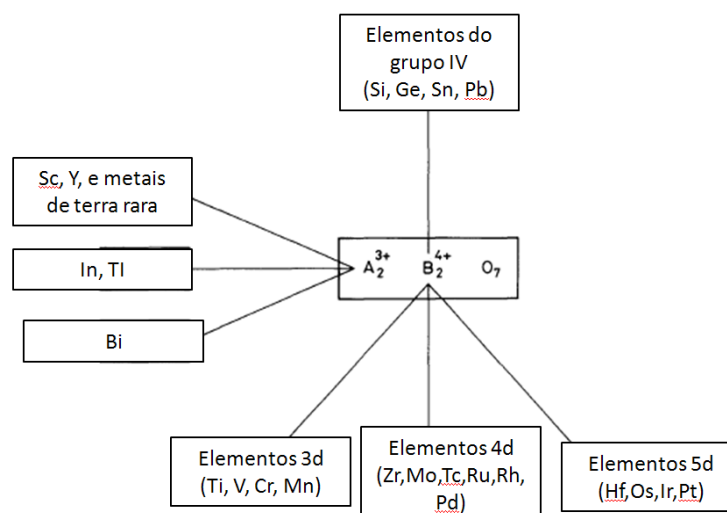


Figura 2.16-Possíveis substituições que podem ser feitas nos sítios A e B da estrutura pirocloro $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$

Fonte: SUBRAMANIAN *et al.* (1983)

Segundo Subramanian *et al.* (1983) essa grande variedade de compostos que podem ser utilizados na preparação dessa estrutura é consequência do fato de que existe uma imensa variedade de cátions A^{3+} e B^{4+} que apresentam tamanhos de raios iônicos que favorecem a formação de uma estrutura pirocloro estável. O cátion A^{3+} pode ser um elemento de terra rara, como por exemplo, Sc, Y, Bi, Ti, La, entre outros, enquanto o cátion B^{4+} pode ser metais de transição ou qualquer elemento do grupo IV da tabela periódica (SUBRAMANIAN *et al.*, 1983).

Rao *et al.* (2002) prepararam e caracterizaram os seguintes pirocloros: $La_2Zr_2O_7$ e $Nd_2Zr_2O_7$. Essas amostras foram preparadas pelo método de sol-gel. Os autores calcinaram esses sólidos na faixa de temperatura de 773-1173K. Através das análises de DRX foi possível observar que as fases cristalinas que prevaleceram em toda a faixa de calcinação foram as $La_2Zr_2O_7$ e $Nd_2Zr_2O_7$, respectivamente.

As caracterizações feitas por Rao *et al.* (2002) mostraram que o tamanho das partículas de pirocloro aumentou com o acréscimo da temperatura de calcinação, resultado apresentado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8- Tamanho de partícula de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ calcinado em diferentes temperaturas (RAO et al., 2002).

Temperatura de síntese/tempo (K/h)	Tamanho das partículas de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Å)	Tamanho das partículas de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Å)
773/5	15	23
873/5	22	24
973/5	28	51
1073/5	102	68
1173/5	102	103

Devido à alta versatilidade de combinações, essa estrutura pode apresentar diferentes propriedades como, por exemplo, uma alta condutividade elétrica, características magnéticas e boa resistência mecânica. Alguns pirocloros apresentam uma boa atividade catalítica e alta estabilidade térmica. No próximo item serão discutidos alguns trabalhos sobre a atividade catalítica desses compostos.

2.6.1. Precusores Pirocloros frente às reações de reforma

Haynes *et al.* (2008) foram um dos primeiros autores a estudar as propriedades catalíticas de materiais derivados dos pirocloros. Eles estudaram o desempenho de três materiais: $\text{La}_2\text{Rh}_{0,11}\text{Zr}_{1,89}\text{O}_{7-y}$ (LRZ), $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Rh}_{0,10}\text{Zr}_{1,90}\text{O}_{7-y}$ (LSRZ) e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) frente a reação de oxidação parcial do n-tetradecano visando a produção de gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Esses precursores foram sintetizados a partir do método de Pechini. Os resultados obtidos para os pirocloros foram comparados com os do catalisador comercial 0,5%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De acordo com a análise de difração de raios-X (DRX) no $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Rh}_{0,11}\text{Zr}_{1,89}\text{O}_{7-y}$, houve a formação apenas da fase pirocloro, para a amostra dopada com Sr. Além da fase pirocloro também observou-se a formação da fase perovskita SrZrO_3 . Na Tabela 2.9 são apresentados os valores de seletividade obtidos pelos autores durante a reação de oxidação parcial do n-tetradecano para o catalisador 0,5%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os materiais obtidos a partir dos pirocloros estudados após 5h de reação. Os autores observaram que as três amostras oriundas dos pirocloros foram ativas

frente à reação. Entretanto o $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ levou a um catalisador menos seletivo para a produção de gás de síntese do que os derivados dos pirocloros substituídos com Rh.

Tabela 2.9-Seletividade dos produtos e balanço de carbono carbono para 0,5%Rh/ γ - Al_2O_3 e os pirocloros após 5h de reação de oxidação parcial do n-tetradecano a O/C=1,2, 0,23 MPa, 900°C e 50.000 scc g catalisador⁻¹h⁻¹(HAYNES *et al.*, 2008).

	0,5%Rh/ γ - Al_2O_3	LZ	LRZ	LSRZ
H ₂ (%)	85	65	83	86
CO (%)	79	68	83	89
CO ₂ (%)	20	21	7	4
CH ₄ (%)	1	8	5	1
Oleofinas (%)	0,2	3,0	1,0	n.d. ^a
Balanço de carbono	>99	>99	>96	>95

^a nada detectado

Através de uma análise de oxidação a temperatura programada (TPO) dos catalisadores utilizados durante a reação, os autores observaram que a substituição do Sr na rede cristalina do pirocloro contribuiu para a mobilidade do oxigênio no material, o que foi responsável pela redução nos depósitos de carbono durante a reação.

Apesar do pirocloro $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Rh}_{0,10}\text{Zr}_{1,90}\text{O}_{7-y}$ ter apresentado um bom desempenho como precursor para um catalisador para a reação de oxidação parcial do n-tetradecano, os autores afirmaram que devido ao alto custo do Rh, o precursor dopado com esse metal não poderia ser utilizado comercialmente, o que levou Haynes *et. al.* (2010) a estudarem o pirocloro dopado com Ru: $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_{0,10}\text{Zr}_{1,90}\text{O}_{7-y}$ (LSRuZ). Eles compararam o desempenho reacional do LSRuZ com o catalisador suportado: 0,5%Ru/ γ - Al_2O_3 frente a reação de oxidação parcial do n-tetradecano. Novamente, os autores observaram a formação de duas fases cristalinas durante a análise de DRX da amostra LSRuZ : a fase pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) e a fase perovskita SrZrO_3 . Através da redução a temperatura programada, os autores observaram que o metal Ru quando substituído na estrutura pirocloro é redutível. Os autores notaram que a substituição do Ru na estrutura pirocloro faz com que esse precursor torne-se mais economicamente viável, apresentando a mesma atividade catalítica da amostra dopada com Rh.

Park *et al.* (2003) investigaram a atividade catalítica de catalisadores obtidos a partir dos seguintes pirocloros $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm} \text{ e } \text{Gd}$) frente a reação de combustão do metano. Essas estruturas foram sintetizadas por um processo de precipitação (método hidrotérmico), no qual a mistura dos metais dissolvidos era gotejada em uma solução diluída de amônia ($\text{pH} > 10$), sob agitação vigorosa. Após 2h de agitação o precipitado era centrifugado e lavado em água deionizada. Para a reação de combustão de metano foram utilizados 200mg de catalisador, uma mistura reacional de 1% de O_2 e 0,2% CH_4 balanceado com hélio, com um fluxo total de 50 mL/min e velocidade espacial de $10^5/\text{h}$, variando a temperatura de 473 para 973K. Antes da reação todas as amostras passaram por um tratamento de 1h em fluxo de He a 1073K. Os autores concluíram que a estrutura pirocloro apresenta vacâncias de oxigênio, e estas podem servir de sítios ativos para a reação de oxidação do metano. Dentre todos os compostos estudados o que apresentou a melhor atividade catalítica foi o oriundo do $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ a 973K.

Gaur *et al.*, (2011) estudaram as propriedades catalíticas de materiais derivados da estrutura pirocloro na reação de reforma seca do metano, avaliando o efeito da substituição dos íons presente nas posições A e B da estrutura pirocloro. Eles prepararam e testaram as seguintes amostras: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_7$ (LRZ, $x=0,112$ e 2), $\text{La}_{1,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Zr}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_7$ (LCRZ, $x=0,055$ e 1), $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ (LNZ, $x=0,112$ e 1) e $\text{La}_{1,97}\text{Sr}_{0,03}\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LSZ). Através da análise de difração de raios-X (DRX) os autores observaram que todas as amostras sintetizadas apresentaram a formação de uma estrutura celular cúbica, sendo a fase cristalina $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a que prevaleceu. Na Tabela 2.10 são apresentados os dados de área superficial, volume de poros, diâmetro médio dos poros e teor metálicos das amostras estudadas.

A atividade catalítica dos pirocloros foi testada por Gaur *et al.* (2011) nas seguintes condições reacionais: inicialmente 100mg de precursor foram pré-tratados em atmosfera oxidante a 1073K com uma rampa de aquecimento de 10K/min. Após essa etapa os pirocloros eram purgados com hélio por 30min. A alimentação reacional era feita a 1023K com $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ de 5,5/5,5/89 e velocidade espacial de $24,000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$. Entre os materiais precursores estudados o LCRZ ($\text{La}_{1,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Zr}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_7$) foi o mais eficiente, pois apresentou a maior atividade, estabilidade e resistência aos depósitos de coque. Segundo os autores, o catalisador obtido do pirocloro dopado com níquel apresentou um alto nível de desativação devido ao acúmulo de coque e baixa quantidade de sítios ativos.

Tabela 2.10-Resultado das análises físicas dos catalisadores com estrutura pirocloro (GAUR *et al.* 2011).

Catalisador	Área superficial BET (m ² /g)	Volume total de poros (cc/g) x 10 ^{3a}	Diâmetro médio dos poros (nm)	Teor de metal ^b (wt%)
LNZ	1,35 ± 0,13	11 ± 0,33	46,9 ± 1,54	1,1
LRZ	9,54 ± 0,43	78,2 ± 1,51	32,1 ± 0,07	1,8
LCRZ	9,75 ± 0,34	108,1 ± 1,48	42,5 ± 1,2	0,88
LSZ	9,25 ± 1,33	79,3 ± 1,71	32,5 ± 1,54	-
LZ	14,5 ± 0,06	77,8 ± 0,14	21,4 ± 0,05	-

^a Determinado a partir de medida texturais.

^b Determinado a partir de ICP.

Cheng *et al.* (2009) estudaram a estrutura pirocloro La₂Zr₂O₇ e substituída La₂TM_{0,3}Zr_{1,7}O_{7-y} (Tm= Fe, Mn e Co) frente a reação de combustão do metano em temperaturas altas e moderadas. Essas amostras foram preparadas pelo método de coprecipitação e caracterizadas por diferentes técnicas. Os autores mostraram que a adição de metais de transição na estrutura pirocloro influência no comprimento da ligação Zr-O, na temperatura de formação da fase La₂Zr₂O₇ e nas propriedades redox do pirocloro. A atividade dos catalisadores obtidos a partir do La₂TM_{0,3}Zr_{1,7}O_{7-y} na reação de combustão do metano é altamente dependente das propriedades textuais das amostras (área BET e tamanho de cristais). Entre todos os catalisadores estudados por esses autores o dopado com Fe foi o que apresentou a melhor atividade.

Pakhare *et al.* (2012) estudaram três materiais obtidos a partir de pirocloros frente a reação de reforma seca do metano: La₂Zr₂O₇ (LZ) e duas amostras substituídas no sítio B, a primeira por 2% de Ru (LRuZ) e a segunda por 3,78% de Pt (LPtZ). A análise de DRX confirmou a formação da fase pirocloro nas três amostras. Através do TPR de hidrogênio, os autores observaram que a amostra dopada com Pt apresenta uma maior temperatura de redução do que a com Ru, o que indica que a LPtZ é menos redutível e estável. Através da análise de reação a temperatura programada (TPSR) da reforma seca do metano, os autores observaram a temperatura *light-off* dos pirocloros e o efeito da substituição do metal no sítio B. Na Figura 2.17 são apresentados os perfis de TPSR obtidos por Pakhare *et al.*, (2012) para os pirocloros na faixa de 313 a 1173K, a pressão de 1 atm e velocidade espacial de 48,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹. Nessa análise foram

utilizados 50 mg de catalisador. Inicialmente, as amostras foram secas a 573K em fluxo de hélio, após esse pré-tratamento seguia-se para o TPSR. Nota-se que a amostra LZ não apresentou uma conversão significativa de CH_4 e CO_2 em nenhuma temperatura. Os autores justificam esse comportamento devido à falta de um metal ativo na estrutura pirocloro. Como as amostras não foram reduzidas antes do TPSR os autores afirmam que inicialmente o H_2 produzido é utilizado para reduzir a Pt e o Ru criando mais sítios ativos para que a reação aconteça. Através do TPSR os autores concluíram que a temperatura de light off do catalisador dopado com Ru é 318K menor do que o do material contendo Pt, sendo ambas na faixa de 873K a 1073K.

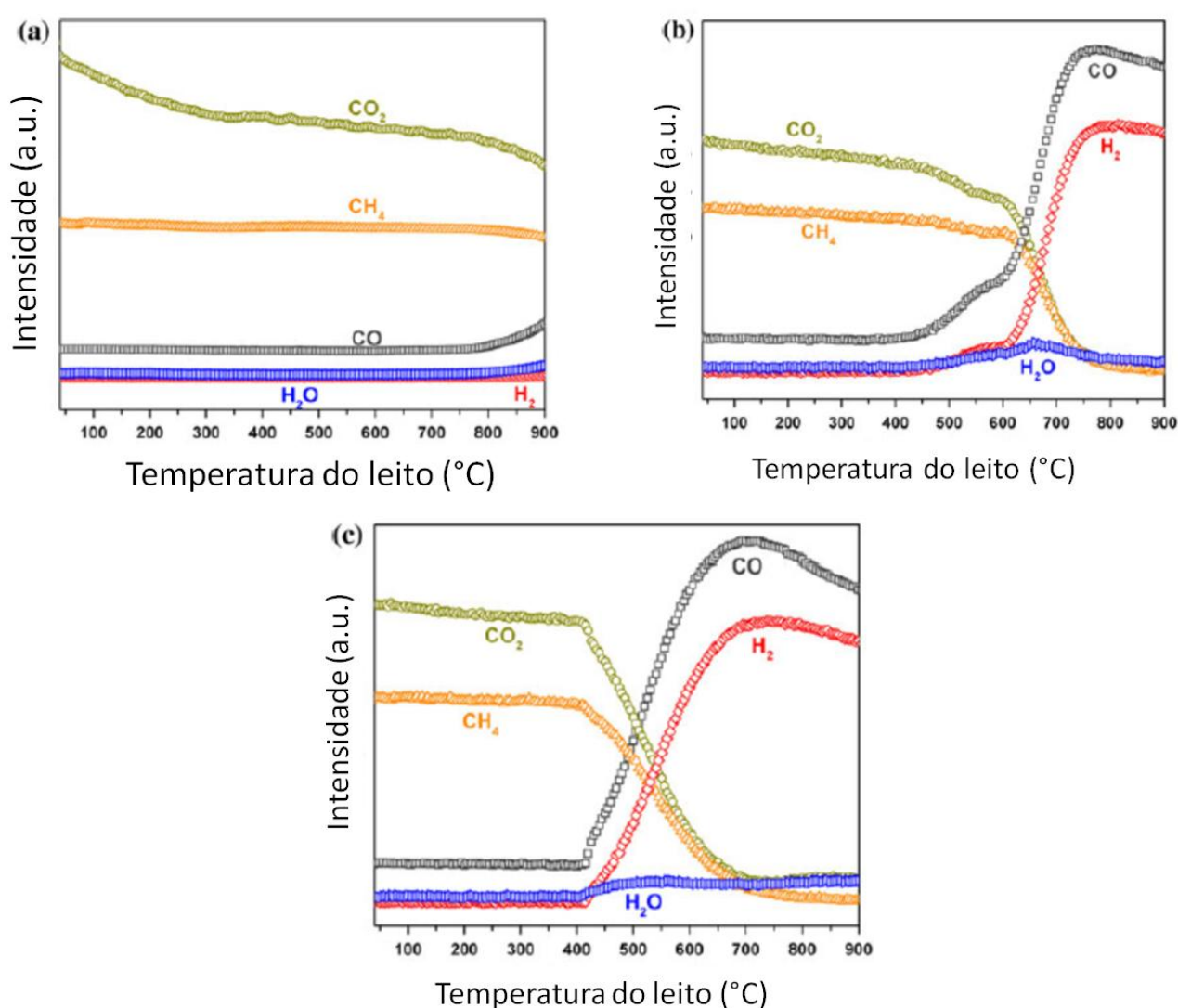


Figura 2.17-Perfis de TPSR (a) LZ, (b) LPtZ e (c) LRuZ na faixa de 313 a 1173K a pressão de 1 atm e velocidade espacial de $48,000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$

Fonte: PAKHARE *et al.* (2012)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Análise termodinâmica

O equilíbrio termodinâmico é atingido quando a energia livre de Gibbs total de um sistema fechado à temperatura e pressão constante atinge o valor mínimo. Para calcular o ponto em que essa energia atinge seu menor valor, ou seja, o ponto de equilíbrio termodinâmico utilizou-se a metodologia Lagrangeana.

A energia de Gibbs total de um sistema monofásico é função apenas dos números de mols, considerando-se que a temperatura e a pressão já estejam especificadas. Então, o objetivo resume-se em encontrar um conjunto de número de mols que minimize a energia total de Gibbs desse sistema, seguindo as restrições impostas pelos balanços de massa.

Inicialmente, são formulados os balanços de massa atômico dos elementos do sistema e introduzidos os multiplicadores de Lagrange (λ), obtendo-se a Equação 3.1.

$$\sum_k \lambda_K (\sum_i n_i a_{ik} - A_K) \quad (3.1)$$

Na qual,

K= Tipos de átomos presentes no sistema (C, H, O etc.);

i=Tipos de compostos presentes;

λ_K = Multiplicador de Lagrange;

a_{ik} = Número de cada tipo de átomo presente em cada composto;

A_K = Número total de cada átomo presente no sistema.

A Equação 3.2 é composta pela energia de Gibbs total do sistema mais a Equação 3.1.

$$F = G^T + \sum_k \lambda_K (\sum_i n_i a_{ik} - A_K) \quad (3.2)$$

A Equação 3.2 é função objetivo a ser minimizada, o valor mínimo dessa Equação ocorre quando todas as derivadas parciais dessa função forem zero, o que pode ser observado na Equação 3.3.

$$\left(\frac{\delta F}{\delta N_i}\right)_{T,P,N_j} = \left(\frac{\delta G^T}{\delta N_i}\right)_{T,P,N_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (3.3)$$

Na qual,

$$\left(\frac{\delta G^T}{\delta N_i}\right)_{T,P,N_j} = \text{Potencial Químico} = \mu_i$$

O potencial químico é dado pela Equação 3.4.

$$\mu_i = \Delta G_{fi}^i + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (3.4)$$

Na qual,

$$\hat{f}_i = y_i \hat{\phi}_i P$$

A equação de equilíbrio para o sistema com pressão baixa e temperaturas altas, ou seja, em condições que se aproximam de gás ideal, está sendo apresentada pela Equação 3.5.

$$\Delta G_{f1}^0 + RT \ln(y_i) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (3.5)$$

Na Equação 3.5 o ΔG_{f1}^0 está à pressão atmosférica (1atm) e é corrigido para a temperatura através da Equação 3.6.

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^0 - \Delta H_0^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{RT} dT \quad (3.6)$$

Na qual,

ΔH_0^0 = Entalpia de formação na temperatura de 298K e pressão de 1atm;

ΔC_p^0 = Variação do Calor Específico na pressão de 1 atm;

R= Constante universal dos gases (0,082 L.atm K⁻¹ mol⁻¹);

T₀= Temperatura de 298K;

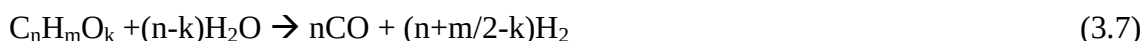
T = Temperatura do sistema;

ΔG_0^0 = Entalpia livre de Gibbs na temperatura de 298K e pressão de 1atm.

ΔG^0 = Entalpia livre de Gibbs na temperatura do sistema e pressão de 1atm.

3.1.2. Reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo.

A reação de reforma a vapor para os compostos oxigenados é representada pela Equação 3.7.



Outras reações ocorrem paralelamente a esta reação como, por exemplo, a deslocamento da gás-água e a reação de metanação (TRANE *et al.*, 2012), que são apresentadas abaixo pelas Equações 3.8 e 3.9, respectivamente.



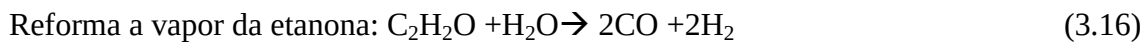
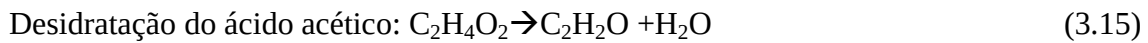
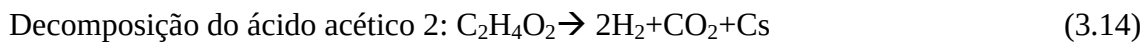
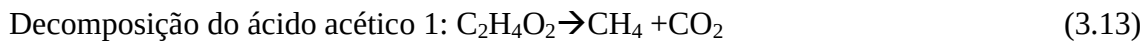
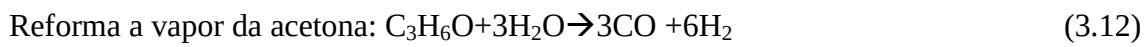
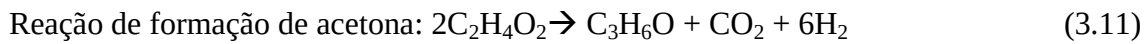
Essas reações serviram de base para a escolha dos compostos presentes na análise termodinâmica, tanto dos compostos modelo como do próprio bio-óleo. Ressalta-se que em cada análise realizada, foram adicionados alguns compostos característicos, cuja escolha foi feita com base em testes experimentais reacionais encontrados na literatura.

3.1.3. Ácido Acético.

O ácido acético é um composto bastante utilizado como modelo da fração aquosa do bio-óleo. Por estar presente em grande quantidade na fração aquosa do bio-óleo. A Equação química que representa a reforma a vapor do ácido acético é apresentada abaixo:



Segundo Hu e Lu (2010), que estudaram essa reação frente a diversos metais e também em diferentes temperaturas, os principais compostos que aparecem durante o processo reacional são: hidrogênio, ácido acético, dióxido de carbono, acetona, etanona, metano, monóxido de carbono, água e carbono sólido. Diante dessa quantidade de compostos utilizados, foram necessárias mais algumas equações para representar os processos reacionais que acontecem paralelamente. Trane *et al.*, (2012) propuseram as seguintes:



Para a aplicação do método dos multiplicadores Indeterminados de Lagrange, as espécies escolhidas foram as observadas no trabalho de Hu e Lu (2010), Vagia e Lemonidou (2010) e do Vagia e Lemonidou (2008a), o que resultou em um total de 9 espécies: 8 no estado gasoso e 1 no estado sólido. Os átomos presentes nessas espécies são: C, H e O. Isso gera um valor de k igual a 3.

Aplicando a Equação 3.5 nesse sistema obtêm-se as seguintes equações a serem resolvidas simultaneamente visando encontrar os valores dos números de mols e dos multiplicadores de Lagrange. Cada uma dessas Equações está relacionada ao um número (apresentado antes da Equação), esse número foi utilizado para identificar qual o composto que a reação representa no programa.

$$(1) \quad \text{H}_2: \Delta G_f^0 1 + \text{RTln}\left(\frac{N_1}{N_{\text{TG}}}\right) + 2\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.17)$$

$$(2) \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2: \Delta G_f^0 2 + \text{RTln}\left(\frac{N_2}{N_{\text{TG}}}\right) + 2\lambda_{\text{C}} + 2\lambda_{\text{O}} + 4\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.18)$$

$$(3) \quad \text{CO}_2: \Delta G_f^0 3 + \text{RTln}\left(\frac{N_3}{N_{\text{TG}}}\right) + \lambda_{\text{C}} + 2\lambda_{\text{O}} = 0 \quad (3.19)$$

$$(4) \quad \text{C}_3\text{H}_6\text{O}: \Delta G_f^0 4 + RT \ln \left(\frac{N_4}{N_{\text{NTG}}} \right) + 3\lambda_C + 1\lambda_O + 6\lambda_H = 0 \quad (3.20)$$

$$(5) \quad \text{C}_2\text{H}_2\text{O}: \Delta G_f^0 5 + RT \ln \left(\frac{N_5}{N_{\text{NTG}}} \right) + 2\lambda_C + 1\lambda_O + 2\lambda_H = 0 \quad (3.21)$$

$$(6) \quad \text{CH}_4: \Delta G_f^0 6 + RT \ln \left(\frac{N_6}{N_{\text{NTG}}} \right) + 1\lambda_C + 4\lambda_H = 0 \quad (3.22)$$

$$(7) \quad \text{CO}: \Delta G_f^0 7 + RT \ln \left(\frac{N_7}{N_{\text{NTG}}} \right) + \lambda_C + \lambda_O = 0 \quad (3.23)$$

$$(8) \quad \text{H}_2\text{O}: \Delta G_f^0 8 + RT \ln \left(\frac{N_8}{N_{\text{NTG}}} \right) + 1\lambda_O + 2\lambda_H = 0 \quad (3.24)$$

$$(9) \quad \text{Cs}: \Delta G_f^0 9 + \lambda_C = 0 \quad (3.25)$$

Nas quais:

$$N_{\text{NTG}} = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8$$

Ou seja, o número total de mols na fase gasosa.

Sendo,

N_1 = Número de mols do hidrogênio;

N_2 = Número de mols do ácido acético;

N_3 = Número de mols do dióxido de carbono;

N_4 = Número de mols da acetona;

N_5 = Número de mols da etanona ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$);

N_6 = Número de mols do metano;

N_7 = Número de mols do monóxido de carbono;

N_8 = Número de mols da água;

Nas equações anteriores apareceram três multiplicadores de Lagrange λ_H , λ_C e o λ_O , que representam os 3 tipos de átomos encontrados no sistema. Para que eles sejam calculados é necessário inserir um balanço de massa para cada átomo. Esses balanços são apresentados abaixo:

$$C: 2N_2 + N_3 + 3N_4 + 2N_5 + N_6 + N_7 + N_9 = A_C \quad (3.26)$$

$$H: 2N_1 + 4N_2 + 6N_4 + 2N_5 + 4N_6 + 2N_8 = A_H \quad (3.27)$$

$$O: 2N_2 + 2N_3 + N_4 + N_5 + N_7 + N_8 = A_O \quad (3.28)$$

Sendo,

N_9 = Número de mols de carbono sólido;

Os valores de A_C , A_H e A_O são os dados de entrada no sistema.

$$A_C = 2(N_2)_0 \quad (3.29)$$

$$A_H = 4(N_2)_0 + 2(N_8)_0 \quad (3.30)$$

$$A_O = 4(N_2)_0 + (N_8)_0 \quad (3.31)$$

Esse sistema reacional foi implementado no Maple 15 e resolvido iterativamente utilizando a função `fsolve`.

3.1.4. Validação do programa

Para validar o programa escrito no Maple 15, utilizou-se a análise termodinâmica do ácido acético apresentada por Vagia e Lemonidou (2007). Esses autores apresentaram os seus resultados apenas graficamente. Então, a leitura dos pontos foi realizada utilizando-se o programa Scanit. Em seguida foi feita uma comparação entre os dois valores calculando-se os desvios e os erros relativos. Os erros relativos entre as duas medidas foram calculados utilizando a Equação 3.32.

$$\text{Erro (\%)}: \left(\frac{|\text{valor calculado} - \text{valor de VAGIA e LEMONIDOU, (2007)}|}{\text{valor de VAGIA e LEMONIDOU, (2007)}} \right) * 100 \quad (3.32)$$

3.1.5. Acetol.

Na literatura existem estudos de análise termodinâmica de diversos compostos modelos da fração aquosa do bio-óleo como, por exemplo, o ácido acético, etileno glicol, acetona (VAGIA e LEMONIDOU, 2007; VAGIA e LEMONIDOU, 2008b), butanol (WANG, 2011), ácido láctico (AKTAŞ *et al.*, 2009). Mas ainda não foi reportada

a análise termodinâmica completa do acetol. Contudo é possível encontrar artigos que apresentam testes experimentais do acetol como um composto modelo da fração aquosa do bio-óleo (MEDRANO *et al.*, 2009; BIMBELA *et al.*, 2012; RAMOS *et al.*, 2007).

Segundo Ramos *et al.* (2007) a quantidade de acetol encontrada na fração aquosa do bio-óleo pode chegar a 7,82% em peso. A reforma a vapor do acetol é dada pela seguinte equação (MEDRANO *et al.*, 2009):



Ramos *et al.* (2007) afirmam que além das reações 3.33 e 3.34 ainda ocorrem reações paralelas a estas. Por exemplo, a reação de reforma a vapor do metano, reação de deslocamento de água e a reforma dos compostos com C_2 . A escolha das espécies foi baseada no trabalho de Medrano *et al.* (2009). São elas: hidrogênio, acetol, dióxido de carbono, etileno, etano, acetona, metano, monóxido de carbono, água, carbono sólido, acetileno e acetaldeído, resultando um total de 12 espécies, sendo 11 no estado gasoso e 1 no estado sólido. Analogamente ao ácido acético, encontra-se apenas C, H e O, sendo o valor de k igual a 3. Aplicando-se a Equação 3.5 tem-se:

$$(1) \quad \text{H}_2: \Delta G_f^0 1 + RT \ln \left(\frac{N_1}{N_{\text{TG}}} \right) + 2\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.35)$$

$$(2) \quad \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2: \Delta G_f^0 2 + RT \ln \left(\frac{N_2}{N_{\text{TG}}} \right) + 3\lambda_{\text{C}} + 2\lambda_{\text{O}} + 6\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.36)$$

$$(3) \quad \text{CO}_2: \Delta G_f^0 3 + RT \ln \left(\frac{N_3}{N_{\text{TG}}} \right) + \lambda_{\text{C}} + 2\lambda_{\text{O}} = 0 \quad (3.37)$$

$$(4) \quad \text{C}_2\text{H}_4: \Delta G_f^0 4 + RT \ln \left(\frac{N_4}{N_{\text{TG}}} \right) + 2\lambda_{\text{C}} + 4\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.38)$$

$$(5) \quad \text{C}_2\text{H}_6: \Delta G_f^0 5 + RT \ln \left(\frac{N_5}{N_{\text{TG}}} \right) + 2\lambda_{\text{C}} + 6\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.39)$$

$$(6) \quad \text{CH}_4: \Delta G_f^0 6 + RT \ln \left(\frac{N_6}{N_{\text{TG}}} \right) + 1\lambda_{\text{C}} + 4\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.40)$$

$$(7) \quad \text{CO}: \Delta G_f^0 7 + RT \ln \left(\frac{N_7}{N_{\text{TG}}} \right) + \lambda_{\text{C}} + \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (3.41)$$

$$(8) \quad \text{H}_2\text{O}: \Delta G_f^0 8 + RT \ln \left(\frac{N_8}{N_{\text{NTG}}} \right) + 1\lambda_{\text{O}} + 2\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.42)$$

$$(9) \quad \text{Cs}: \Delta G_f^0 9 + \lambda_{\text{C}} = 0 \quad (3.43)$$

$$(10) \quad \text{C}_2\text{H}_2: \Delta G_f^0 10 + RT \ln \left(\frac{N_{10}}{N_{\text{NTG}}} \right) + 2\lambda_{\text{C}} + 2\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.44)$$

$$(11) \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O}: \Delta G_f^0 11 + RT \ln \left(\frac{N_{11}}{N_{\text{NTG}}} \right) + 2\lambda_{\text{C}} + 1\lambda_{\text{O}} + 4\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.45)$$

$$(12) \quad \text{C}_3\text{H}_6\text{O}: \Delta G_f^0 12 + RT \ln \left(\frac{N_{12}}{N_{\text{NTG}}} \right) + 3\lambda_{\text{C}} + 1\lambda_{\text{O}} + 6\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (3.46)$$

Nas quais:

$$N_{\text{NTG}} = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_{10} + N_{11} + N_{12}$$

Ou seja, o número total de mols na fase gasosa.

Sendo,

N_1 = Número de mols do hidrogênio;

N_2 = Número de mols do acetol;

N_3 = Número de mols do dióxido de carbono;

N_4 = Número de mols do etileno;

N_5 = Número de mols do etano;

N_6 = Número de mols do metano;

N_7 = Número de mols do monóxido de carbono;

N_8 = Número de mols da água;

N_{10} = Número de mols do acetileno;

N_{11} = Número de mols do acetaldeído;

N_{12} = Número de mols da acetona;

Para calcular esses multiplicadores é necessário inserir um balanço de massa para cada átomo. Esses balanços estão sendo apresentados abaixo:

$$\text{C}: 3N_2 + 2N_4 + N_3 + 2N_5 + N_6 + N_7 + N_9 + 2N_{10} + 2N_{11} + 3N_{12} = A_{\text{C}} \quad (3.47)$$

$$\text{H}: 2N_1 + 6N_2 + 4N_4 + 6N_5 + 4N_6 + 2N_8 + 2N_{10} + 4N_{11} + 6N_{12} = A_{\text{H}} \quad (3.48)$$

$$O: 2N_2 + 2N_3 + N_7 + N_8 + N_{11} + N_{12} = A_0 \quad (3.49)$$

Sendo,

N_9 = Número de mols de carbono sólido;

Os valores de A_c , A_H e A_o são os dados de entrada no sistema.

$$A_c = 3(N_2)_0 \quad (3.50)$$

$$A_H = 6(N_2)_0 + 2(N_8)_0 \quad (3.51)$$

$$A_o = 2(N_2)_0 + (N_8)_0 \quad (3.52)$$

Esse sistema reacional também foi implementado no Maple 15 e resolvido iterativamente.

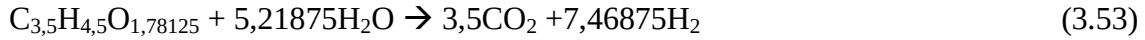
3.1.6. Bio-óleo.

O bio-óleo pode ser dividido em duas frações: uma solúvel em água e a outra não. A fração mássica do bio-óleo solúvel em água corresponde a 60-80% do total da biomassa (SIPILÃ *et al.*, 1997). Contudo, essa característica depende da matéria prima utilizada e das condições em que ela foi obtida, como pressão e temperatura.

Uma análise bastante comum de caracterização dos bio-óleos envolve a determinação das composições elementares. Chattanathan *et al.* (2012) relataram que o bio-óleo derivado da serragem apresenta 54,5% de carbono em peso, 6,7% de hidrogênio e 38,7% de oxigênio. Já o bio-óleo derivado da casca do arroz possui 41% em peso de carbono, 7,4% de hidrogênio e 51,2% de oxigênio. Para Czernik e Bridgwater (2004), no bio-óleo derivado da madeira, as composições mássicas gerais de carbono estão entre 54-58%, as de oxigênio entre 35-40% e as de hidrogênio giram em torno de 5,5 -7%. Além disso, esses autores reafirmam que a porcentagem mássica da fração aquosa do bio-óleo está entre 70-80%. Trane *et al.* (2012) mostraram que a porcentagem de carbono em massa presente nos bio-óleos de forma geral está entre 32-49%, a de oxigênio entre 44-60% e as de H estão entre 6,9-8-6%.

Com base nesses dados, a simulação foi realizada utilizando-se 100 Kg de bio-óleo e considerando que a porcentagem deste bio-óleo solúvel em água é de 75%. As porcentagens mássicas de carbono, hidrogênio e oxigênio hipotéticas consideradas nesse

trabalho aproximaram-se das composições dos óleos derivados da madeira (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004): 56% de carbono, 38% de oxigênio 6% de hidrogênio. Assim, obteve-se a seguinte equação de reforma a vapor deste bio-óleo apresentada abaixo:



Os compostos modelo da fração aquosa do bio-óleo presentes nessa simulação foram escolhidos com base na literatura: o ácido acético (RIOCHE *et al.*, 2005), o acetol (MEDRANO *et al.*, 2009), a acetona (VAGIA e LEMONIDOU, 2007), o butanol e os produtos resultantes do processo de reforma. A lista geral de todas as moléculas utilizadas contém: hidrogênio, acetol, dióxido de carbono, etileno, etano, metano, monóxido de carbono, água, carbono sólido, acetileno, acetaldeído, acetona, ácido acético, butanol e etileno glicol. Estas moléculas resultam em um total de 15 espécies, sendo 14 no estado gasoso e 1 no estado sólido. Novamente, nessas espécies encontra-se apenas C, H e O então o valor de k é 3. Assim, analogamente ao realizado para o ácido acético e para o acetol:

$$(1) \quad H_2: \Delta G_f^0 1 + RT \ln \left(\frac{N_1}{N_{TG}} \right) + 2\lambda_H = 0 \quad (3.54)$$

$$(2) \quad C_3H_6O_2: \Delta G_f^0 2 + RT \ln \left(\frac{N_2}{N_{TG}} \right) + 3\lambda_C + 2\lambda_O + 6\lambda_H = 0 \quad (3.55)$$

$$(3) \quad CO_2: \Delta G_f^0 3 + RT \ln \left(\frac{N_3}{N_{TG}} \right) + \lambda_C + 2\lambda_O = 0 \quad (3.56)$$

$$(4) \quad C_2H_4: \Delta G_f^0 4 + RT \ln \left(\frac{N_4}{N_{TG}} \right) + 2\lambda_C + 4\lambda_H = 0 \quad (3.57)$$

$$(5) \quad C_2H_6: \Delta G_f^0 5 + RT \ln \left(\frac{N_4}{N_{TG}} \right) + 2\lambda_C + 6\lambda_H = 0 \quad (3.58)$$

$$(6) \quad CH_4: \Delta G_f^0 6 + RT \ln \left(\frac{N_6}{N_{TG}} \right) + 1\lambda_C + 4\lambda_H = 0 \quad (3.59)$$

$$(7) \quad CO: \Delta G_f^0 7 + RT \ln \left(\frac{N_7}{N_{TG}} \right) + \lambda_C + \lambda_O = 0 \quad (3.60)$$

$$(8) \quad H_2O: \Delta G_f^0 8 + RT \ln \left(\frac{N_8}{N_{TG}} \right) + 1\lambda_O + 2\lambda_H = 0 \quad (3.61)$$

$$(9) \quad \text{Cs: } \Delta G_f^0 9 + \lambda_c = 0 \quad (3.62)$$

$$(10) \quad \text{C}_2\text{H}_2: \Delta G_f^0 10 + RT \ln \left(\frac{N_{10}}{N_{TG}} \right) + 2\lambda_c + 2\lambda_H = 0 \quad (3.63)$$

$$(11) \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O: } \Delta G_f^0 11 + RT \ln \left(\frac{N_{11}}{N_{TG}} \right) + 2\lambda_c + 1\lambda_O + 4\lambda_H = 0 \quad (3.64)$$

$$(12) \quad \text{C}_3\text{H}_6\text{O: } \Delta G_f^0 12 + RT \ln \left(\frac{N_{12}}{N_{TG}} \right) + 3\lambda_c + 1\lambda_O + 6\lambda_H = 0 \quad (3.65)$$

$$(13) \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2: \Delta G_f^0 13 + RT \ln \left(\frac{N_{13}}{N_{TG}} \right) + 2\lambda_c + 2\lambda_O + 4\lambda_H = 0 \quad (3.66)$$

$$(14) \quad \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O: } \Delta G_f^0 14 + RT \ln \left(\frac{N_{14}}{N_{TG}} \right) + 4\lambda_c + 1\lambda_O + 10\lambda_H = 0 \quad (3.67)$$

$$(15) \quad \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2: \Delta G_f^0 15 + RT \ln \left(\frac{N_{15}}{N_{TG}} \right) + 2\lambda_c + 2\lambda_O + 6\lambda_H = 0 \quad (3.68)$$

Nas quais o número total de mols na fase gasosa é dado por:

$$N_{TG} = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15}$$

Sendo,

N_1 = Número de mols do hidrogênio;

N_2 = Número de mols do acetol;

N_3 = Número de mols do dióxido de carbono;

N_4 = Número de mols do etileno;

N_5 = Número de mols do etano;

N_6 = Número de mols do metano;

N_7 = Número de mols do monóxido de carbono;

N_8 = Número de mols da água;

N_{10} = Número de mols do acetileno;

N_{11} = Número de mols do acetaldeído;

N_{12} = Número de mols da acetona;

N_{13} = Número de mols do etileno glicol;

N_{14} = Número de mols do butanol;

N15= Número de mols do ácido acético;

Nas equações acima, assim como nos casos anteriores, aparecem três multiplicadores de Lagrange λ_H , λ_C e o λ_O , que representam os 3 tipos de átomos encontrados no sistema. Assim como foi feito para o ácido acético e o acetol, para calcular esses multiplicadores é necessário inserir um balanço de massa para cada átomo. Esses balanços estão sendo apresentados abaixo:

$$C: 3N_2 + 2N_4 + N_3 + 2N_5 + N_6 + N_7 + N_9 + 2N_{10} + 2N_{11} + 3N_{12} + 2N_{13} + 4N_{14} + 2N_{15} = A_C \quad (3.69)$$

$$H: 2N_1 + 6N_2 + 4N_4 + 6N_5 + 4N_6 + 2N_8 + 2N_{10} + 4N_{11} + 6N_{12} + 4N_{13} + 10N_{14} + 6N_{15} = A_H \quad (3.70)$$

$$O: 2N_2 + 2N_3 + N_7 + N_8 + N_{11} + N_{12} + 2N_{13} + N_{14} + 2N_{15} = A_O \quad (3.71)$$

Sendo,

N9= Número de mols de carbono sólido;

Os valores de A_C , A_H e A_O representam a entrada do sistema. Eles foram calculados para diferentes alimentações, baseando-se na Equação 3.53.

3.2. Etapa Experimental

3.2.1. Reagentes Utilizados

Nitrato de lantânio hexahidratado – $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) – 99%

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

Nitrato de Samário hexahidratado – $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) – 99,9%

Nitrato de Praseodímio hexahidratado – $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) – 99,9%

Nitrato de Zircônio hidratado – $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) – 99,9%

Ácido Cítrico P.A (Dinâmica) – 99,5%

Etilenoglicol P.A (Dinâmica) – 99,5%

Oxigênio (99,999%)

Argônio (99,999%)

Hidrogênio ultrapuro (99,999%) da White Martins;

Mistura gasosa contendo 2% de H₂ em Argônio da White Martins;

Ar sintético da IBG Gases Especiais.

Hélio (99,999%)

Ácido Acético PA (VETEC)-99,5%

3.2.2. Preparação dos Catalisadores

Nesse trabalho foram preparados três óxidos precursores tipo perovskitas LaNiO₃ pelo método de precipitação (LIMA *et al.*, 2007) e dois pirocloros, La₂Zr_{2-x}Ni_xO₇ (x= 0,5 e 1) através do método sol-gel ou modificado de Pechini (GAUR *et al.*, 2011). Os cálculos detalhados que foram realizados durante a preparação desses 5 precursores estão apresentados no Apêndice A.

3.2.2.1. *Perovskitas- Método de precipitação*

Inicialmente, foram pesados o La(NO₃)₃.6H₂O e o Ni(NO₃)₂.6H₂O . No caso dos catalisadores substituídos, pesou-se também o Sm(NO₃)₃.6H₂O e o Pr(NO₃)₃.6H₂O. Em seguida, foi preparada uma solução aquosa com os metais, utilizando água deionizada. Adicionou-se rapidamente e sob agitação vigorosa uma solução aquosa de carbonato de sódio (0,5M) à mistura dos metais, até que o meio reacional atingisse um pH de 8.

Após a precipitação, o material obtido foi filtrado a vácuo para a remoção de qualquer impureza que pode ter permanecido no processo. Essa lavagem foi realizada com água deionizada até que o pH do líquido residual atingisse um valor constante, próximo ao pH da água deionizada utilizada na lavagem. A seguir o precipitado foi lavado com álcool etílico comercial (500 mL) para secagem desse material.

O sólido lavado foi seco em estufa a aproximadamente 338K, por 20 horas, moído e, em seguida, submetido à calcinação com fluxo de ar de aproximadamente 50mL/min. Os três precursores foram aquecidos a 723K por 5 horas, e mantidos a temperatura constante por 4 horas. Em seguida, foram novamente aquecidos até 1173K a uma taxa de 5K/min e mantidos a esta temperatura por 6 horas.

Os 3 precursores tipo perovskitas obtidos foram: LaNiO₃, La_{0,9}Sm_{0,10}NiO₃ (LaSmNiO₃) e o La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ (LaPrNiO₃).

3.2.2.2. Pirocloro-Método Sol-Gel

Preparou-se uma solução aquosa com os nitratos precursores dos metais $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, utilizando água deionizada. Adicionou-se a essa mistura uma solução de ácido cítrico, com a relação molar de ácido cítrico e os metais de 1,2:1. Em seguida, a solução foi aquecida até 348K sob agitação vigorosa. Adicionou-se o etileno glicol (a relação molar de etileno glicol para ácido cítrico foi de 1:1), para a completa complexação. A mistura foi mantida em uma temperatura entre 343-348K com agitação vigorosa até ocorrer à formação do material viscoso.

Esse gel foi levado à estufa a temperatura de aproximadamente 373K para que a água remanescente fosse totalmente evaporada por aproximadamente 12h. O material resultante foi desaglomerado e submetido à calcinação com fluxo de ar sintético de aproximadamente 50mL/min. Os dois pirocloros foram aquecidos a 723K, mantidos à essa temperatura por 4 horas. Em seguida, foram novamente aquecidos até 1273K a uma taxa de 5K/min e mantidos a 1273K por 6 horas. Os pirocloros obtidos foram: $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ ($x = 0,5, 1$), onde $x = 0,5$ representa uma substituição de 25% de zircônio e $x=1$ uma substituição de 50% desse metal.

3.2.3. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores visa determinar as características físicas e químicas dos materiais, e correlacioná-las com o comportamento catalítico.

3.2.3.1. Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å). Estas análises foram efetuadas utilizando 2θ entre 10 e 80°, e um passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos por passo.

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes, o tamanho de cristalitos e os parâmetros de rede cristalina. As fases perovskitas e pirocloro encontradas através do DRX foram analisadas qualitativamente, fazendo-se uso de fichas do banco de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database).

Para determinar o tamanho médio de cristalito da perovskita e pirocloro, através do alargamento do pico de difração correspondente a essas fases e à meia altura (β), utilizou-se a Equação de Scherrer (3.72) apresentada abaixo:

$$d(nm) = \frac{0,1 * K * \lambda}{\{\beta * \cos(\theta)\}} \quad (3.72)$$

Na qual:

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($\text{CuK}_{\alpha} = 1,540 \text{ \AA}$)

K é a constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de β . Neste caso, $K=0,9$.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

Posteriormente, as amostras calcinadas foram submetidas a um tratamento térmico sob atmosfera redutora de H_2 puros e em seguida, passivados a 274 K utilizando um banho de gelo, sob fluxo de 5% de O_2 . Então, novamente a técnica de DRX foi utilizada para identificação das fases presentes nas amostras reduzidas/passivadas.

O consumo experimental de hidrogênio foi calculado utilizando os perfis de TPR obtidos, esses valores foram divididos pelo consumo de hidrogênio teórico, obtendo-se os graus de redução.

3.2.3.2.Redução à Temperatura Programada (TPR)

O fundamento da redução a temperatura programada (RTP) está em reduzir espécies metálicas presentes em um sólido por meio da passagem, através deste, de uma mistura gasosa redutora (normalmente H_2 diluído em um gás inerte) associada a um regime de aquecimento programado.

As medidas de TPR foram acompanhadas por um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo marca Balzers. O reator utilizado era de quartz e foi aquecido por um forno de cerâmica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura.

A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 50 mg. As amostras foram submetidas à redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura contendo 2% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 K/min até

atingir a temperatura de 1273 K, permanecendo constante por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado durante o aumento de temperatura por meio de um espectrômetro de massas. Para a determinação da quantidade de H₂ consumida pelo catalisador, foram injetados pulsos de hidrogênio puro após a análise de TPR.

3.2.3.3. Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

Durante a análise de TPSR foi utilizada 50mg da amostra. As perovskitas foram ativadas mediante aumento linear de temperatura (10 K/min) até 973K, sob fluxo de 30 mL/min de H₂ puro, permanecendo nesta temperatura por 2 horas. Em seguida, o fluxo de H₂ era trocado por He (30 mL/min) e a temperatura era elevada até 1073K. A ativação dos pirocloros foi realizada em uma temperatura maior. Eles também foram aquecidos linearmente com uma taxa de 10K/min até 1073K, também sob fluxo de hidrogênio puro, sendo mantido a essa temperatura por duas horas. Em seguida, o fluxo de H₂ era trocado por argônio (30 mL/min) e a temperatura era elevada até 1173K.

Após este procedimento de ativação e purga, todas as amostras foram resfriadas sob fluxo de argônio até temperatura de 392K e, então, o reator era isolado e preparava-se a mistura reacional. A água e o ácido acético foram alimentados ao sistema por meio de dois saturadores, passando 30mL/min de argônio em cada um. Utilizou-se a razão molar água/composto oxigenado de 3 com as seguintes composições: 5% ácido acético:15% de água: argônio.

Após a estabilização das linhas, procedia-se o TPSR com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1273K, mediante acompanhamento por um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar. As seguintes massas foram acompanhadas: 2, 31, 32, 60, 44, 43, 58, 15, 26, 28, 18, 41, 27, 40, 17 e 16.

3.2.3.4. Dessorção a Temperatura Programa (TPD) de ácido acético

Para as perovskitas, inicialmente, pesou-se 100mg de amostra, que foram ativadas mediante aumento linear de temperatura (10K/min) até 973 K, sob fluxo de 30 mL/min de H₂ puro, permanecendo nessa temperatura por 2 horas. Na análise dos pirocloros também foi utilizado 100mg de amostra, que foram ativados a 1073K com a mesma taxa de aquecimento e em fluxo de H₂ puro e purgadas da mesma maneira das perovskitas. Em seguida, para ambas as amostras, o fluxo de H₂ era substituído por Ar (30 mL/min) por meia hora. Após este procedimento de ativação, resfriou-se a amostra sob fluxo de Ar até temperatura ambiente. Em seguida, procedia-se a adsorção através

da passagem de fluxo de Ar (30 mL/min) por um saturador com ácido acético a temperatura de 293K. Após completa quimissorção, passa-se fluxo de Ar (50 mL/min) para limpeza do ácido acético fracamente adsorvido. A dessorção a temperatura programada do ácido acético foi realizada sob fluxo de Ar e aquecimento a uma taxa de 10 K/min até 1073 K, mediante acompanhamento por um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar. As seguintes massas foram acompanhadas: 2, 31, 32, 60, 44, 43, 58, 15, 26, 28, 18, 41, 27, 40, 17 e 16.

3.2.3.5. Análise termogravimétrica (ATG)

O objetivo das análises termogravimétricas foi quantificar o depósito de carbono no catalisador. Nessas análises, utilizou-se um analisador diferencial SDT Q600 (TA instruments) acoplado a uma termobalança. As amostras (12mg) foram inicialmente aquecidas na temperatura de 393 K em atmosfera de N₂ e mantidas nesta temperatura até atingirem a massa constante. Em seguida, o N₂ foi substituído por uma atmosfera contendo 5% em volume de ar e então, as amostras foram aquecidas até 1273 K com uma taxa de 10 K/min.

3.2.3.6. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Na análise de microscopia eletrônica por varredura as amostras foram recobertas por uma camada de ouro de 15nm e analisadas num microscópio Zeiss EVO MA-10. As imagens foram obtidas com zoom de 2000X tensão de aceleração de 20000 V. Com isso foi possível obter imagens da superfície dos catalisadores. Além disso, com o detetor DS (Oxford Instruments X-Act) foi possível obter uma composição pontual dos catalisadores usados.

3.2.4. Testes catalíticos

3.2.4.1. Reforma a vapor do ácido acético

As reações de reforma a vapor do ácido acético foram conduzidas em um reator tubular de leito fixo de quartzo a pressão atmosférica, utilizando 10 mg de catalisador e diluído com 150 mg de inerte (SiC), para garantir uma maior homogeneização do leito. O precursor foi ativado mediante aumento linear de temperatura (10K/min) até 973 K, sob fluxo de 30 mL/min de H₂ puro, permanecendo nesta temperatura por 2 horas. Em seguida, o catalisador foi purgado por 30 min sob fluxo de 30mL de He. O sistema foi alimentado com uma mistura contendo uma razão

molar de água/ácido acético de 3 e com uma composição de 13% de ácido acético; 40% de água; 46% de Hélio sendo o fluxo total de 400mL/min. A reação foi realizada durante 24 horas a 873K. Os perfis de seletividade para a fase gasosa em base seca foram calculados através da Equação 3.73:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Número de mols do produto A}}{\text{Número de mols totais dos produtos}} \quad (3.73)$$

Os cálculos de conversão foram realizados utilizando a Equação 3.74.

$$\text{Conversão} = \frac{\text{ácido acético que entra} - \text{ácido acético que sai}}{\text{ácido acético que entra}} \quad (3.74)$$

Os produtos das reações foram analisados por um cromatógrafo gasoso, Micro GC Agilent 3000 A.

3.2.4.2. Reforma oxidativa do ácido acético

Inicialmente, os precursores foram reduzidos de maneira análoga à reação de reforma a vapor descrita anteriormente. Porém, na reação de reforma oxidativa, a alimentação dos reagentes foi realizada a partir de dois saturadores ligados em paralelo, com os valores de razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$ e $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$ e com uma composição $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$ sendo o fluxo total de 205mL/min. A reação foi realizada nas temperaturas de 873 K e 1073K. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu a gás, equipado com um detector de condutividade térmica, um detector por ionização de chama, uma coluna Carboxen 1010 Plot e uma coluna Rtx®-5. A seletividade para os produtos gasosos em base seca e os valores de conversão foram calculados da mesma maneira da reação de reforma a vapor. Os valores de seletividade para a fase sólida foram calculados através da Equação 3.75:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Número de mols de carbono sólido}}{\text{Número de mols de ácido acético reagido}} \quad (3.75)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise termodinâmica

4.1.1. Ácido acético

O ácido acético é um dos componentes presente em maior quantidade na fração aquosa do bio-óleo. Segundo Takanabe *et al.* (2004), essa fração pode chegar a conter aproximadamente 32% em massa de ácido acético. Devido a essa participação na mistura, torna-se interessante a realização do estudo termodinâmico desse composto frente à reação de reforma a vapor (Equação 4.1), considerando-o como uma molécula modelo da fração aquosa do bio-óleo.



As composições de equilíbrio obtidas para a reação de reforma a vapor do ácido acético foram calculadas em diferentes temperaturas (400-1300K) e para diversas razões molares vapor(S)/ácido acético (F)(1-9). O efeito da pressão não foi estudado neste trabalho, pois de acordo com a literatura (ÁVILA-NETO *et al.*, 2009; DE ÁVILA *et al.*, 2011), a pressão não altera significativamente a composição de equilíbrio de reações de reforma em temperaturas altas (acima de 1173 K). A alimentação do programa consistiu apenas em água e ácido acético (Equação 4.1). As espécies consideradas nessa análise foram: hidrogênio, ácido acético, monóxido de carbono, etenona, acetona, metano, dióxido de carbono, água e carbono sólido, sendo que a escolha desses compostos baseou-se em testes experimentais observados na literatura (HU e LU, 2010; DAVIDIAN *et al.*, 2008).

Para a validação do programa utilizou-se o trabalho de Vagia e Lemonidou (2007) que apresenta a análise termodinâmica do ácido acético em diferentes temperaturas (400-1300K) e razões S/F (1-9), realizada no Aspen Plus, um software comercial. Na Tabela 4.1 é possível observar uma comparação entre os dados apresentados por esses autores e os resultados calculados neste trabalho pela metodologia Lagrangeana implementada no Maple 15. Essa comparação será apresentada apenas para a relação S/F igual a 6, mas todos os outros gráficos obtidos por esses autores estão sendo apresentados na revisão bibliográfica.

Tabela 4.1-Comparação entre os valores de fração molar em base seca obtidos através do programa escrito no Maple 15 e os apresentados por VAGIA e LEMONIDOU (2007), para diferentes temperaturas e a razão vapor (S)/ácido acético(F) de 6.

Temp. (K)	H ₂		CH ₄		CO		CO ₂	
	Este trabalho	Vagia e Lemonidou (2007)	Este trabalho	Vagia e Lemonidou (2007)	Este trabalho	Vagia e Lemonidou (2007)	Este trabalho	Vagia e Lemonidou (2007)
400	0,0026	0,0000	0,4980	0,5000	0,0000	0,0000	0,4993	0,5
500	0,0335	0,0323	0,4749	0,4770	0,0000	0,0000	0,4916	0,494
600	0,1633	0,1680	0,3772	0,3770	0,0012	0,0000	0,4583	0,461
700	0,3865	0,3970	0,2074	0,2060	0,0109	0,0129	0,3952	0,4
800	0,5664	0,5710	0,0636	0,0677	0,0464	0,0452	0,3236	0,32
900	0,6263	0,6290	0,0062	0,0097	0,0962	0,0935	0,2713	0,277
1000	0,6218	0,6260	0,0004	0,0000	0,1330	0,129	0,2448	0,255
1100	0,6119	0,6100	0,0000	0,0000	0,1642	0,161	0,2239	0,232
1200	0,6031	0,6060	0,0000	0,0000	0,1906	0,184	0,2063	0,216
1300	0,5962	0,6000	0,0000	0,0000	0,2113	0,206	0,1925	0,194

Avaliando a Tabela 4.1, nota-se que os valores obtidos pela metodologia Lagrangeana estão bem próximos dos apresentados por Vagia e Lemonidou (2007). Os erros relativos e os desvios foram calculados em toda a faixa de temperatura (400-1300K) e estão sendo apresentados na Tabela 7.1, que se encontra no apêndice B. Esses resultados indicam que a metodologia proposta é adequada, já que os dados coletados estão coerentes com os encontrados na literatura, seguindo um comportamento similar.

Durante a análise termodinâmica da reação de reforma do ácido acético observou-se a formação de H₂, CO, CO₂, CH₄ e C(s). A Figura 4.1 apresenta as curvas das frações molares em base seca do hidrogênio, dióxido de carbono, metano e monóxido de carbono ao longo das temperaturas estudadas e para as diferentes condições de alimentação ($1 \leq S/F \leq 9$). Em toda a faixa de temperatura estudada, é possível obter 100% de conversão de ácido acético, já que todo o ácido alimentado ao programa é convertido nos produtos citados anteriormente. Além disso, não se observou a formação de etenona ou acetona em nenhuma das condições testadas.

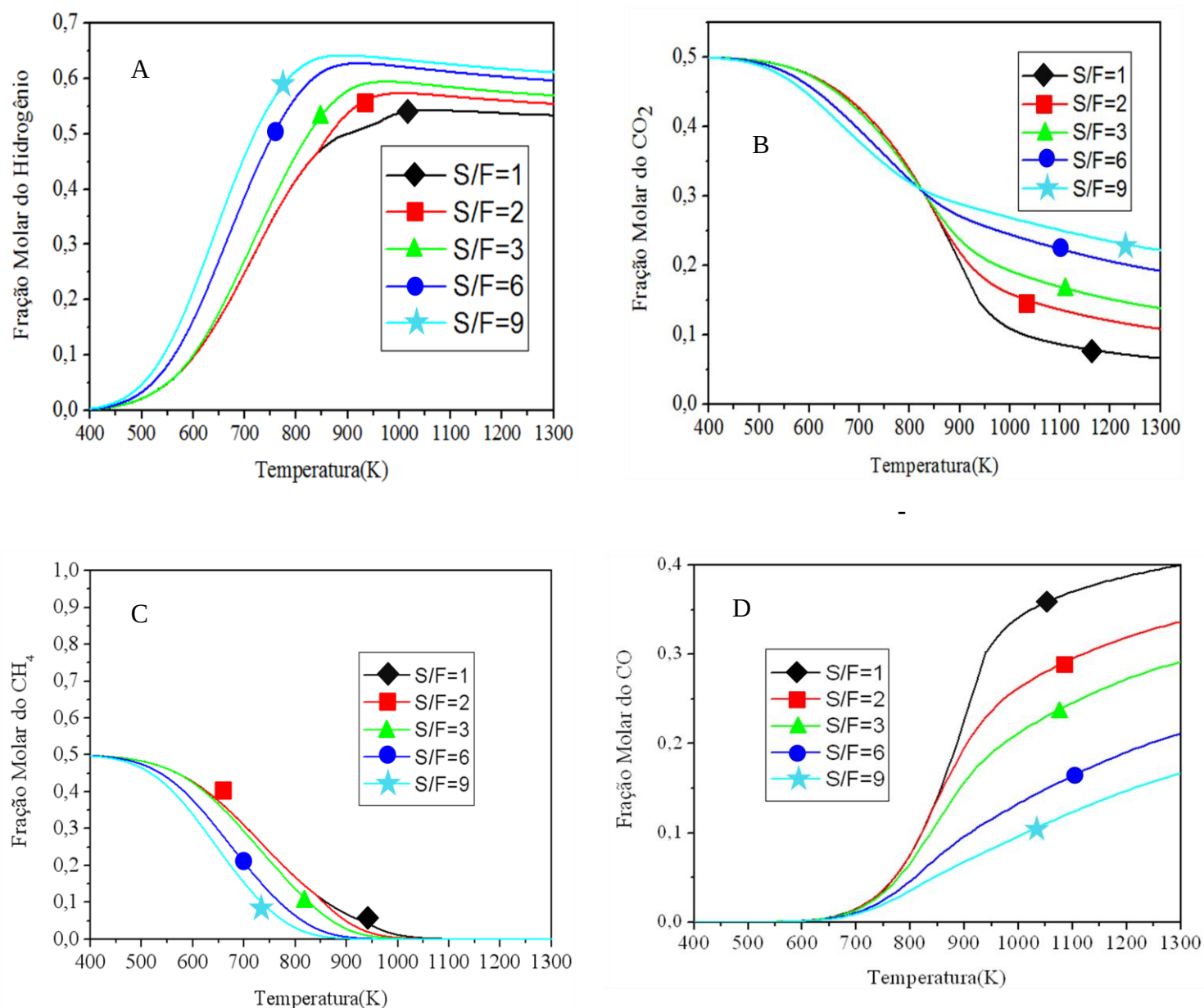


Figura 4.1-Fração Molar em base seca frente a reação de reforma a vapor do ácido acético em função da temperatura e da razão vapor (S)/ácido acético(F) para o: (A)- Hidrogênio; (B)- Dióxido de carbono; (C)- Metano; (D)- Monóxido de carbono.

As possíveis reações envolvidas na reação de reforma a vapor do ácido acético estão sendo apresentadas pelo conjunto de Equações (4.2-4.7) exibidas abaixo:





Na Figura 4.2 são apresentados os logaritmos naturais das constantes de equilíbrio das reações citadas acima. Essa é uma maneira de discutir melhor qual reação é favorecida de acordo com temperatura. Uma análise semelhante para os processos de reforma do etanol foi apresentada por De Ávila *et. al.* (2011).

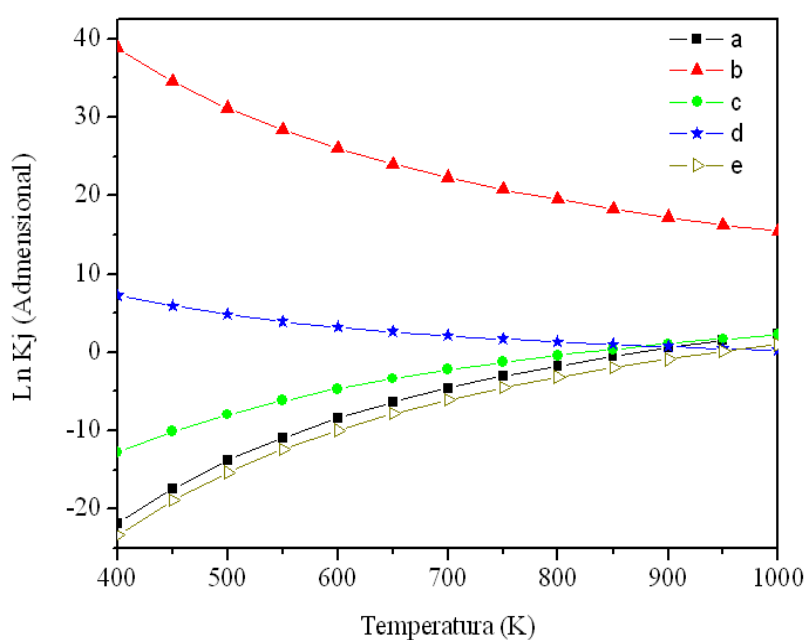


Figura 4.2-Comportamento dos logaritmos naturais das constantes de equilíbrio de acordo com a variação da temperatura.

Na Figura 4.3 é apresentado uma proposta de mecanismo reacional que faz a união das sugestões de caminhos reacionais propostos por Wang *et al.* (2012) e Wang *et al.* (1996) para a reação de reforma a vapor do ácido acético. Baseando-se nesta proposta e nas reações indicadas anteriormente (4.2 a 4.7) é possível esclarecer o comportamento termodinâmico dessa reforma a vapor.

Inicialmente o ácido acético se adsorve preferencialmente na superfície do catalisador formando a espécie acetato, que em seguida se quebra gerando a molécula intermediária CH_2CO , de acordo com a reação 4.2 (WANG *et al.*, 2012). Como pode ser visto na Figura 4.2, essa reação (4.2) é favorecida com o aumento da temperatura,

então quanto mais aquecido estiver o sistema, mais o ácido acético irá sofrer quebras. Após ocorrer a formação desse intermediário (CH_2CO), ele segue para um novo processo de quebra, reação 4.3, que dá origem ao metano e ao monóxido de carbono. Segundo a Figura 4.6 a reação 4.3 apresenta um alto valor para a constante de equilíbrio em toda a faixa de temperatura estudada, o que justifica o fato da fração molar em base seca do CH_2CO ser nula em todas as condições termodinâmicas estudadas.

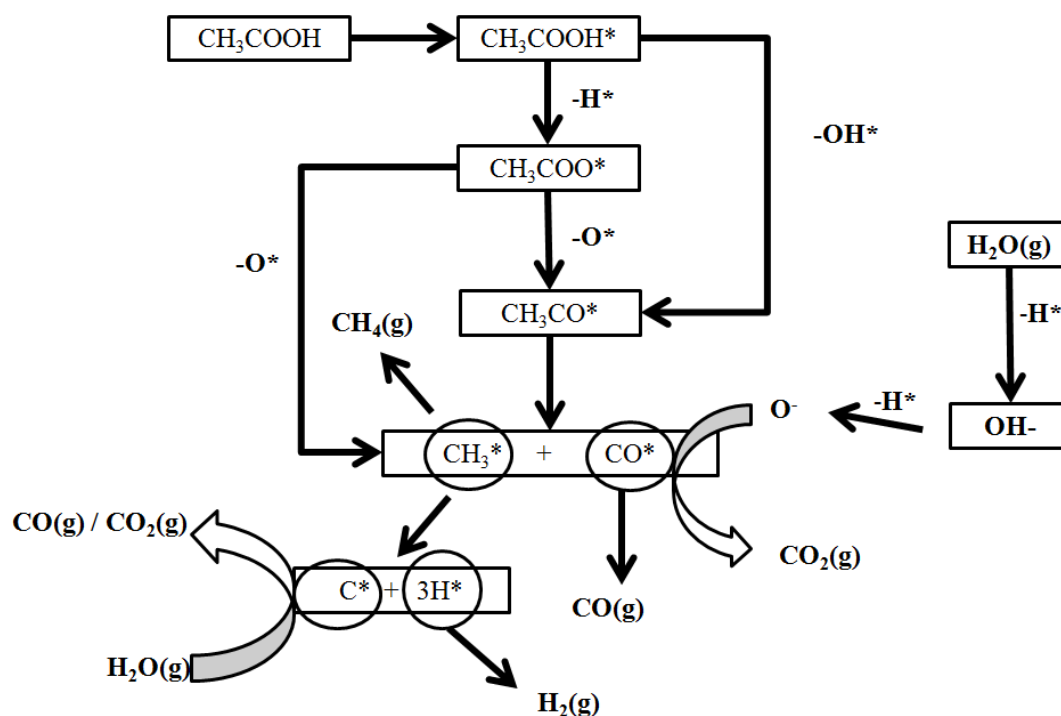


Figura 4.3-Mecanismo reacional proposto baseado-se nos trabalhos de WANG *et al.*, 2012 e WANG *et al.*, 1996

A Figura 4.1-A mostra que a fração molar do hidrogênio é muito sensível à variação de temperatura, pois à medida que o sistema é aquecido, ocorreu um aumento na quantidade de hidrogênio produzido. O ponto máximo de produção de H_2 está próximo a 850K. Após essa temperatura acontece a estabilização da fração molar do hidrogênio, para todas as relações S/F estudadas. Observou-se também que a relação S/F interfere consideravelmente na quantidade de hidrogênio observada. Para S/F=9 houve a maior produção de hidrogênio, enquanto que a menor produção foi observada para a relação S/F=1. Isso provavelmente ocorre porque quanto maior a quantidade de água alimentada, maior a disponibilidade de hidrogênio dentro do sistema reacional.

A Figura 4.1-B apresenta a variação da fração molar do CO₂ com a temperatura nas diferentes relações S/F estudadas. Observa-se que, em temperaturas baixas, o sistema apresenta altas frações de dióxido de carbono e que à medida que a temperatura aumenta, estas frações decrescem. Nota-se que uma maior relação S/F gera um acréscimo na fração de CO₂, contudo o aumento da temperatura causa o efeito contrário. Esse comportamento pode ser justificado através da reação 4.6. Essa reação é desfavorecida com o aumento da temperatura (Figura 4.2), o que acarreta a diminuição na fração molar do CO₂. Além disso, através dessa reação (4.6) também é possível explicar o fato de que quanto maior a quantidade de água disponível no sistema, menor a quantidade de CO e maior a de CO₂ observadas.

A Figura 4.1-C apresenta o comportamento da fração molar do metano em base seca na faixa de temperatura e razão S/F estudadas. No início a fração molar do metano está em torno de 0,5 e diminui de acordo com o aumento da temperatura até desaparecer totalmente. A Figura 4.1-D mostra o desempenho da fração molar do monóxido de carbono. Observa-se que para baixas temperaturas a quantidade de monóxido de carbono presente no sistema tende a zero, e que essa fração molar eleva-se com o aumento da temperatura. O monóxido de carbono é formado apenas em temperaturas próximas a 600K. Assim como observado para o metano, pode-se dizer que, quanto maior a relação S/F, menor a fração molar desse gás presente no sistema. O metano e o monóxido de carbono são produzidos através da reação 4.3. Nota-se que a reação de quebra do metano (4.5) é favorecida com o aumento da temperatura, o que explica a diminuição da fração molar do metano observada à medida que o meio reacional aquece. Ao mesmo tempo em que o CH₄ diminui observa-se um aumento na fração molar do CO, o que pode ser justificado por meio da reação 4.6 (reação de quebra da água). Basagiannis e Verykios (2006) também reportaram esse mesmo comportamento para o metano e para o CO em temperaturas abaixo de 773K. Eles afirmaram que, nessas condições, a reação de decomposição do ácido acético prevalece ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$), e à medida que a temperatura aumenta começa a ocorrer a reação de reforma a vapor do ácido acético.

Na Figura 4.4 são apresentadas as curvas de variação do número de mols do carbono sólido ao longo da temperatura para as diversas condições de alimentação. Os resultados evidenciam que a quantidade de carbono formado depende da temperatura e da razão S/F alimentada. Para altas razões S/F praticamente não se observa a formação

de carbono sólido em nenhuma das temperaturas estudadas, enquanto que para razões menores o carbono aparece consideravelmente.

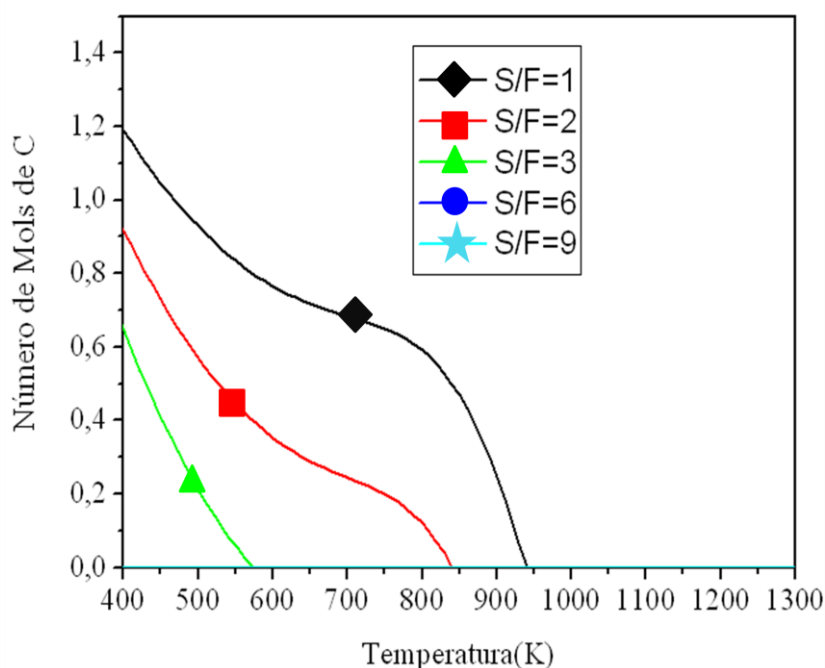


Figura 4.4—Número de mols do carbono sólido em base seca frente a reação de reforma a vapor do ácido acético em função da temperatura e da razão vapor (S)/combustível(F).

A diminuição do número de mols de carbono sólido presente no sistema diante o aumento da temperatura e o acréscimo de água alimentada, pode ser justificada através da reação 4.7. Essa reação sofre um aumento da sua constante de equilíbrio diante o aquecimento do sistema, como observado na Figura 4.2. Além disso, ela é favorecida pela presença de uma maior quantidade de mols de água. Essa diminuição na quantidade de carbono sólido no sistema, foi observada na análise termodinâmica apresentada nessa dissertação e também por Cheng *et al.* (2010) e Li *et al.* (2012) que reportaram a diminuição na quantidade de carbono formado durante a reação de reforma a vapor do ácido acético devido a um aumento na quantidade de água contida no sistema reacional.

4.1.2. Acetol

Dos compostos utilizados como modelo da fração aquosa do bio-óleo, apenas para o acetol não foi reportada uma análise termodinâmica completa da reforma a vapor.

Porém já existem trabalhos experimentais que relatam o seu uso como composto modelo (BIMBELA *et al.*, 2009; RAMOS *et al.*, 2007 e BIMBELA *et al.*, 2012). Segundo esses autores, o acetol é o composto que melhor representa a grupo de acetonas presente na fração aquosa do bio-óleo.

A reforma a vapor do acetol é dada pela seguinte equação:



As composições de equilíbrio para a reação 4.8 foram calculadas em diferentes temperaturas (400-1300K) e para diferentes razões de vapor(S)/acetol(F)(1-9). Como foi feito para o ácido acético, não se avaliou o efeito da pressão porque essa variável não tem um efeito positivo sobre a reação estudada. As espécies consideradas nessa análise foram: hidrogênio, acetol, monóxido de carbono, etano, etileno, acetona, metano, dióxido de carbono, água, acetileno, acetaldeído e carbono sólido. A escolha desses compostos está ligada aos testes experimentais observados na literatura (BIMBELA *et al.*, 2009; RAMOS *et al.*, 2007 e BIMBELA *et al.*, 2012).

A análise termodinâmica do acetol apresentou resultados semelhantes aos observados para o ácido acético. Nota-se que em toda a faixa de temperatura estudada obteve-se conversão total do acetol alimentado, independentemente da proporção vapor(S)/acetol(F) utilizada, já que os únicos produtos obtidos foram: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e C(s) . O sistema não apresenta a formação de compostos de massa molecular maior como o etano, etileno, acetona, acetileno, acetaldeído. Nos trabalhos experimentais encontrados na literatura como o de Bimbela *et al.* (2009), os autores reportam a formação de compostos do tipo C_2 . A formação desses compostos pode ser justificada pelo fato desses autores trabalharem em condições reacionais distantes do equilíbrio termodinâmico, mas provavelmente, esses compostos são intermediários da reação. Em condições de equilíbrio termodinâmico esses produtos são reformados assim que formados, o que justifica o fato da fração molar final destes compostos ser igual à zero nessas condições. A reação de reforma de quebra de compostos do tipo C_2 é representada pela Equação 4.9.



A Figura 4.5 apresenta as curvas das frações molares em base seca do hidrogênio, dióxido de carbono, metano e monóxido de carbono ao longo das temperaturas estudadas e para as diferentes condições de alimentação.

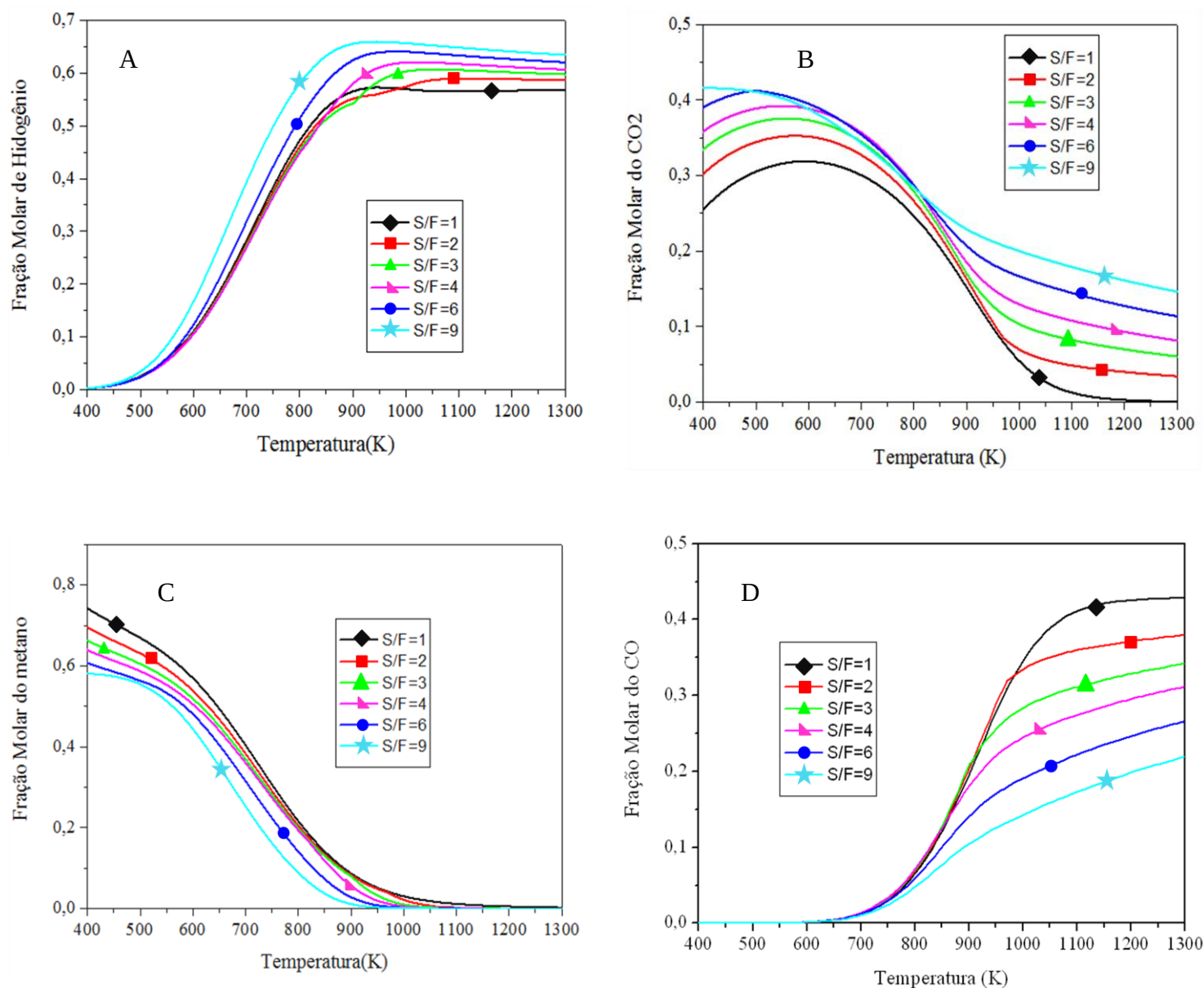


Figura 4.5-Fração Molar em base seca frente a reação de reforma a vapor do acetol em função da temperatura e da razão vapor (S)/combustível(F) para o: (A)- Hidrogênio; (B)- Dióxido de carbono; (C)- Metano; (D)- Monóxido de carbono.

A Figura 4.5-A apresenta o comportamento da fração molar do hidrogênio em base seca para a reforma a vapor do acetol frente à variação de temperatura e da razão

vapor/combustível. Nota-se que a máxima produção de hidrogênio ocorre a altas temperaturas, aproximadamente a 850K. Esse comportamento está relacionado ao fato da reação de reforma a vapor do acetol (4.8) prevalecer à alta temperatura. Observou-se, também, que quanto maior a razão S/F maior a quantidade de hidrogênio formado. Quando se compara os perfis da fração molar em base seca do H_2 obtidos para o acetol com os do ácido acético, nota-se que para o acetol a relação S/F interfere menos nas quantidades de H_2 formadas.

A Figura 4.5-B apresenta os perfis da fração molar do dióxido de carbono para a faixa de temperatura e razão molar estudada. Observa-se que o sistema inicialmente produz dióxido de carbono e à medida que a temperatura aumenta ocorre uma diminuição na fração molar desse composto. O ponto de inflexão do CO_2 ocorre próximo a 850K que é a mesma temperatura em que o valor da fração molar de hidrogênio atinge seu ápice. É provável que nessa faixa de temperatura a reação de reforma a vapor do acetol torna-se termodinamicamente favorecida.

A Figura 4.5-C mostra o comportamento da fração molar do metano em base seca. Inicialmente, ocorre uma grande formação de metano, e à medida que a temperatura aumenta a fração molar desse composto vai diminuindo. Na Figura 4.5-D são mostrados os perfis da fração molar do monóxido de carbono para a faixa de temperatura e razões molares estudadas. Observa-se que em baixas temperaturas, a termodinâmica indica que a fração molar do CO é igual à zero para todas as relações S/F. Nessa faixa de temperatura é provável que a reação de deslocamento gás-água consuma esse composto, o que justificaria a grande quantidade de CO_2 e a baixa concentração de CO (Figura 4.5-B).

Sabe-se que as reações de reforma são termodinamicamente favorecidas a altas temperaturas, o que justifica a diminuição do metano juntamente com o aumento na fração molar do monóxido de carbono. Ramos *et al.* (2007) propuseram que a reação de reforma a vapor do metano seria responsável pela diminuição do metano, e afirmaram também que essa reação contribui para o aumento na quantidade de CO.

Como já foi dito, a partir de 600K começa a aparecer quantidades significativas de CO. Pode-se dizer que isso é consequência das reações de decomposição e de reforma do acetol. A equação de decomposição geral é apresentada pela Equação 4.10. Cheng *et al.* 2010 afirmam a existência de uma competição significativa entre essas duas reações, como é consequência da instabilidade térmica dos compostos oxigenados.



A Figura 4.6 mostra o comportamento do número de mols de carbono sólido em função da temperatura de reação e das relações S/F estudadas. Observa-se que à medida que a temperatura e a quantidade de água alimentada no sistema aumentaram, ocorreu a diminuição da formação de carbono sólido. Assim como para o ácido acético, a diminuição do carbono sólido formado na reação de reforma a vapor do acetol está ligada a reação 4.7.

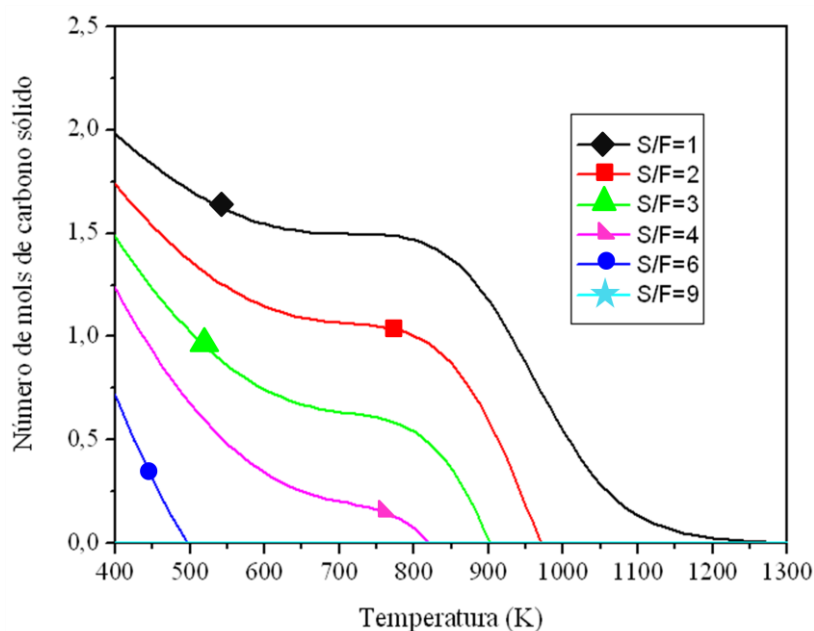


Figura 4.6-Número de mols do carbono sólido em base seca frente a reação de reforma a vapor do acetol em função da temperatura e da razão vapor (S)/combustível(F).

Comparando-se a reforma a vapor do ácido acético e a reforma a vapor do acetol observa-se que as duas análises termodinâmicas levaram a conversão total em toda a faixa de temperatura estudada. Apesar da existência de espécies diferentes em cada análise termodinâmica, houve a formação dos mesmos produtos: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e C_s .

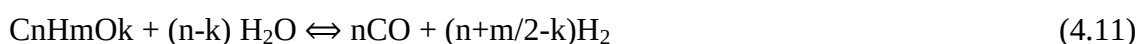
Os comportamentos das frações molares apresentados graficamente das duas amostras foram similares. O hidrogênio apresentou valores crescentes de frações molares à medida que a temperatura aumentou e atingiu seu valor máximo entre 800K e 900K, mantendo-se estável nesta temperatura. Inicialmente, tanto para o acetol como para o ácido acético os sistemas apresentaram quantidades consideráveis de CO_2 e CH_4

e com a elevação da temperatura ocorreu a diminuição desses compostos, seguido do aumento da fração molar do CO. Entretanto, apesar dos perfis serem análogos, os valores das frações molares obtidos foram diferentes, o que era esperado, já que a alimentação molar da análise termodinâmica variou.

A maior diferença entre as duas amostras pode ser vista através da análise dos gráficos que apresentam o comportamento do número de mols formados de carbono sólido (Figura 4.4 e 4.6). Observa-se que para o ácido acético a quantidade de carbono sólido formado tende a zero (em toda a faixa de temperatura estudada) para uma relação S/F igual a 3, enquanto que para o acetol esse número de mols só é igual a zero, em toda a faixa de temperatura, para uma relação igual a 9. Isso ocorre porque na análise do acetol foi alimentada uma maior quantidade de carbono, sendo necessária uma maior quantidade de água para reagir com esse carbono.

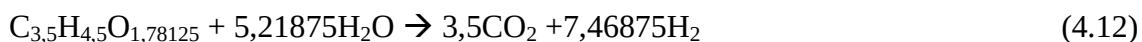
4.1.3. Fração aquosa do Bio-óleo

A fração aquosa do bio-óleo é composta por diferentes produtos. Por isso é comum a utilização de compostos modelos para avaliar o comportamento dessa fração aquosa, nas reações de reforma. As moléculas modelo mais estudadas na literatura são: ácido acético (DAVIDIAN *et al.*, 2008), acetona (HU e LU, 2009), acetol (MEDRANO *et al.*, 2009), etileno glicol (HU e LU, 2009), butanol. Na literatura é possível encontrar a análise termodinâmica da maioria desses compostos isoladamente, mas são escassos os resultados envolvendo a mistura desses compostos. A reação que representa a reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo como um todo está sendo representada pela equação 4.11.



Para auxiliar na determinação da quantidade de C, H e O presente na fração aquosa do bio-óleo simulada nessa dissertação, recorreu-se a diferentes trabalhos encontrados na literatura. Sipilä *et al.* (1997) mostraram que o bio-óleo é composto por aproximadamente 60-80% de compostos solúveis em água. Czernik e Bridgwater, (2004) afirmaram que um bio-óleo convencional, derivado de madeira, apresenta entre 54-58% de C, 5,5-7,0% de hidrogênio e 35-40% de oxigênio valores em base mássica. Utilizando essas porcentagens, determinou-se a composição da fração aquosa do bio-

óleo simulado, que foi de: 56% de C, 38% de O e 6% de H, em base mássica. A reação de reforma a vapor da fração aquosa desse bio-óleo é apresentada pela Equação 4.12.



Seguindo os padrões das análises apresentadas anteriormente, as composições de equilíbrio dessa fração aquosa foram obtidas para a reação de reforma a vapor (4.12) em diferentes temperaturas (400-1300K) e para diversas razões de vapor(S)/combustível(F)(1-9). As espécies consideradas nessa análise foram: hidrogênio, acetol, etileno, etano, acetileno, acetona, butanol, etileno glicol, acetaldeído, ácido acético, monóxido de carbono, etano, acetona, metano, dióxido de carbono, água e carbono sólido. A escolha desses compostos foi baseada em experimentos observados na literatura (HU e LU, 2010; DAVIDIAN *et al.*, 2008).

A análise termodinâmica dessa fração aquosa apresentou resultados semelhantes aos observados para o ácido acético e para o acetol, indicando que os compostos modelos representam bem essa fração. Notou-se que, em toda a faixa de temperatura estudada, houve a conversão total da fração aquosa alimentada, independentemente da proporção vapor(S)/combustível(F) utilizada. Além disso, o sistema não apresentou a formação de compostos maiores como o etano, etileno, acetona, acetileno, acetaldeído, gerando apenas H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e carbono sólido. Isso é consequência de que os compostos com maior massa molecular apresentam maiores valores de energia livre de Gibbs.

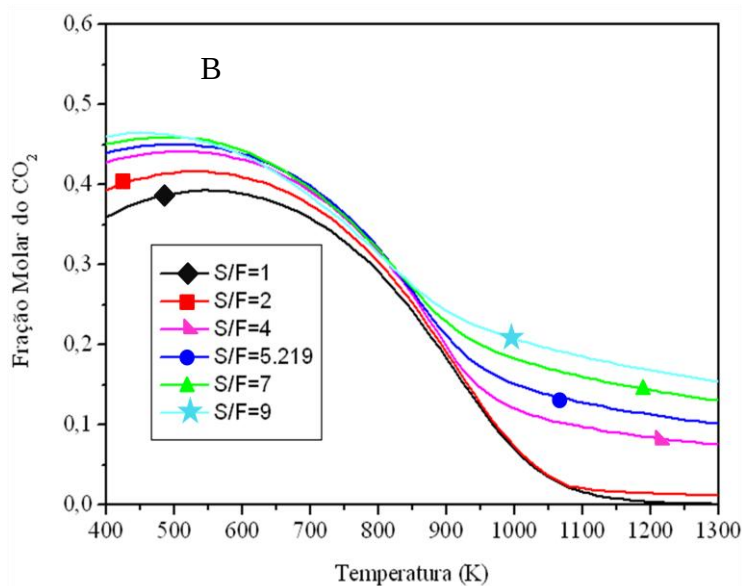
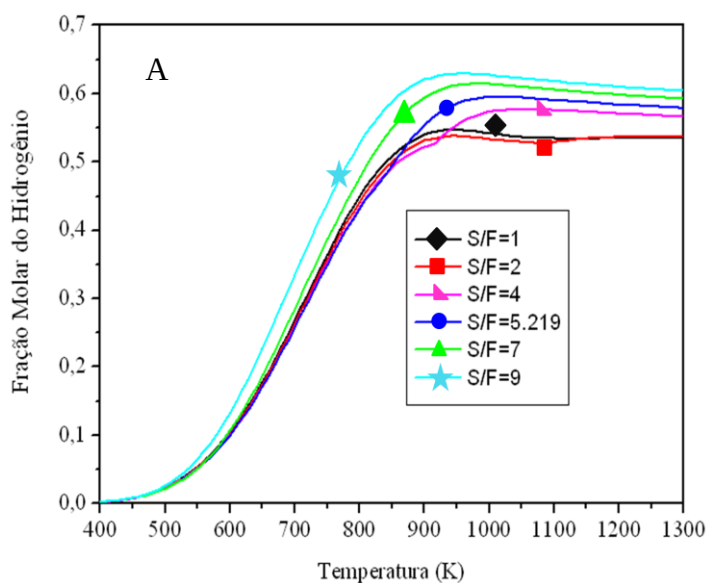
As frações molares do hidrogênio, do dióxido de carbono, do metano e do monóxido de carbono são apresentadas na Figura 4.7. Os valores dessas frações molares estão em base seca e foram calculados para a variação de temperatura e da razão vapor/combustível. Na Figura 4.7-A nota-se que a máxima produção de hidrogênio ocorreu a altas temperaturas, aproximadamente a 850K. Após esse valor a fração molar se mantém constante em relação ao aumento da temperatura. Observou-se, também, que quanto maior a razão S/F, maior a quantidade de hidrogênio formado. Um comportamento semelhante foi observado para o ácido acético e para o acetol.

A Figura 4.7-B mostra que o sistema inicialmente produz dióxido de carbono e à medida que a temperatura aumenta ocorre uma diminuição na fração molar desse composto. Esse efeito provavelmente está ligado ao favorecimento das reações de

reforma dos compostos presentes na fração aquosa do bio-óleo que ocorre a altas temperaturas.

A Figura 4.7-C apresenta o comportamento da fração molar do metano em base seca. Inicialmente, observa-se uma grande formação de metano, e à medida que a temperatura aumenta a fração molar desse composto vai diminuindo. Em altas temperaturas o metano desaparece, provavelmente, devido à reação de reforma a vapor do metano (4.3) que é favorecida a altas temperaturas. Medrano *et al.* (2011) também observaram esse efeito para o sistema reacional da fração aquosa do bio-óleo estudado. Além disso, pode-se dizer que a relação S/F interfere na temperatura em que o metano desaparece. Para S/F=1 nota-se a existência de metano até aproximadamente 1300K, enquanto que para S/F=9 isso acontece próxima a 1000K.

Na Figura 4.7-D noat-se os perfis da fração molar do monóxido de carbono para a faixa de temperatura e razões molares estudadas. Como observado para o ácido acético e para o acetol, em baixas temperaturas, a termodinâmica indica que a fração molar do CO é igual à zero para todas as relações S/F. E a partir de 600K tem-se quantidades significativas desse composto.



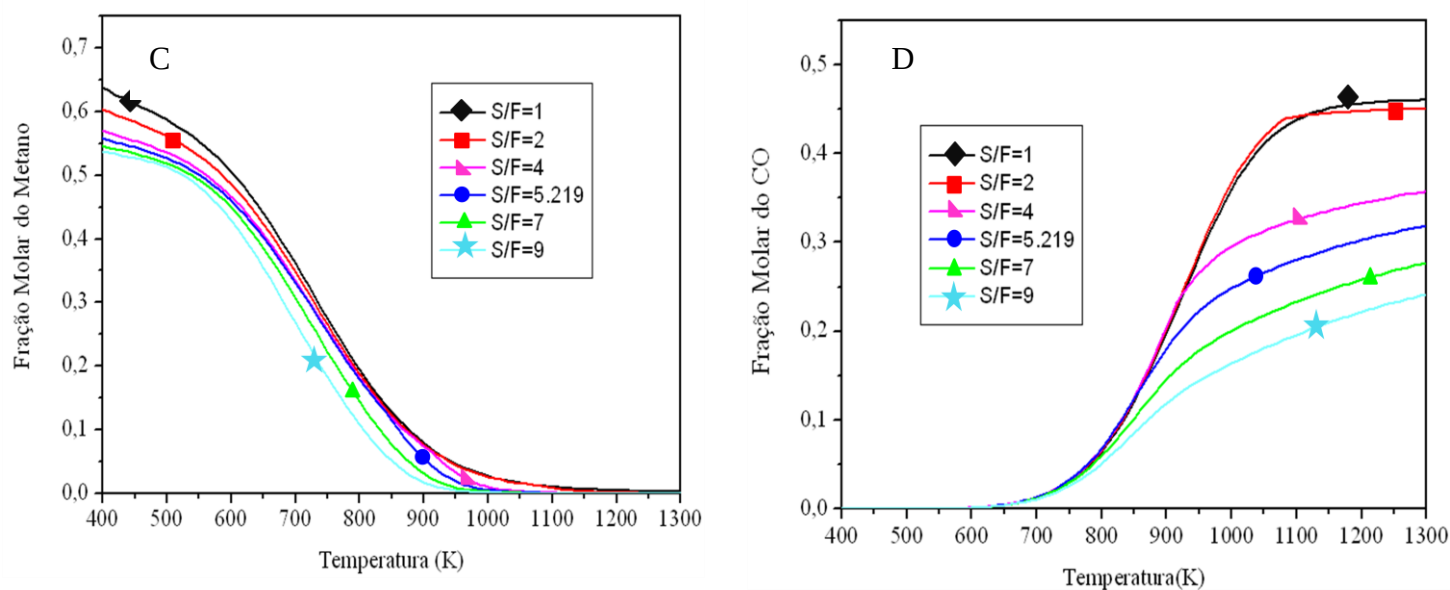


Figura 4.7-Fração Molar em base seca frente a reação de reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo em função da temperatura e da razão vapor (S)/combustível(F) para o: (A)- Hidrogênio; (B)- Dióxido de carbono; (C)- Metano; (D)- Monóxido de carbono.

Na Figura 4.8 é apresentado o comportamento do número de mols de carbono sólido na faixa de temperatura e nas relações S/F estudadas. Esses perfis também são similares aos observados para o ácido acético e para o acetol. De maneira análoga, à medida que a temperatura aumenta, ocorre uma diminuição na quantidade de mols de carbono sólido formado. Além disso, observa-se o efeito da relação S/F, ou seja, o aumento da quantidade de água no sistema também leva a diminuição na quantidade de carbono formado.

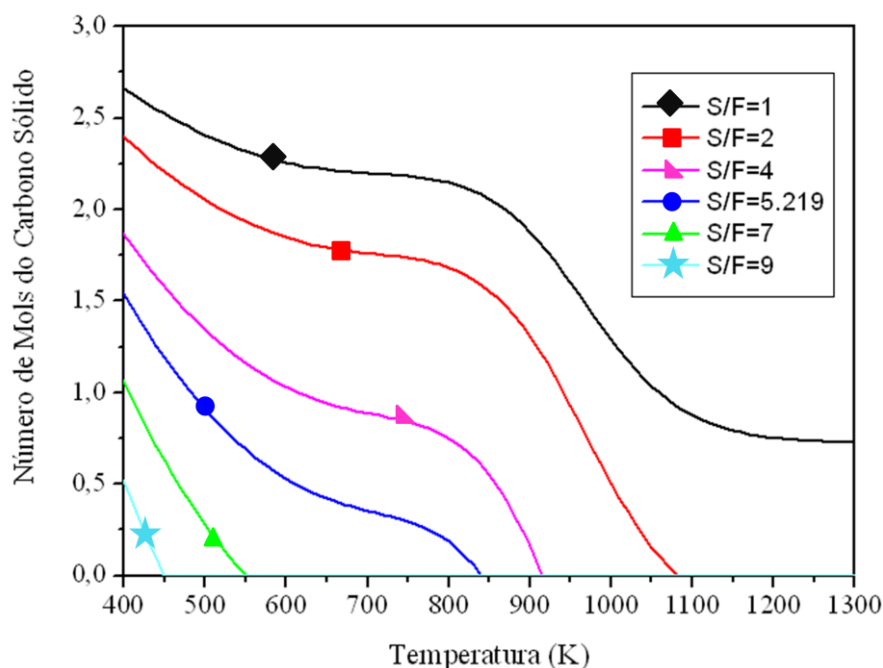


Figura 4.8-Número de mols do carbono sólido em base seca frente a reação de reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo em função da temperatura e da razão vapor (S)/combustível(F).

De forma geral, pode-se afirmar que a quantidade de átomos de carbono que está presente na alimentação do sistema interfere bastante na relação S/F necessária para que não ocorra a formação de carbono sólido durante a análise termodinâmica da reação de reforma dos diferentes compostos estudados. Quando comparada ao o ácido acético e ao o acetol, a fração aquosa do bio-óleo alimentada possui uma maior quantidade de mols de C, e por isso são necessários maiores temperaturas e razões S/F para que o número de mols de carbono sólido torne-se zero. Nota-se, também, os compostos modelos escolhidos representam bem o comportamento termodinâmico da reação de reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo. Isso porque as distribuições das frações molares em base seca dos produtos observados durante a análise termodinâmica do ácido acético e do acetol (modelos) foram semelhantes aos obtidos durante a análise da mistura representativa da fração aquosa do bio-óleo.

4.2. Difração de Raios X (DRX)

4.2.1. Difractogramas das amostras frescas

As análises de DRX são importantes para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras estudadas. Na Figura 4.9 são apresentados os difratogramas das perovskitas calcinadas: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$.

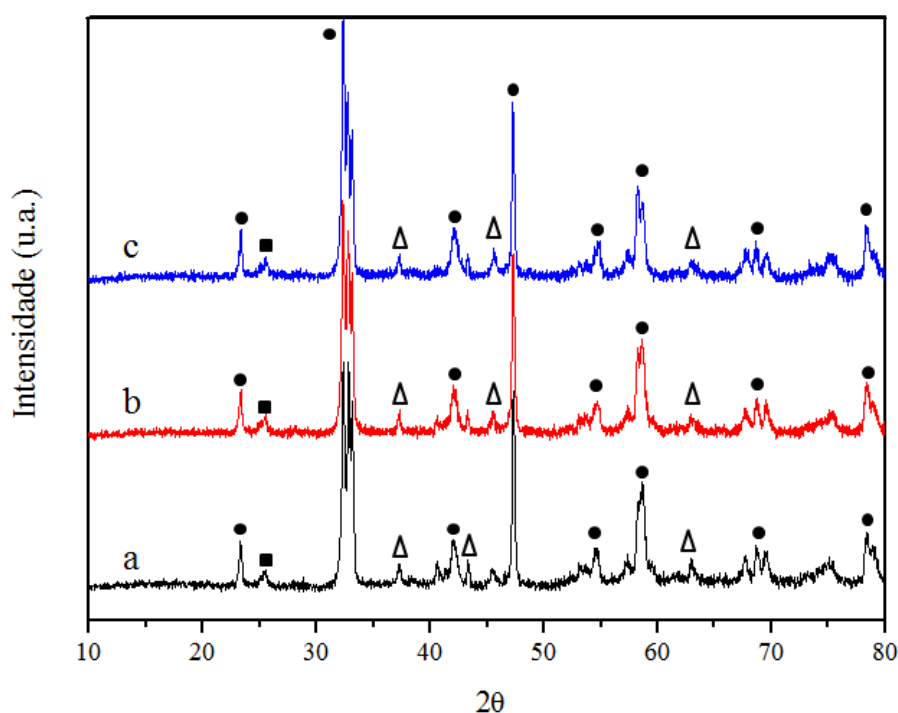


Figura 4.9-Difratogramas dos precursores tipo perovskita. (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$. (●) LaNiO_3 , (Δ) NiO e (■) La_2O_3

Avaliando a Figura 4.9, observa-se que nas três amostras os principais picos de difração, estão em torno de $2\theta = 23,35^\circ$, $47,27^\circ$ e $58,64^\circ$. Quando os ângulos relativos a esses picos são comparados com os da ficha cristalográfica ICSD: 67714, padrão LaNiO_3 , nota-se que eles correspondem à fase romboédrica cristalina da perovskita LaNiO_3 . Esses resultados mostram que as condições de calcinação usadas foram suficientes para formar a perovskita LaNiO_3 . Resultado semelhante foi observado por Chen *et al.*(2010) na amostra LaNiO_3 preparada por eles.

Para as três amostras, observa-se picos em $2\theta = 37,31^\circ$, $43,34^\circ$ e $63,1^\circ$ referentes à fase NiO (1010093- ICSD). Na faixa de $2\theta = 32-34^\circ$ observa-se a existência de um

pico triplo, que pode ser considerado como um indicativo da formação de uma segunda fase de óxido misto acoplada a fase principal (LaNiO_3), como por exemplo, a La_2NiO_4 , $\text{LaNiO}_{2,5}$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, entre outras. Norman e Morris (1999) reportaram a existência do óxido de níquel na amostra LaNiO_3 preparada por precipitação e calcinadas a 1173K e também a formação de um óxido misto das perovskitas LaNiO_3 e La_2NiO_4 frente a temperatura de calcinação de 1273K. Choisnet *et al.* (1994) afirmaram que a estabilidade térmica da perovskita LaNiO_3 depende da temperatura e dos compostos presentes na atmosfera de calcinação. Quando calcinada com fluxo de ar, essa estrutura sofre a decomposição para a fase La_2NiO_4 em temperaturas acima de 1403K, seguindo a Equação 4.13. Apesar das amostras preparadas nessa dissertação terem sido calcinadas a temperatura inferior, é possível que a presença do ar na atmosfera de calcinação tenha contribuído para a formação da fase La_2NiO_4 .



De acordo com a ficha cristalográfica ICSD: 67714, padrão LaNiO_3 , os picos em $2\theta = 32,816^\circ$ e $33,241^\circ$ são relativos a fase perovskita LaNiO_3 , para $2\theta = 31,37$ e $32,77$ são observados picos correspondentes a fase La_2NiO_4 , ficha cristalográfica ICSD: 93921. Em $2\theta = 32,06^\circ$ e $32,41^\circ$ existem picos referentes a fase $\text{LaNiO}_{2,5}$ (ICSD: 74581), em $2\theta = 32,28$ está o principal pico da fase $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (ICSD: 96720). Diante dessa variedade de opções é difícil definir com precisão a qual fase correspondem os picos presentes na faixa de $2\theta = 32-34^\circ$.

Analisando os difratogramas das perovskitas substituídas na Figura 4.9 (b e c) observa-se que não houve a formação de picos referentes aos óxidos de praseodímio e samário, o que pode ser uma indicação de que esses metais entraram, ao menos parcialmente, na estrutura da perovskita sem dopante (GALAL *et al.*, 2011). Gallego *et al.* (2009) e Jahangiri *et al.* (2012) estudaram a substituição do praseodímio e do samário na estrutura LaNiO_3 , respectivamente. Nos difratogramas apresentados por esses autores para $x=0,1$ não é possível observar picos relativos aos óxidos PrO_2 e Sm_2O_3 . Para confirmar esses resultados na Figura 4.10 está apresentado o pico triplo que se encontra na faixa de $2\theta = 32-34^\circ$ com uma maior ampliação. Avaliando essa Figura pode-se observar um deslocamento do pico em $2\theta = 32,816^\circ$ (linha pontilhada), o que seria um indicativo de que o Pr e o Sm foram incorporados na estrutura perovskita LaNiO_3 .

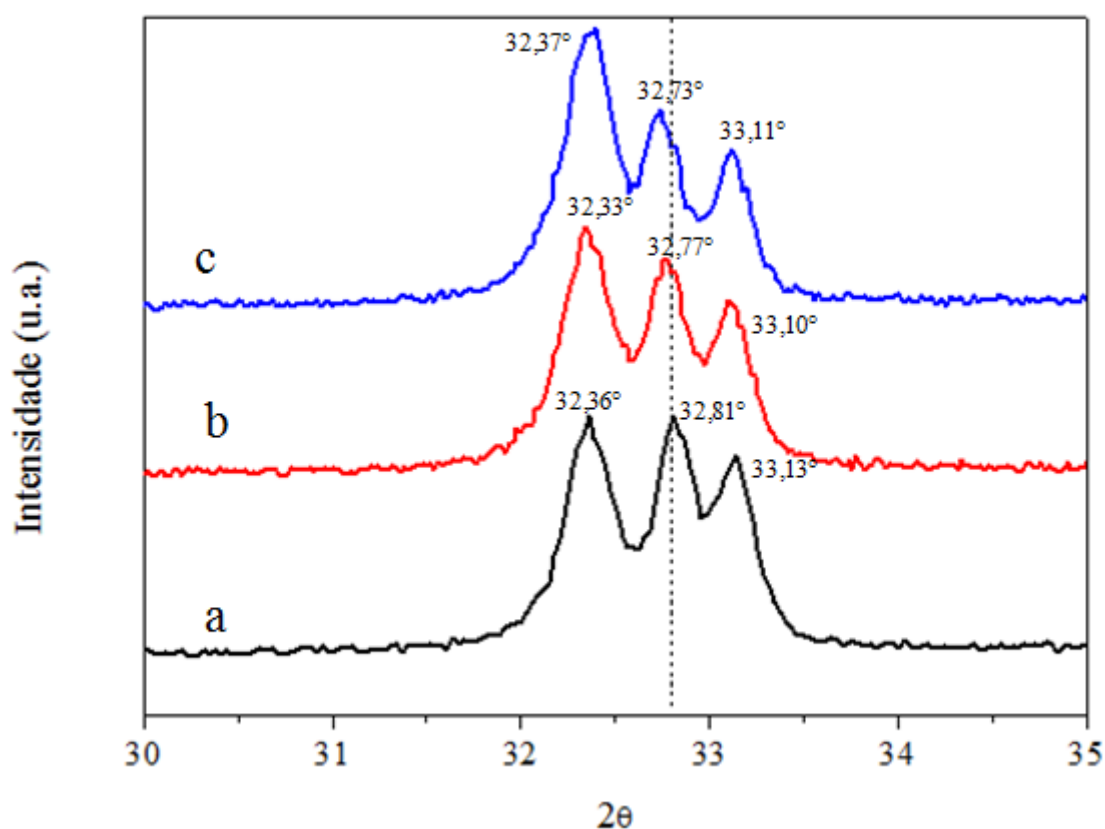


Figura 4.10 - Difratomogramas dos precursores tipo perovskita. (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as principais posições dos picos relativos à fase perovskitas LaNiO_3 e seus respectivos Índices de Miller.

Tabela 4.2-Principais picos e seus respectivos planos de reflexão dos raios X para as perovskitas calcinadas.

Amostra	2θ / Índices de Miller
LaNiO_3	23,33°[012]; 47,27°[20-4]; 58,64°[3-14]; 69,35°[208] e 78,38°[4-1-4]
LaPrNiO_3	23,38°[012]; 47,28°[20-4]; 58,58°[3-14]; 69,68°[208] e 78,30°[4-1-4]
LaSmNiO_3	23,36°[012]; 47,24°[20-4]; 58,22°[3-14]; 69,68°[208] e 78,26°[4-1-4]

A Figura 4.11 apresenta os difratogramas dos pirocloros calcinados: $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$. No difratograma da amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ ($x=0.5$) nota-se que os picos de maior intensidade estão em torno de $2\theta = 28,51^\circ$, $32,74^\circ$, $47,41^\circ$, $56,28^\circ$, $59,17^\circ$, $69,32^\circ$, $76,86^\circ$ e $79,17^\circ$ (ICSD: 180491) que corresponde à fase

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, em $2\theta = 31,37^\circ$ que corresponde à fase La_2NiO_4 (ICSD: 93921). Esse resultado está de acordo com o trabalho de Gaur *et al.* (2011). Contudo, eles utilizaram um teor de níquel menor ($x=0,111$), e devido a isso a fase correspondente ao $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ foi a única obtida por eles.

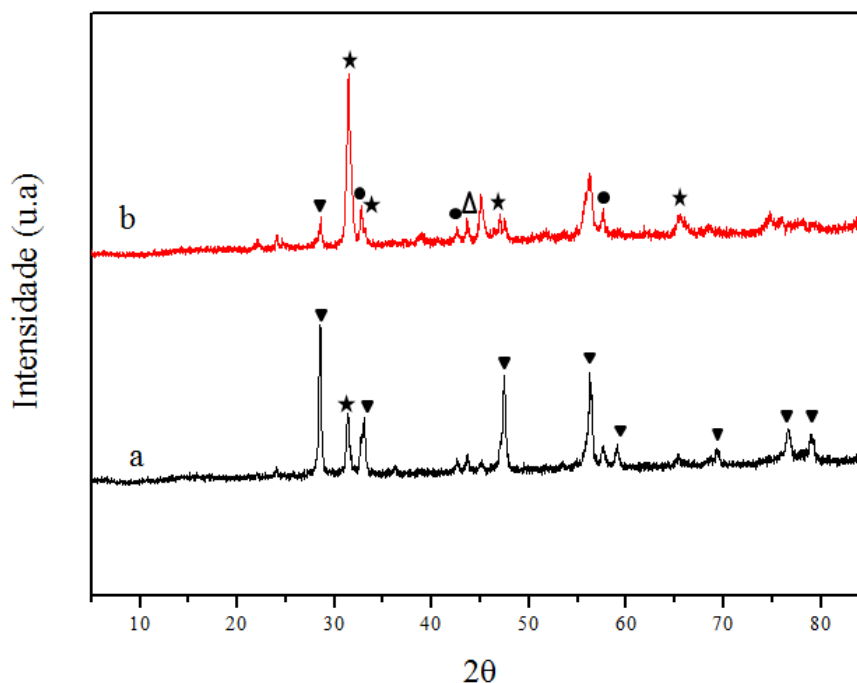


Figura 4.11-Difratogramas dos catalisadores tipo pirocloro: (a) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$, (b) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$. (●) LaNiO_3 , (▼) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (△) NiO e (★) La_2NiO_4 .

Na amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ ($x=1.0$) a fase que prevalece é a La_2NiO_4 com o pico de maior intensidade em $2\theta = 31,37^\circ$. Também foram observados picos em $2\theta = 28,51^\circ$, correspondente a fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, em $2\theta = 32,60^\circ$, que representa a fase LaNiO_3 e em $2\theta = 43,34^\circ$, que é referente a fase NiO .

Na Figura 4.11 é possível observar a formação de diferentes fases de óxidos mistos em ambas as amostras, sendo que as principais fases observadas foram: LaNiO_3 , e La_2NiO_4 . Nota-se picos de difração com valores de 2θ semelhantes, e que em muitos casos se sobrepõem como, por exemplo, no pico $2\theta = 56,18^\circ$. Para a amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ fica evidente que esse pico representa a fase cristalina $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, devido ao fato das outras fases não apresentarem os respectivos picos de maior intensidade tão intensos quanto esse. Contudo, para a segunda amostra, provavelmente ocorre uma sobreposição dos picos correspondentes, às fases, à fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e La_2NiO_4 , o que dificulta a distinção desse pico.

4.2.2. Difratogramas das amostras reduzidas e passivadas

Na Figura 4.12 são apresentados os difratogramas das perovskitas reduzidas e passivadas: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$. Os difratogramas das amostras reduzidas revelaram a destruição da estrutura perovskita, com a formação do níquel metálico ($2\theta = 44,51^\circ$ correspondendo ao Ni^0 (ICSD 52265)) e do óxido de lantânio ($2\theta = 26,09^\circ, 29,11^\circ, 29,94^\circ, 39,64^\circ, 46,03^\circ, 55,67^\circ$ e $56,12^\circ$ (ICSD 24693)). Resultado semelhante foi obtido por Fierro *et al.* (1985).

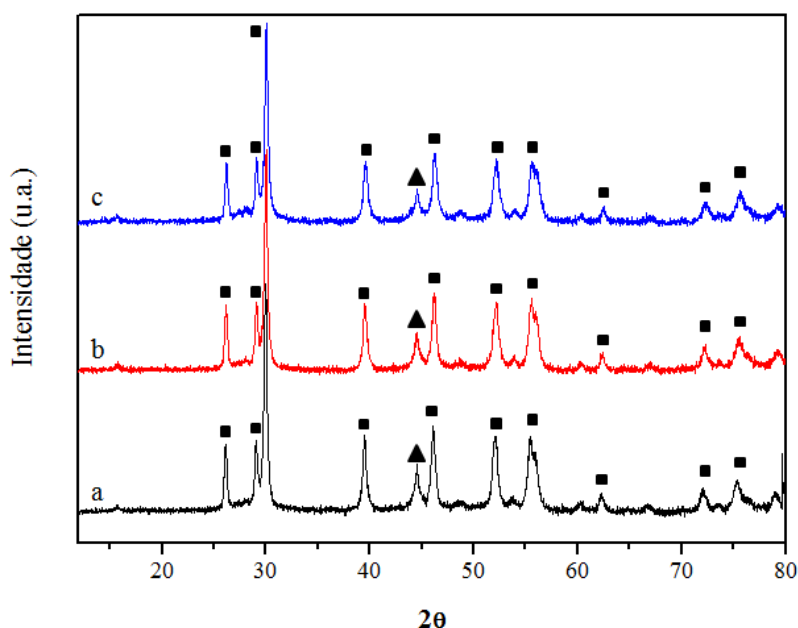


Figura 4.12-Difratogramas dos catalisadores tipo perovskita reduzidos e passivados: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$. La_2O_3 (■) Ni^0 (▲)

Analisando-se a Figura 4.12, nota-se que não houve a formação de picos relativos ao óxido de samário nem ao óxido de praseodímio. O principal pico relativo ao Pr_2O_3 aparece em $2\theta = 30,72^\circ$ (61179-ICSD) e o do Sm_2O_3 está em $2\theta = 31,93^\circ$ (34291-ICSD). Entretanto esses picos podem estar sobrepostos às linhas relativas ao óxido de lantânio. Para avaliar melhor essa hipótese na Figura 4.13 está apresentado o gráfico dos difratogramas das perovskitas reduzidas e passivadas: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ na faixa de $2\theta = 28^\circ$ à 32° . Observando essa Figura nota-se a

sobreposição dos picos em $2\theta = 29,11^\circ$ (linha pontilhada), já que para os catalisadores dopados, ocorreu o deslocamento desse pico.

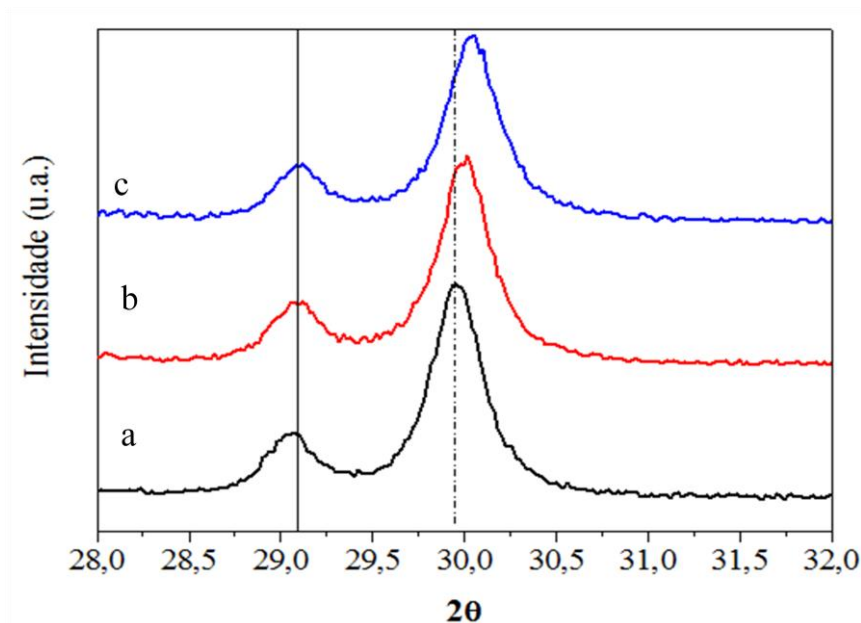


Figura 4.13-Difratogramas dos catalisadores tipo perovskita reduzidos e passivados: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ na faixa de $2\theta = 28$ a 32 .

Na Figura 4.14 são apresentados os difratogramas dos pirocloros calcinados e passivados: $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$.

Através do perfil de DRX do pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ passivado e reduzido apresentado na Figura 4.14 nota-se que a fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ não é destruída durante o processo de redução, o que foi também observado por Abdelsayed *et al.* (2013). Além disso, também foram observados picos relativos ao La_2O_3 em $2\theta = 26,09^\circ$, $39,64^\circ$ e $46,03^\circ$ (24693- ICSD) e em $2\theta = 44,51^\circ$ que corresponde ao Ni° (52265- ICSD). O óxido de lantânio e o níquel provavelmente são oriundos da fase perovskita LaNiO_3 existente nessa amostra do pirocloro.

Para a amostra pirocloro dopada com 50% de níquel $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ nota-se que após a sua redução tem-se a formação da fase La_2O_3 com picos em $2\theta = 26,09^\circ$, $39,64^\circ$ e $46,03^\circ$ (24693- ICSD), são observados também picos em $2\theta = 44,51^\circ$ relativos ao Ni° (52265-ICSD). Além disso, evidencia-se que fase La_2NiO_4 não foi destruída durante o tratamento em atmosfera redutora.

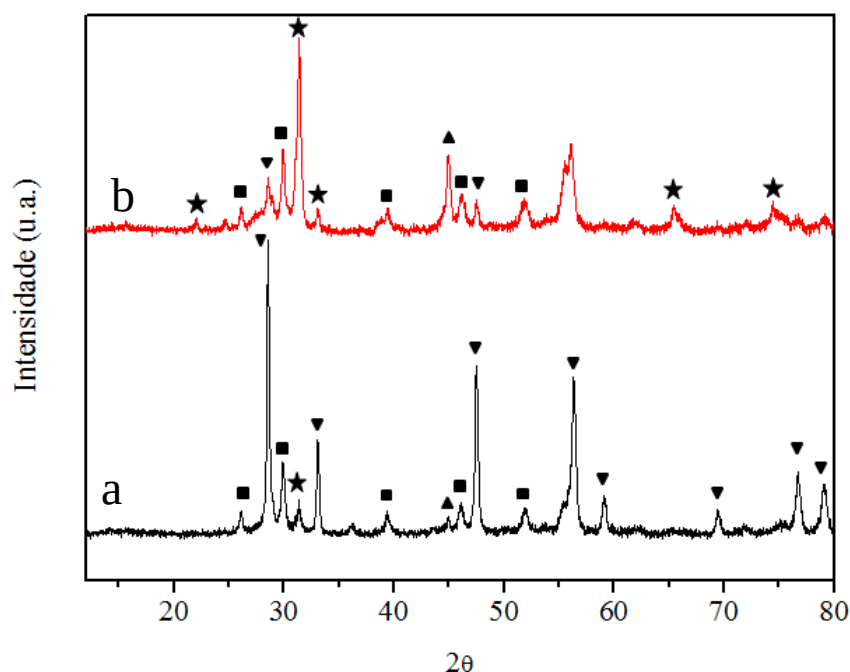


Figura 4.14-Difratogramas dos catalisadores tipo pirocloro reduzidos e passivados: (a) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ e (b) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$.
($\blacksquare$) La_2O_3 , ($\blacktriangle$) Ni^0 , ($\blacktriangledown$) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e ($\star$) La_2NiO_4 .

4.2.3. Parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito

Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária, apresentados na Tabela 4.3, foram calculados pelas médias do software UNITCELL (HOLLAND *et al.*, 1997).

Tabela 4.3-Parâmetros de rede e volume da célula unitária.

Amostra	Parâmetro de rede		$V (\text{\AA}^3) \pm 0,03$
	$a(\text{\AA}) \pm 0,0001$	$c(\text{\AA}) \pm 0,002$	
LaNiO_3	5.46024	13.20703	341.004
LaPrNiO_3	5.47390	13.11251	340.259
LaSmNiO_3	5.48646	13.10493	341.625
$\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$	10.84086	-	1274.063

A fase perovskita LaNiO_3 possui uma estrutura de célula unitária romboédrica distorcida hexagonal de modo que $a=b \neq c$. A estrutura da célula unitária desse material apresenta-se a Figura 4.15. García-Muñoz *et al.* (1992) apresentaram os seguintes valores dos parâmetros de rede para essa estrutura: $a = b = 5,457 \text{ \AA}$, $c = 13,146 \text{ \AA}$ e $V =$

339,07 Å³. Nota-se que os valores apresentados neste trabalho estão em concordância com os da literatura.

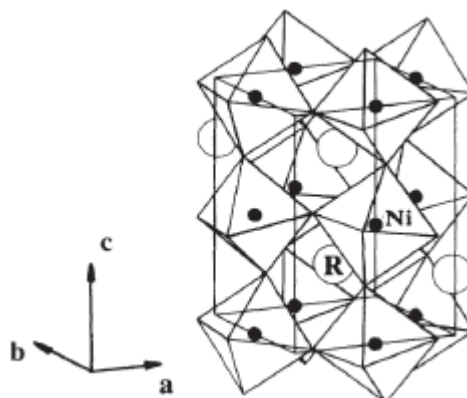


Figura 4.15-Representação da estrutura hexagonal romboédrica da célula unitária do LaNiO₃

Fonte: GARCÍA-MUÑOZ *et al.* (1992)

As perovskitas trocadas com Pr e Sm na posição A ($A_{1-x}A_xBO_3$) apresentaram valores $a(\text{Å})$ um pouco maiores do que os da estrutura LaNiO₃. Isso é um indicativo de que esses metais foram incorporados à estrutura da perovskita LaNiO₃, causando alterações nos parâmetros de rede (GALAL *et al.*, 2011). Além disso, observaram-se alterações nos valores de volume de célula para as perovskitas dopadas. Para a amostra preparada com Pr o volume diminuiu e para o Sm esse valor aumentou, esse efeito está correlacionado com os valores de raio iônicos desses metais. Essa alteração também indica que os dopantes foram adicionados à rede cristalina da perovskita.

Na Tabela 4.3 também são apresentados os cálculos de parâmetro de rede para o pirocloro La₂Zr_{1,5}Ni_{0,5}O₇. Esses parâmetros foram calculados apenas para essa amostra de pirocloro ($x=0,5$), porque ela foi única que apresentou o pico relativo à fase La₂Zr_{1,5}Ni_{0,5}O₇ como predominante. Essa fase cristalina apresenta uma estrutura cúbica de célula unitária (FENG *et al.*, 2011), que é apresentada pela Figura 4.14.

Björketun *et al.* (2008) calcularam os parâmetros de rede para estrutura otimizada da fase La₂Zr₂O₇. Os valores teóricos apresentados foram obtidos através de cálculos envolvendo densidade funcional. O valor do parâmetro de rede $a(\text{Å})$ apresentado por esses autores é de 10,882. A pequena diferença observada entre o valor apresentado nessa dissertação com o obtido por Björketun *et al.* (2008) pode ser justificado pela entrada do níquel na rede cristalina da estrutura do La₂Zr₂O₇.

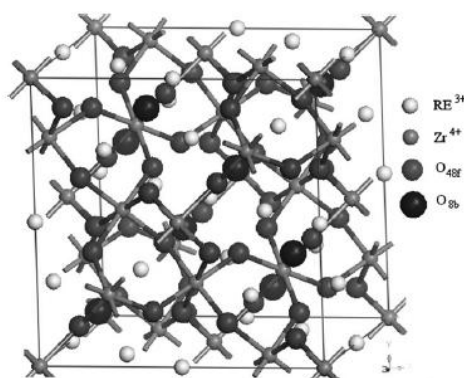


Figura 4.16-Representação da estrutura cúbica da unidade celular do $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Fonte: FENG *et al.* (2011)

Para determinar o tamanho médio de cristalito dos precursores utilizou-se a Equação de Scherrer. Os dados utilizados nesse cálculo são: a largura a meia altura do pico de difração correspondente a fase (β), o comprimento de onda da radiação utilizada ($\text{CuK}\alpha$ - 1,540 Å) e a constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de β . Neste caso, $K=0,9$. Na Tabela 4.4 são apresentados os valores obtidos para as perovskitas e para os pirocloros.

Tabela 4.4-Efeito do tamanho médio de cristalito para as perovskita e para os pirocloros.

Amostra	Tamanho médio de Cristalito (nm)
LaNiO_3	19
LaPrNiO_3	19
LaSmNiO_3	20
$\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$	25
$\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ (La_2NiO_4)*	16

* Fase predominante no pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$

Observando a Tabela 4.4 nota-se que as três perovskitas apresentam tamanhos médios de cristalitos iguais, com valores próximos a 20 nm. Isso indica que a adição de praseodímio e samário a estrutura do LaNiO_3 não causou alterações do tamanho médio

dos cristais. Gordes *et al.* (1995) calcularam o tamanho médio do cristalito da amostra LaNiO_3 , usando a mesma equação, e o valor obtido por eles foi de 19,2 nm.

Para a amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ o valor obtido foi de 25 nm, em concordância com a literatura (TONG *et al.*, 2008). O pirocloro substituído com uma maior quantidade de níquel ($x=1$), como já foi mencionado, apresentou como fase predominante a La_2NiO_4 . Diante desse fato, calculou-se o tamanho de cristalito dessa fase, obtendo-se o resultado de 16nm. Esse tamanho de diâmetro de partícula está de acordo com o reportado por Li *et al.* (2001).

4.2.4. Dispersão do Níquel e Tamanho médio de cristalito

Utilizando os dados de DRX das amostras reduzidas, a equação de Scherrer e a Equação 4.14 (PARADA, 2013) (deduzida no apêndice C) foi possível calcular a dispersão do níquel metálico e o diâmetro médio do Ni^0 . Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.5.

$$D_{Ni} = \frac{3 \cdot MW_{Ni}}{N_A \cdot r_p \cdot \rho_{Ni} \cdot A_{Ni}} \quad (4.14)$$

Na qual MW corresponde ao peso atômico do níquel (58,6934 g/mol), N_A é o número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$), r_p o raio da partícula do níquel metálico (Tabela 4.5), ρ_{Ni} a densidade do níquel (8908000 g/m^3) e A_{Ni} área do átomo de níquel metálico ($4,831 \cdot 10^{-20}$).

Observando os valores calculados para o diâmetro de cristalito de Ni^0 apresentados na Tabela 4.5, nota-se que a adição de Pr e Sm na estrutura da perovskita LaNiO_3 diminuiu ligeiramente o diâmetro do Ni^0 , o que consequentemente melhorou a sua dispersão. Lima *et al.* (2012) obtiveram valores semelhantes de diâmetro do níquel metálico para a perovskita LaNiO_3 preparada pelo método de decomposição amorfa dos nitratos. Esses autores também observaram que a adição de cério como dopante contribuiu com a dispersão do níquel.

Os valores de diâmetro médio do Ni^0 calculados por Gallego *et al.* (2009) para a amostra LaNiO_3 preparada pelo método de combustão foi de 20nm. Para a perovskita dopada com Pr, na mesma concentração estudada nessa dissertação, esses autores obtiveram valores do diâmetro de cristalito do Ni^0 na faixa de 2 nm a 16 nm.

Tabela 4.5-Tamanho médio do cristalito de Ni⁰ e da dispersão dos diferentes catalisadores.

	Diâmetro Ni ⁰ (nm)	Dispersão (%)
LaNiO ₃	21	7,1
LaPrNiO ₃	18	7,5
LaSmNiO ₃	18	7,5
La ₂ Zr _{1,5} Ni _{0,5} O ₇	20	6,8
La ₂ Zr _{1,0} Ni _{1,0} O ₇	20	6,8

Analisando o diâmetro do níquel metálico obtido para as amostras de pirocloro, nota-se que eles são similares aos das perovskitas. Devido ao fato da fase pirocloro não ser destruída durante o processo de redução-passivação é possível que esse níquel seja proveniente das fases correspondentes aos diferentes óxidos mistos presentes na amostra, o que justificaria os valores de diâmetro e dispersão tão semelhantes.

4.3.Redução a Temperatura Programada (TPR) com hidrogênio

Quando o precursor perovskita passa por um pré-tratamento em atmosfera redutora ocorre a destruição da sua estrutura, o que deixa os sítios reacionais livres. Nesse procedimento, o cátion presente na posição B (Ni) é reduzido para a fase metálica, enquanto que os presentes na posição A (La, Pr e Sm) são transformados em seus respectivos óxidos (JAHANGIRI *et al.*, 2012). A Figura 4.17 apresenta os perfis de redução à temperatura programada dos precursores tipo perovskitas calcinados a 1173 K: (a) LaNiO₃, (b) La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ e (c) La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃.

Observando a Figura 4.17 nota-se que as três amostras apresentaram dois picos de redução. O primeiro ocorre na faixa de 689K-702K e o segundo está entre 860-913K. Gallego *et al.* 2009 também observaram a formação de dois picos de redução, porém em temperaturas um pouco menores. Isso acontece porque a concentração de hidrogênio alimentada ao reator por esses autores durante o TPR foi maior (5%), do que a empregada nesse trabalho (2%). A formação desses dois picos pode ser justificada pela forma como ocorre a redução da estrutura LaNiO₃. Crespín *et al.* (1983) mostraram que durante o tratamento em atmosfera redutora, a estrutura LaNiO₃ transforma-se em diferentes compostos até que esteja completamente reduzida. Esse processo inicia-se com o íon Ni³⁺, presente na amostra LaNiO₃, este é reduzido a Ni²⁺ de modo a obter a

fase de níquel divalente pura, na estrutura La_2NiO_4 , seguindo a Equação 4.15, proposta por Fierro *et al.* (1985). Essa etapa é a responsável pela formação do primeiro pico de redução.

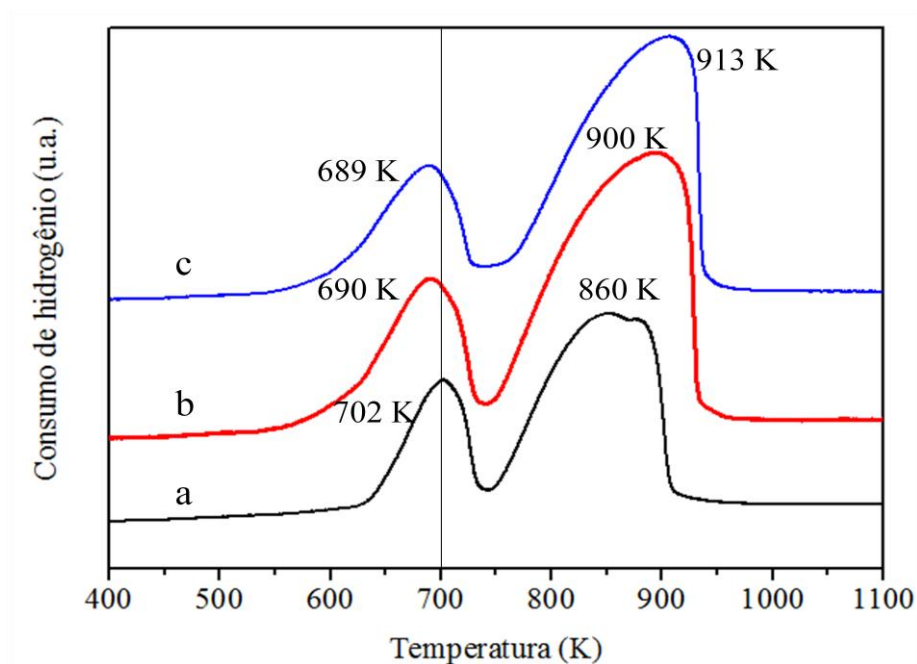


Figura 4.17-Perfis de TPR dos precursores tipo perovskitas calcinados a 1173 K: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$.

Após esta primeira fase o níquel bivalente (Ni^{2+}) é reduzido a níquel metálico (Ni^0) conforme a Equação 4.16 (FIERRO *et al.*, 1985), processo responsável pela formação do segundo pico de redução observado na Figura 4.16.



A equação global é apresentada na Equação 4.17.



Analisando a Figura 4.17, pode-se dizer que a adição de Pr e Sm na estrutura da perovskita não dopada alterou os perfis de redução. Nota-se que o pico que se encontra na faixa de temperatura de 689K-702K sofreu um deslocamento para temperaturas mais baixas. Gallego *et al.* (2009) afirmam que a adição de Pr na estrutura da LaNiO_3 faz com que os perfis de redução sofram um deslocamento para temperaturas mais baixas, o que é uma evidência clara que os dopantes foram adicionados a rede cristalina da perovskita LaNiO_3 . O mesmo foi observado por Jahangiri *et al.* (2012) frente a substituição de samário na estrutura da perovskita LaNiO_3 .

O pico que se encontra na faixa de temperatura de 860-913K sofreu um deslocamento para temperaturas mais elevadas, quando foi adicionado Pr e Sm à estrutura do LaNiO_3 . Isso indica que a presença desses metais, provavelmente contribuiu com o aumento da quantidade de níquel (Ni^{2+}) fora da estrutura perovskita, o que pode ser comprovado através do cálculo da relação área do segundo pico/ área do primeiro pico apresentada na Tabela 4.6. Nota-se que o valor dessa relação aumentou com o acréscimo do Pr e Sm na perovskita LaNiO_3 , indicando que está ocorrendo uma maior redução de Ni^{2+} para Ni^0 .

Na Tabela 4.6 também são apresentados os valores estimados dos graus de redução das amostras tipo perovskitas. Esses valores foram calculados utilizando-se a quantidade de hidrogênio consumido durante a análise de TPR. Nota-se que a amostra de LaNiO_3 apresentou 97% de redução, conforme reportado na literatura (GALLEGO *et al.*, 2010). As amostras substituídas apresentaram um grau de redução inferior a 100%, com a seguinte ordem: $\text{LaNiO}_3 > \text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$. Essa diminuição no grau de redução pode ser atribuída à saída do níquel da estrutura da perovskita quando adiciona-se os metais dopantes Sm e Pr.

Tabela 4.6-Consumo de H_2 das perovskitas durante o TPR

Amostra	Consumo teórico (μmol / gcat)	H_2 consumido ^a (μmol / gcat)	G.R. ^b (%)	Área 2/Área 1
LaNiO_3	6108	5940	97	2,70
$\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$	6103	4172	71	2,89
$\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$	6080	3686	65	2,90

^a Massa da amostra (TPR): 50 mg; ^b Grau de redução.

A Figura 4.18 apresenta os perfis obtidos durante o procedimento de redução a temperatura programada dos precursores tipo pirocloros calcinados a 1273 K: (a) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ e (b) $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$.

Devido à diversidade de fases encontradas nas amostras $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$, não se pode definir com precisão qual processo de redução é correspondente a cada pico. Os picos observados entre 600-800K no perfil da amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ podem ser atribuídos à redução da fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, já que perfis semelhantes foram observados por Pakhare *et al.* (2012). Contudo, as temperaturas em que esses picos foram apresentados por esses autores são um pouco inferiores das observadas, provavelmente devido à concentração de H_2 utilizada durante a análise. Existem duas possibilidades para explicar o pico de 900-1000K, (i) ele está relacionado à redução do níquel Ni^{2+} para Ni^0 , oriundos das estruturas perovskitas (La_2NiO_4 e LaNiO_3) (GUO *et al.*, 2008) ou talvez (ii) represente a redução do óxido de zircônio presente nessa amostra, que segundo Ge *et al.* (2007) reduz a temperatura de 882K.

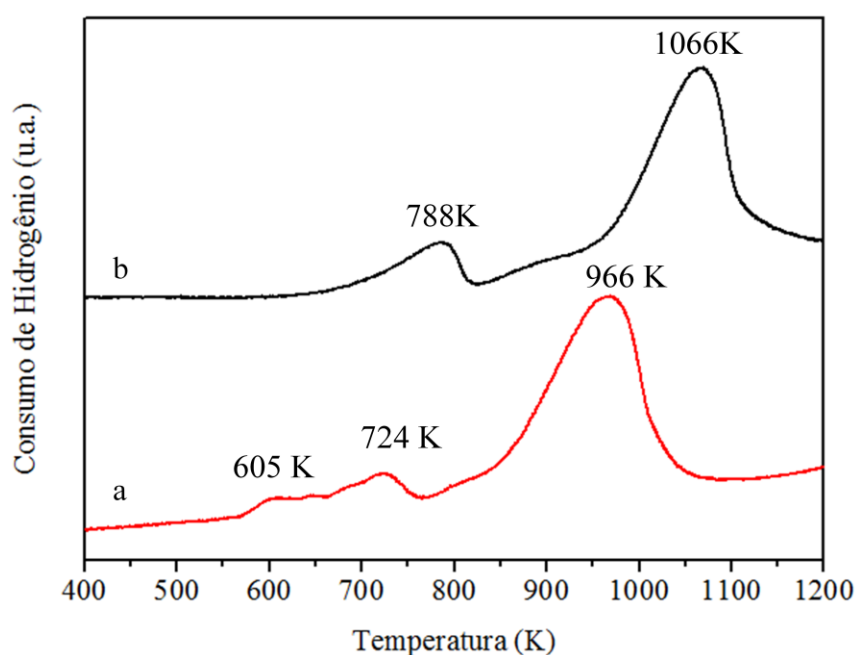
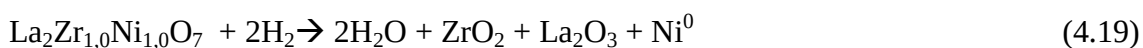
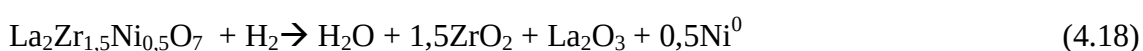


Figura 4.18- Perfis de TPR dos precursores tipo pirocloro calcinados a 1273 K: $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ (a), $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ (b).

O primeiro pico observado para o pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ na faixa de temperatura de 700-800K difere do observado para a amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$. Como no

pirocloro com $x=1,0$ observou-se a formação principalmente das fases correspondentes aos óxidos mistos: LaNiO_3 e La_2NiO_4 , provavelmente esse primeiro pico representa a redução do níquel de Ni^{3+} para Ni^{2+} , presente nessa estrutura, juntamente com a redução do NiO . O pico presente na faixa de temperatura de 900-1000K sofreu um deslocamento para a direita, quando comparado com o da primeira amostra. Isso pode estar relacionado com o fato deste pirocloro apresentar uma maior formação da fase La_2NiO_4 , e o níquel presente nessa estrutura reduzir em temperaturas maiores (GUO *et al.*, 2008).

As reações globais de redução das duas amostras de pirocloro estudadas são apresentadas pelas Equações 4.18 e 4.19.



Na Tabela 4.7 são apresentados os valores estimados dos graus de redução das amostras tipo pirocloros. O valor do consumo teórico foi obtido com base nas Equações 4.18 e 4.19, enquanto o consumo de H_2 foi calculado utilizando os perfis de TPR dessas amostras. Para comparar com a literatura (GAUR *et al.*, 2011) esses valores foram calculados em $\text{mg H}_2/\text{g.cat}$. Inicialmente, nota-se que os dois pirocloros apresentaram graus de redução razoáveis, e a amostra com $x=0,5$ foi a que apresentou o maior grau de redução. Gaur *et al.* (2011) mostram que para uma amostra pirocloro dopada com 1% em peso de níquel a quantidade de hidrogênio consumido foi de 0,843 $\text{mg H}_2/\text{g.cat}$. Os valores apresentados na Tabela 4.7 são superiores aos apresentados por esses autores, o que pode ser justificado pelo fato de terem sido utilizados maiores teores de níquel.

Tabela 4.7-Consumo de H_2 dos pirocloros durante o TPR

Amostra	Consumo teórico ($\text{mg H}_2/\text{g.cat}$)	H_2 consumido ^a ($\text{mg H}_2/\text{g.cat}$)	G.R. ^b (%)
$\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$	7,412	1,965	35
$\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$	3,598	1,961	76

^a Massa da amostra (TPR): 50 mg; ^b Grau de redução.

4.4.Dessorção a temperatura programada do ácido acético (TPD)

Através da análise de TPD do ácido acético foi possível observar a interação do ácido acético com a superfície dos precursores reduzidos. Nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21

são apresentados os perfis obtidos durante a análise TPD de ácido acético para as perovskitas: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$. Os três catalisadores apresentaram perfis de dessorção de ácido acético similares durante essa análise. Sendo possível notar a formação dos seguintes compostos: H_2 (2), CO (28), CO_2 (44), CH_4 (16), CH_3COCH_3 (58) e C_2H_4 (27) e uma leve dessorção de CH_3COOH (60) a baixas temperaturas (350K). Os números dentro dos parênteses representam as massas que correspondem aos sinais desses produtos no espectrômetro de massas.

Na três Figuras (4.19, 4.20 e 4.21) nota-se a dessorção de uma pequena quantidade de ácido acético a baixas temperaturas (300-400K). Em uma faixa de temperatura mais alta (500-700K), foi observada a formação de dois picos de hidrogênio, o primeiro a aproximadamente 600K e o segundo a 650K. Nessa mesma faixa de temperatura houve a dessorção de CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 . Esse conjunto de produtos são provenientes das reações de decomposição térmica do ácido acético, que ocorrem na superfície do catalisador. Essas reações são apresentadas pela Equação 4.20-4.22 (BASAGIANNIS e VERYKIOS, 2006).

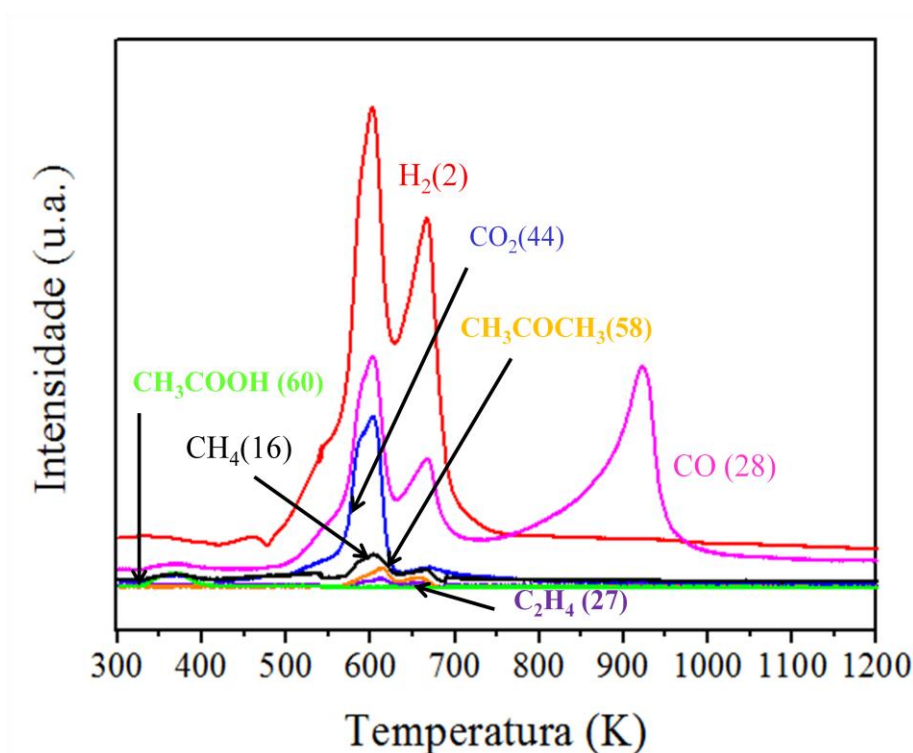


Figura 4.19-TPD do catalisador obtido a partir da redução da estrutura tipo perovskita LaNiO_3 . Adsorção de ácido acético à temperatura ambiente, $P=1$ atm e taxa de aquecimento de $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

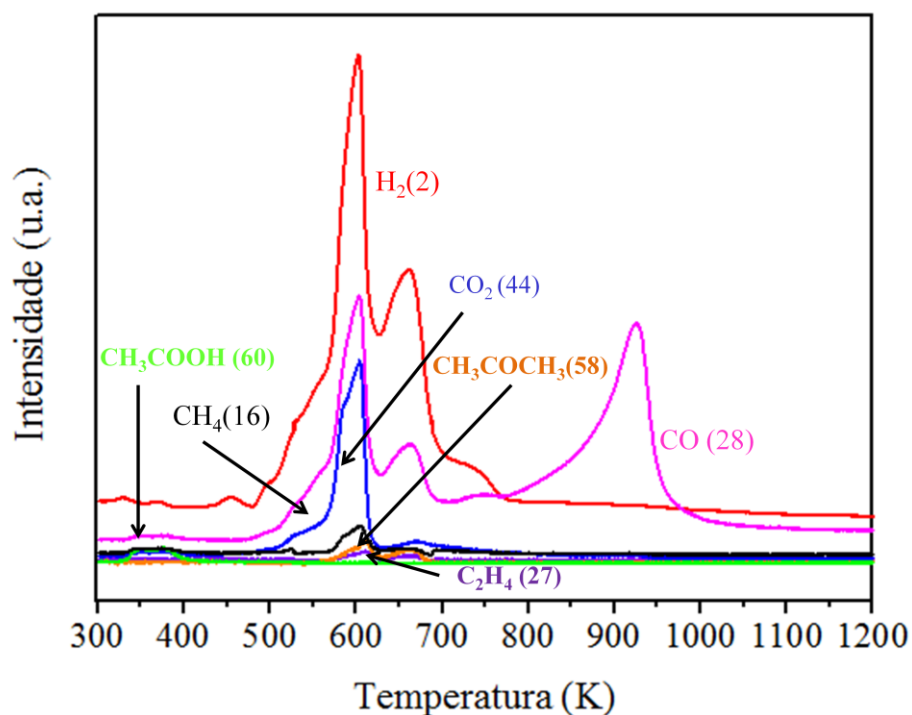


Figura 4.20-TPD do catalisador obtido a partir da redução da estrutura tipo perovskita $\text{La}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}\text{NiO}_3$. Adsorção de ácido acético à temperatura ambiente, $P=1$ atm e taxa de aquecimento de 10K. min^{-1} .

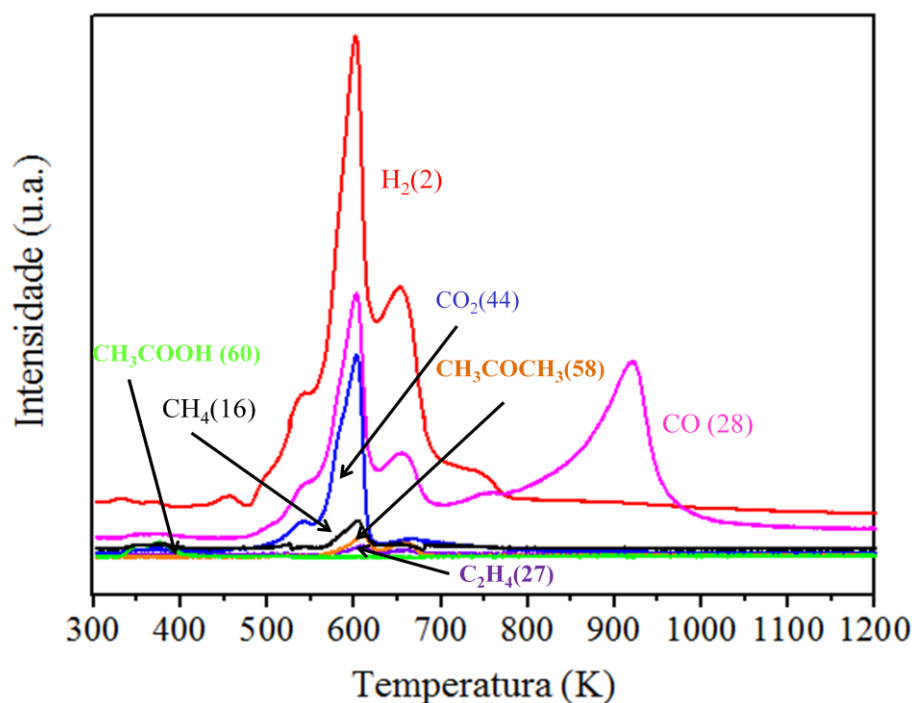


Figura 4.21-TPD do catalisador obtido a partir da redução da estrutura tipo perovskita $\text{La}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{NiO}_3$. Adsorção de ácido acético à temperatura ambiente, $P=1$ atm e taxa de aquecimento de 10K. min^{-1} .

A 600K as três reações estão ocorrendo simultaneamente, já que foi observada a formação de todos os produtos. Nessa temperatura é provável que a massa 28 possa estar ligada a formação de um composto diferente do CO, como por exemplo, o etano ou o CH₂CO. O CH₂CO é um produto reportado na literatura durante a reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisadores de níquel, que ocorre principalmente em baixas temperaturas (Hu e Lu, 2010). Já a aproximadamente 650K ocorre a dessorção apenas de H₂ e CO, o que indica que a reação 4.20 prevalece nessa faixa de temperatura.



A adição do Pr e do Sm ocasionou pequenas alterações nos perfis de dessorção observados. Nota-se que a quantidade de hidrogênio dessorvido a temperatura de 650K para os precursores dopados foi inferior ao da amostra LaNiO₃. Isso indica que a presença do Sm e do Pr, inibe a reação 4.20. Para os três precursores também foi observado a dessorção de CO na faixa de temperatura de 900K. Esse CO provavelmente é um produto da reação de combustão incompleta do carbono sólido que foi depositado sobre a superfície do catalisador durante a decomposição do ácido acético, reação 4.22. O oxigênio necessário para essa reação pode ser oriundo da estrutura da perovskita (Lima *et. al.*, 2010).

Nas Figuras 4.22 e 4.23 estão apresentados os perfis obtidos durante a análise TPD de ácido acético para os pirocloros: La₂Zr_{1,5}Ni_{0,5}O₇ e La₂Zr_{1,0}Ni_{1,0}O₇. É possível notar que esses precursores apresentaram a formação dos mesmos compostos observados durante a dessorção de ácido acético das amostras oriundas das perovskitas, sendo eles: H₂, CO, CO₂, CH₄, CH₃COCH₃ e C₂H₄. Isso provavelmente acontece porque a fase ativa (Ni⁰) presente no precursor pirocloro é a mesma que compõe as perovskitas (LaNiO₃, La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ e La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃) e os produtos obtidos são reflexo da natureza química da fase ativa (ZHANG e VERYKIOS, 1996).

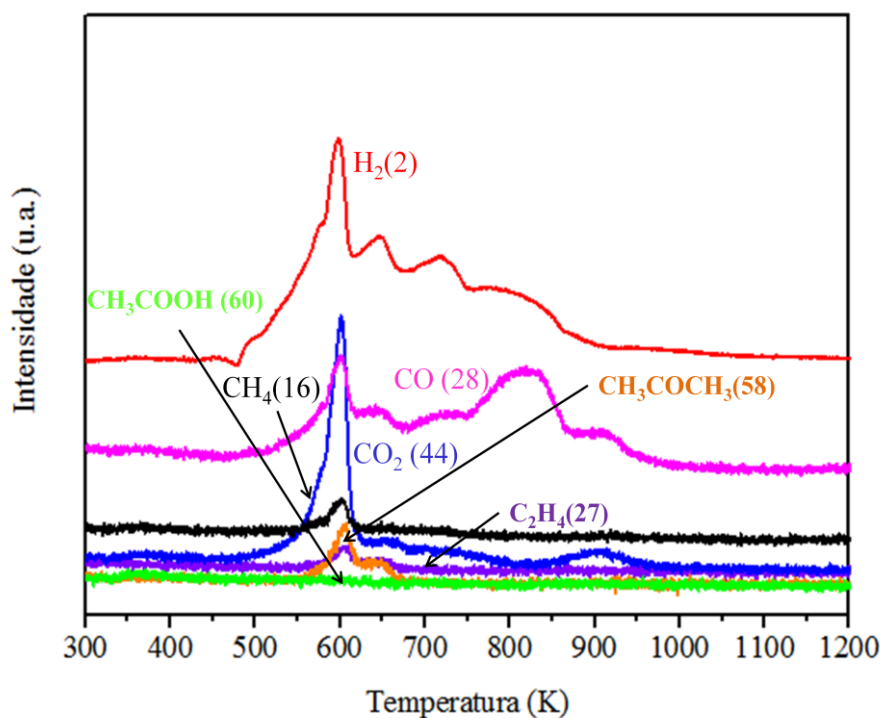


Figura 4.22-TPD do catalisador obtido a partir da redução da estrutura tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ ($x=0,5$). Adsorção de ácido acético à temperatura ambiente, $P=1$ atm e taxa de aquecimento de $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

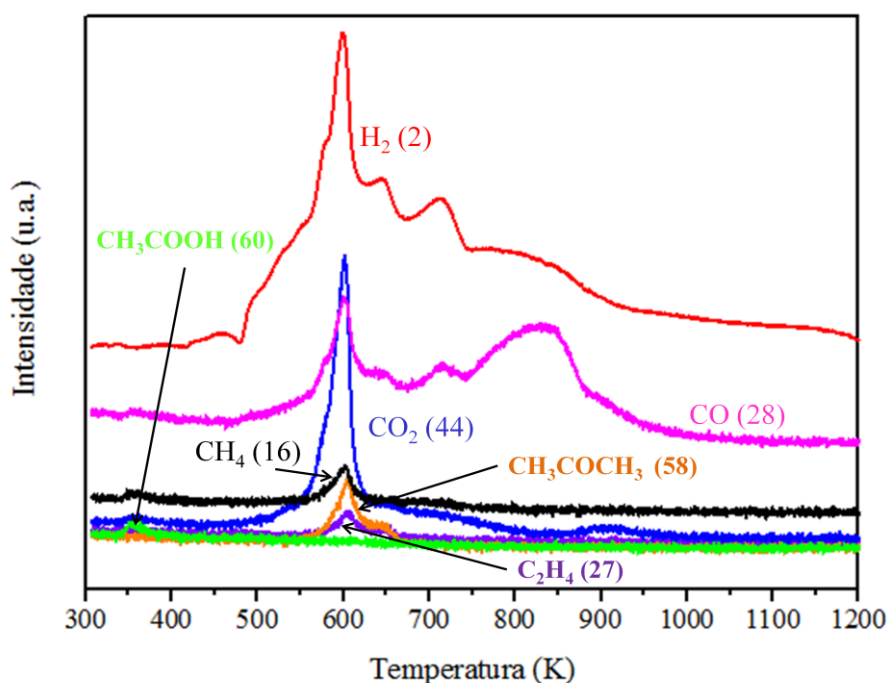


Figura 4.23-TPD do catalisador obtido a partir da redução da estrutura pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Ni}_{1.0}\text{O}_7$ ($x=1$). Adsorção de ácido acético à temperatura ambiente, $P=1$ atm e taxa de aquecimento de $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Apesar de ter sido observada a dessorção dos mesmos produtos nota-se que os perfis obtidos para alguns produtos foram diferentes. Para o hidrogênio observa-se a formação de quatro picos em diferentes temperaturas: a 600K, 650K, 700K e 800K, além disso, a intensidade do pico de dessorção da acetona foi maior. Essa diferença na maneira como a superfície do pirocloro interage com ácido acético pode ser atribuída as diferentes fases cristalinas observadas para essas amostras.

4.5.Reação superficial a Temperatura Programada (TPSR)

O comportamento da reação de reforma a vapor do ácido acético foi avaliado para os catalisadores propostos frente a uma variação crescente de temperatura, com alimentação de 5% ácido acético /15% água /argônio (razão de água e ácido acético igual a 3) e uma taxa de aquecimento de 10 K.min^{-1} . Os perfis obtidos para os catalisadores obtidos da estrutura perovskita são apresentados pelas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26, que correspondem aos precursores LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$, respectivamente.

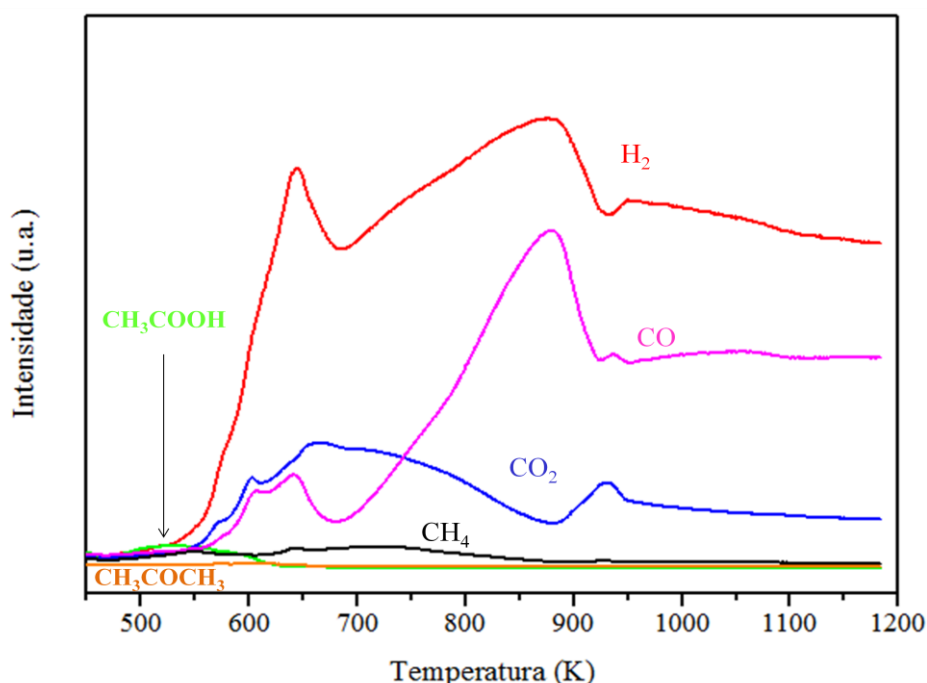


Figura 4.24-TPSR do catalisador obtido da estrutura perovskita LaNiO_3 , com alimentação de 5% ácido acético /15% H_2O /Argônio; $100 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$; $P=1 \text{ atm}$; $\beta=10\text{K}.\text{min}^{-1}$.

As Figuras 4.24-4.26 mostram que os únicos produtos obtidos durante a reação superficial a temperatura programada da reforma a vapor do ácido acético foram: H_2 (2), CO (28), CO_2 (44), CH_4 (16), CH_3COCH_3 (58) e uma leve dessorção de CH_3COOH (68) a baixas temperaturas (550K).

Notou-se que as três amostras de catalisadores apresentam perfis de TPSR semelhantes ao longo da variação de temperatura. Isso é resultado do fato desses catalisadores possuírem uma estrutura cristalina similar, como comprovada pela análise de DRX. Além disso, a superfície desses três precursores interage de maneira semelhante com o ácido acético, como visto na análise de TPD.

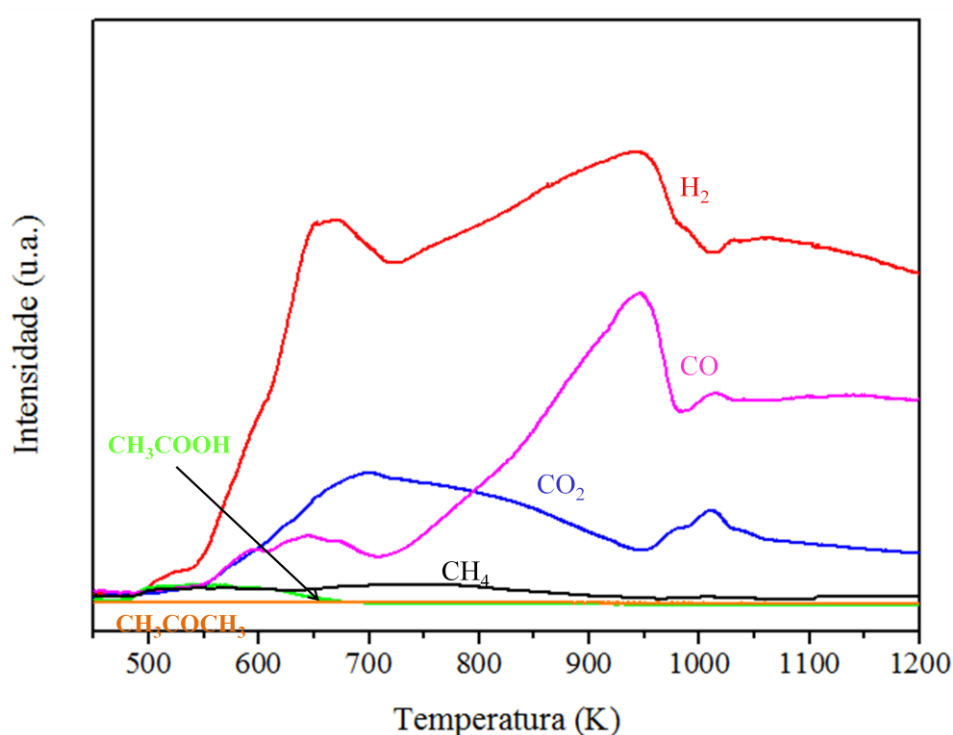


Figura 4.25-TPSR do catalisador obtido da estrutura perovskita $La_{0,90}Pr_{0,10}NiO_3$, com alimentação de 5% ácido acético /15% H_2O /Argônio; $100\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$; $P=1\text{ atm}$; $\beta=10K.\text{min}^{-1}$.

Observando os perfis de TPSR nota-se que a produção máxima de H_2 ocorreu aproximadamente na temperatura de 850K. A formação de CO aumentou com o acréscimo de temperatura, enquanto que o CO_2 diminuiu e o metano aparece apenas em baixas temperaturas. Estes resultados estão em concordância com a análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do ácido acético, apresentada anteriormente nessas mesmas condições reacionais.

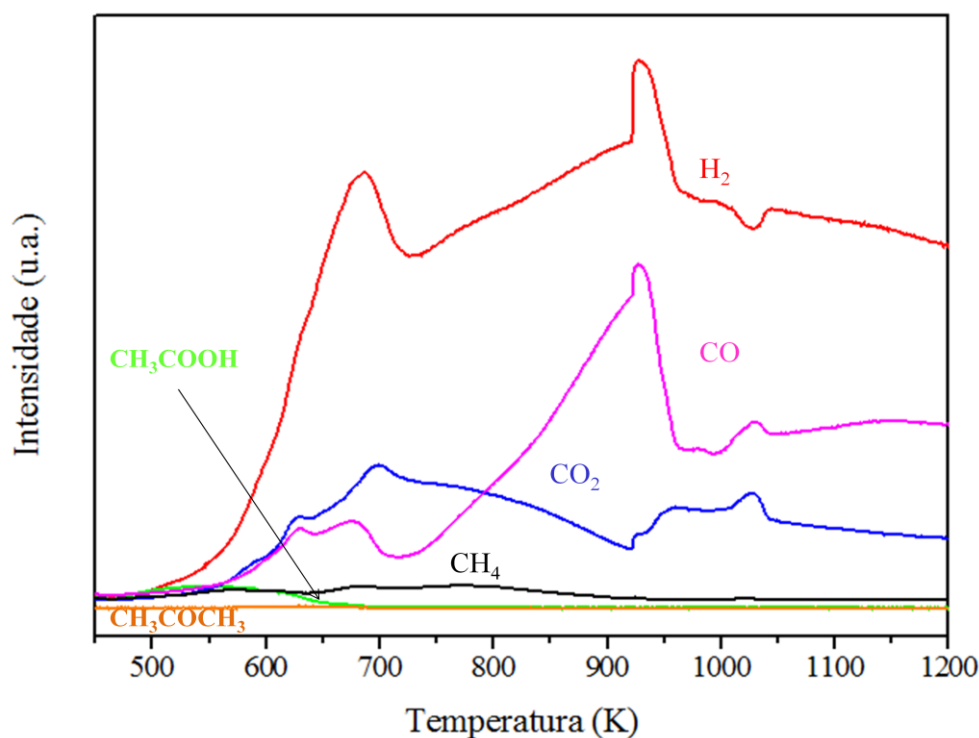


Figura 4.26-TPSR do catalisador obtido da estrutura perovskita $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$, com alimentação de 5% ácido acético /15% H_2O /Argônio; $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; $P=1 \text{ atm}$; $\beta=10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Baseando-se nos trabalhos de Wang *et al.* (2012) e Wang *et al.* (1996) foi proposto um mecanismo reacional para a reação de reforma a vapor do ácido acético. Este mecanismo foi apresentado na discussão dos dados termodinâmicos e está sendo representado abaixo, para facilitar a compreensão dos resultados de TPSR. De acordo com essa proposta as principais reações envolvidas nesse processo são:



Além dessas reações Basagiannis e Verykios (2006) propõem a reação de produção de acetona (4.23) e a de Boudouard (4.24).



Abaixo de 500K, a reação de reforma do ácido acético (4.1) praticamente não acontece, já que não foi observada a formação de nenhum dos produtos e o sinal correspondente à alimentação do ácido permaneceu constante. A partir de 500K nota-se um aumento nos sinais correspondentes ao H_2 , CO e CO_2 , provavelmente relacionado às reações de decomposição do ácido acético (4-20 a 4-22). Por volta de 800K, a quantidade de CO formado torna-se maior do que a de CO_2 . Isso acontece porque a reação de deslocamento gás-água começa a ser desfavorecida diante o aumento na temperatura reacional, o que também foi observado por Basagiannis e Verykios (2006). Outra maneira de justificar esse aumento na fração molar de hidrogênio e monóxido de carbono presente no sistema em temperaturas altas é através da reação 4.7 (TAKANABE *et al.*, 2004). Quando o sistema é submetido a altas temperaturas, a água presente no meio reacional reage com o carbono sólido que foi formado a baixas temperaturas, o que promove a limpeza do leito catalítico.

De forma geral, o sinal correspondente ao CH_4 apresentou baixa intensidade. Basagiannis e Verykios (2006) afirmam que a pequena quantidade de metano formada ao longo do TPSR realizado por eles é consequência da alta velocidade espacial dos reagentes. Essa baixa formação de metano é um indicativo de depósito de coque na superfície do catalisador através da reação 4.5. A formação de grandes quantidades de acetona durante o TPSR não foi observado por Basagiannis e Verykios (2006) que acreditam que a reação de formação de acetona pode ter sido inibida pela presença do níquel ou que este metal favorece a reação de reforma da acetona.

Nota-se que os perfis de TPSR dos catalisadores estudados apresentam pontos de máximo, que acontecem a aproximadamente a 600 e 900K. Esse primeiro pico é seguido de uma queda na quantidade de H_2 produzido no sistema reacional. Isso provavelmente representa um “consumo” desse gás pelo catalisador, já que este está sofrendo uma nova redução. Liberatori *et al.* (2007) reportaram que catalisadores de níquel em lantânio são suscetíveis à oxidação pela água em baixas temperaturas. A segunda queda observada na curva no perfil de H_2 , que acontece próximo a 900K é

consequência da desativação do catalisador devido o alto depósito de carbono em sua superfície (HU e LU, 2010).

Os perfis de TPSR obtidos para os catalisadores tipo pirocloro são apresentados pelas Figuras 4.27 e 4.28, que correspondem ao $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ e ao $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$, respectivamente. Esses experimentos foram realizados nas mesmas condições realizadas para as perovskitas.

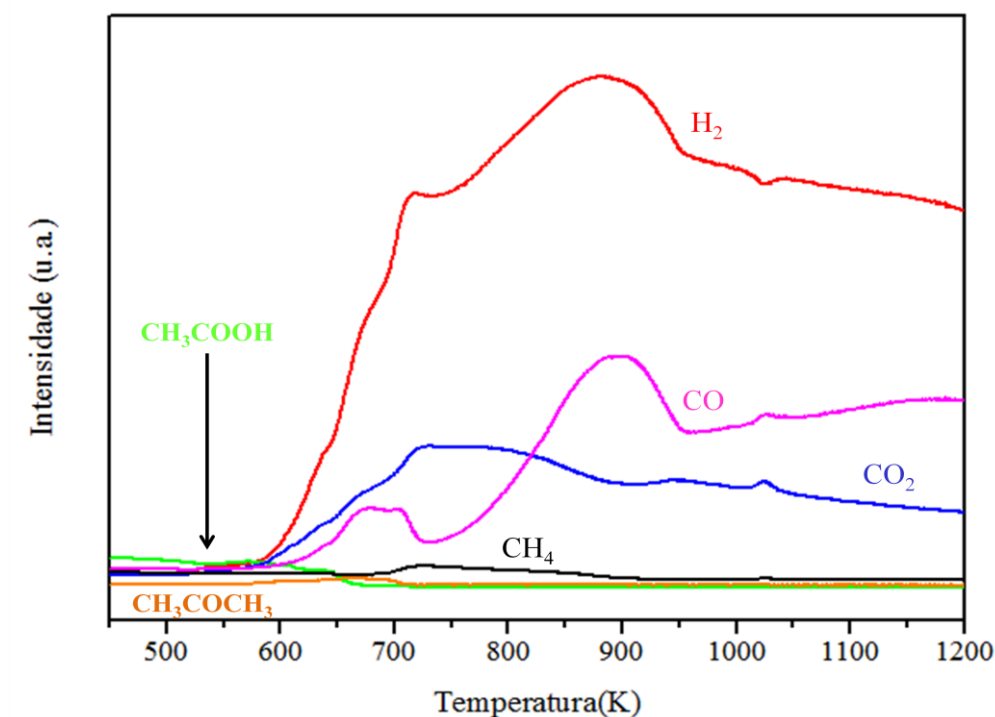


Figura 4.27-TPSR do catalisador tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ com alimentação de 5% Hac /15% H_2O /Argônio; $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; razão molar=3 ; $P=1 \text{ atm}$; $\beta=10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Analisando as Figuras 4.27 e 4.28 nota-se que os catalisadores derivados dos pirocloros quando submetidos às mesmas condições reacionais que as amostras obtidas das perovskitas promovem a formação dos mesmos produtos (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e traços de acetona), conforme resultado observado durante o TPD. Além disso, observa-se também que a maior produção de H_2 e CO ocorreu na faixa de temperatura de 800-950K, para ambos os catalisadores oriundos dos pirocloros. Resultado semelhante foi observado por Pakhare *et al.* (2012). Os catalisadores obtidos do $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ e do $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ são menos ativos do que as perovskitas, por apresentarem menor quantidade de níquel em sua composição e pelos baixos graus de redução do TPR.

Porém, apesar dessa baixa atividade, eles mostraram-se bastantes seletivos para a produção de hidrogênio.

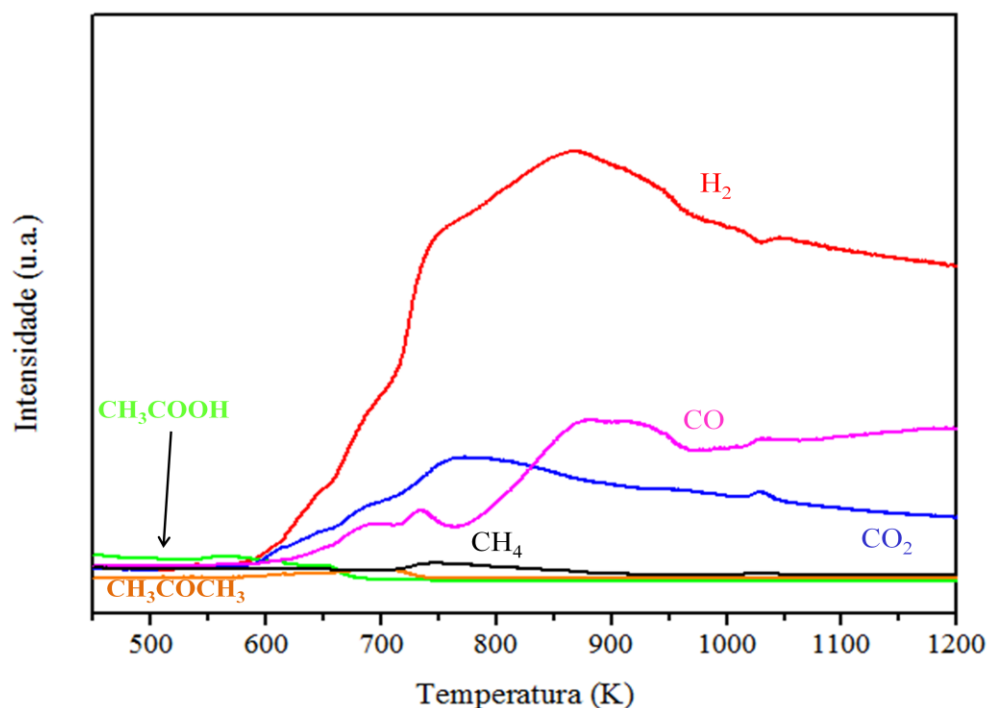


Figura 4.28-TPSR do catalisador tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ com alimentação de 5% Hac /15% H_2O /Argônio; $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; $P=1\text{ atm}$; $\beta=10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.6.Reação de reforma a vapor do ácido acético a 873K

Antes de realizar os testes de reforma a vapor catalisados foram feitos testes de reforma sem a presença do catalisador. Na Tabela 4.8 estão apresentadas as conversões obtidas para a reação de reforma a vapor do ácido acético em diferenças temperaturas com um fluxo total de $400\text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$. De forma geral, o aumento da temperatura aumenta o valor da conversão e a seletividade para o hidrogênio, como já havia sido indicado pela análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do ácido acético. Entretanto, esses dois valores são baixos, o que evidencia a necessidade de realizar essa reação na presença do catalisador. A seletividade para o CO_2 tende a diminuir com o aquecimento do sistema, assim como a seletividade do CO . Além disso, nota-se uma tendência de aumento na seletividade do metano, com o aquecimento do sistema.

Tabela 4.8- Conversões e seletividades obtidas para a reação de reforma a vapor do ácido acético em diferentes temperaturas sem a presença de catalisador. Fluxo total de 400 cm³/min, H₂O/ácido acético = 3, H₂O/ácido acético/Hélio = 37%/13%/50%.

	973K	873K	773K	673K
Conversão (%)	9,61	4,12	3,18	0
Seletividade (%)				
H ₂	39,28	0	0	0
CO	14,21	27,38	25,01	0
CH ₄	0,4	0,02	0,02	0
CO ₂	28,62	57,05	59,04	0
Acetona	0	0,01	0,01	0

Na Figura 4.29 são apresentados os valores de conversão do ácido acético obtidos para os três catalisadores oriundos das estruturas LaNiO₃, La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃ e o La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ durante a reação de reforma a vapor do ácido acético realizados a 873K. Avaliando a Figura 4.29 observa-se que as amostras apresentaram perfis de conversão bastante semelhantes. Inicialmente, as três obtiveram altos valores de conversão (LaNiO₃-82%, La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃-98% e La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃-90%), seguido de uma forte desativação. O catalisador que menos desativou foi o obtido da perovskita La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃ seguido da LaNiO₃ e da La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃.

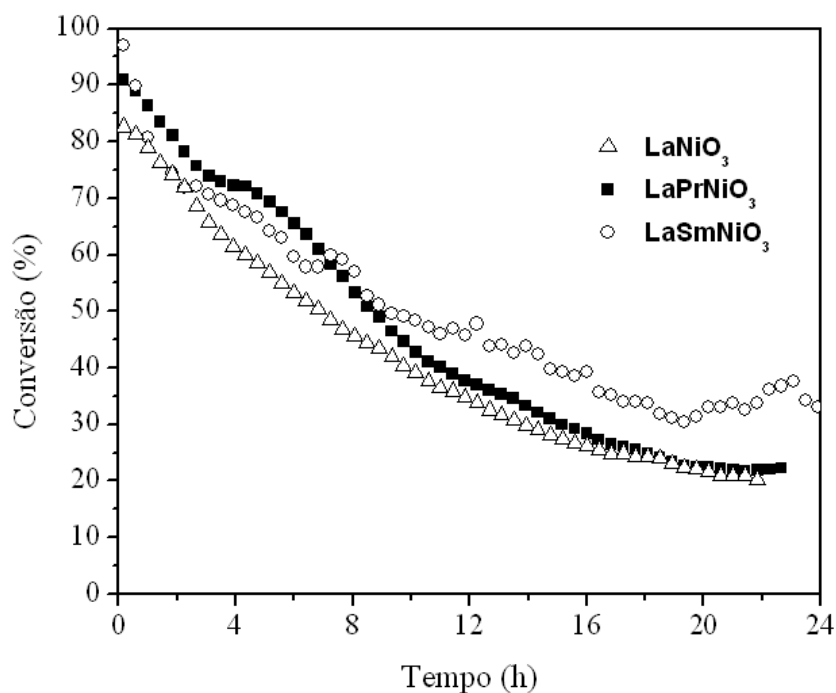


Figura 4.29-Conversão da reação de reforma a vapor do ácido acético para as 3 amostras obtidas das estruturas LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$. 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbeto de silício (SiC), fluxo total de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=873\text{K}$.

A reação de reforma a vapor do ácido acético é um sistema complexo que envolve diferentes rotas reacionais. Nas Figuras 4.30, 4.31 e 4.32 são apresentados os perfis de seletividade obtidos durante a reação de reforma a vapor do ácido acético para os catalisadores oriundos dos precursores LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$, e o $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ respectivamente.

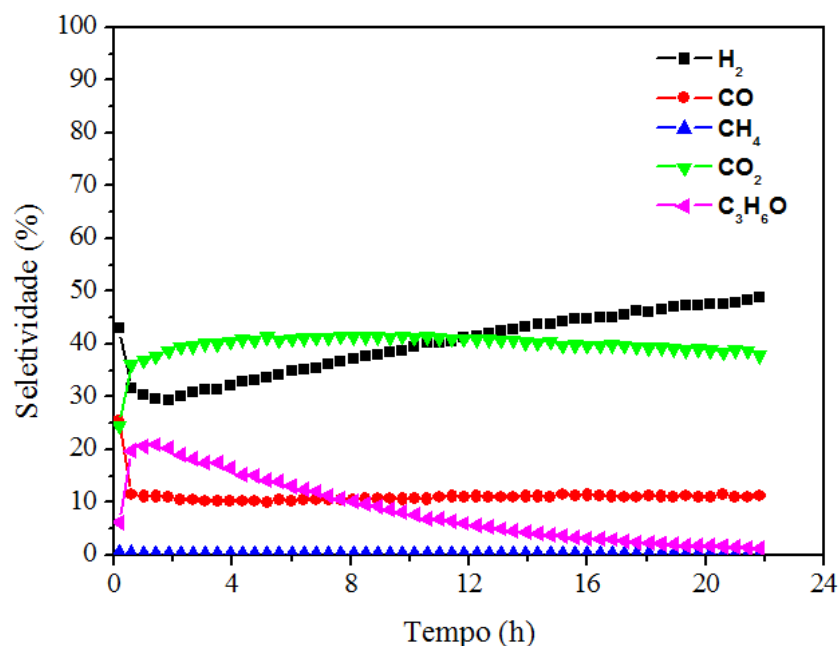


Figura 4.30-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida da perovskita LaNiO_3 . 10mg de catalisador diluído em 150mg de carvão de silício, fluxo total de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=873\text{K}$.

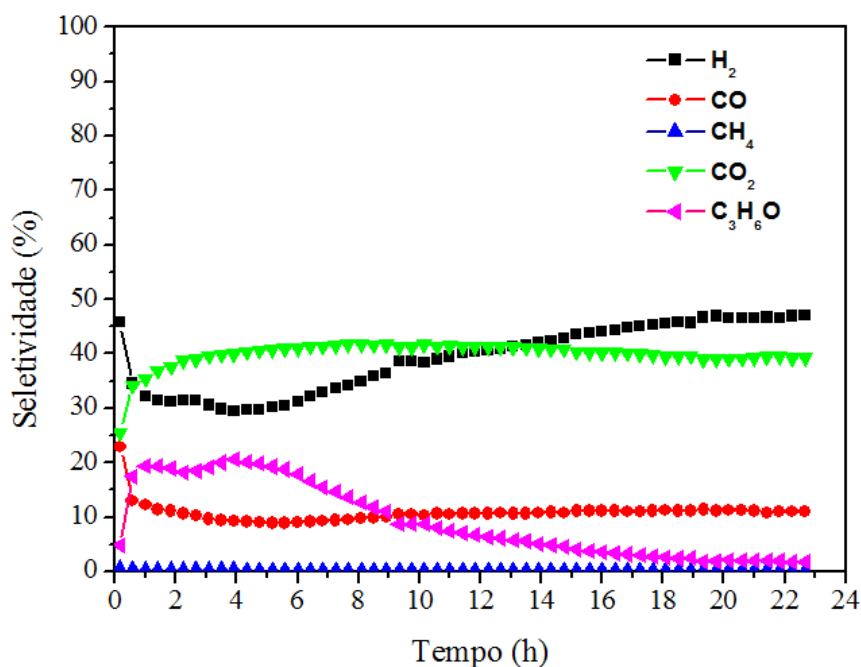


Figura 4.31-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida da perovskita dopada com praseodímio ($\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$). 10mg de catalisador diluído em 150mg de carvão de silício, fluxo total de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=873\text{K}$.

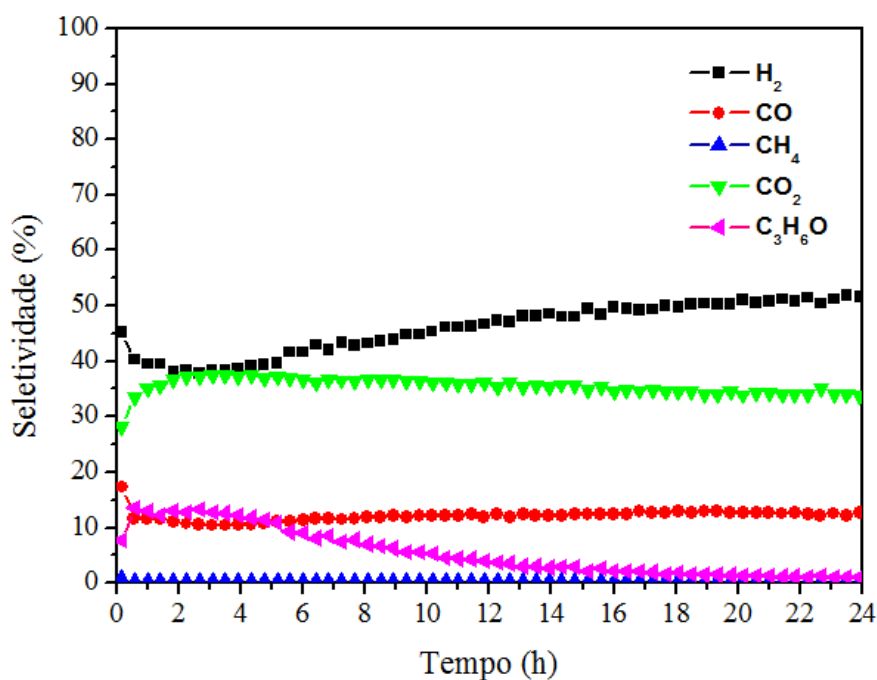


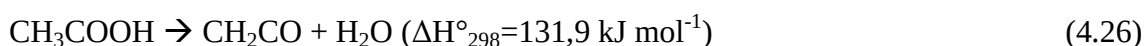
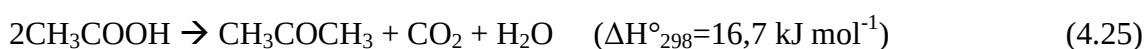
Figura 4.32-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida da perovskita dopada com samário ($\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$). 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbeto de silício, fluxo total de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=873\text{K}$.

Observando as Figuras 4.30-4.32 nota-se que os três catalisadores apresentaram a formação dos mesmos produtos: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Resultado semelhante foi obtido durante as análises de TPD e de TPSR. De maneira geral, a principal diferença entre os catalisadores pode ser observada durante as primeiras horas de reação, pois à medida que inicia-se a desativação, os valores de seletividade tendem para um valor semelhante. Na temperatura estudada foi possível observar a formação de grandes quantidades de H_2 , CO , CO_2 , menores frações de acetona e de CH_4 . Comparando-se com as análises de TPSR, nota-se que esse resultado foi obtido na temperatura de 873K, já que a essa temperatura todas as amostras apresentaram um pico de formação de H_2 e CO .

Inicialmente, a curva de seletividade para o hidrogênio nos três catalisadores sofreu uma queda, após a qual retornou a um determinado valor e manteve-se estável. Uma das possíveis explicações para esse fato é que quando o catalisador entra em contato com a alimentação ele passa por um processo de reoxidação, e à medida que o hidrogênio começou a ser produzido o NiO é reduzido novamente para Ni^0 (DANTAS *et al.*, 2013). O catalisador dopado com samário foi o que apresentou a menor queda no

início da reação, o que indica que a adição de samário provavelmente contribuiu para a não reoxidação do catalisador frente à alimentação oxidante.

O ácido acético é um composto que apresenta uma baixa estabilidade térmica, podendo ser convertido em outros produtos orgânicos antes de atingir o leito catalítico. Isso acontece via a reação de formação da acetona (4.25), desidratação (4.26) e reações de decomposição (4.20-4.22) (Li *et al.*, 2012). Essas reações ocorrem em paralelo com a reação de reforma a vapor do ácido acético (4.1), o que contribui para a diminuição na seletividade do H₂, fazendo com que o catalisador apresente uma baixa atividade para a reação de reforma.



O hidrogênio provavelmente é produzido a partir das seguintes equações: reforma a vapor do ácido acético ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$), reação de decomposição térmica (4.20) e da reação de deslocamento gás-água. A baixa seletividade para o metano observada pode ser justificada pelo fato de que, provavelmente, a reação de reforma a vapor desse composto está sendo favorecido nas condições estudadas, o que converte o metano em hidrogênio (LI *et al.* 2012).

Quantidades consideráveis de monóxido de carbono foram observadas nas Figuras 4.30-4.32. O CO é um importante intermediário da reforma a vapor do ácido acético. Esse composto pode ser um produto primário da reforma a vapor incompleta do ácido acético ou ser oriundo da decomposição térmica desse ácido. O monóxido de carbono também pode ser um produto da reação 4.7 (LI *et al.* 2012), o que contribui com a limpeza do leito catalítico. As seletividades de CO foram praticamente iguais para os três catalisadores estudados, porém o catalisador dopado com Pr apresentou uma maior formação de acetona nas primeiras reacionais. Esse resultado pode não ser favorável pois segundo Wang *et al.* (1996), a acetona é um produto precursor de coque.

Os testes de reforma a vapor do ácido acético com os precursores pirocloros foram feitos nas mesmas condições operacionais das perovskitas. Os valores de conversões obtidos para essas amostras são apresentados na Figura 4.33.

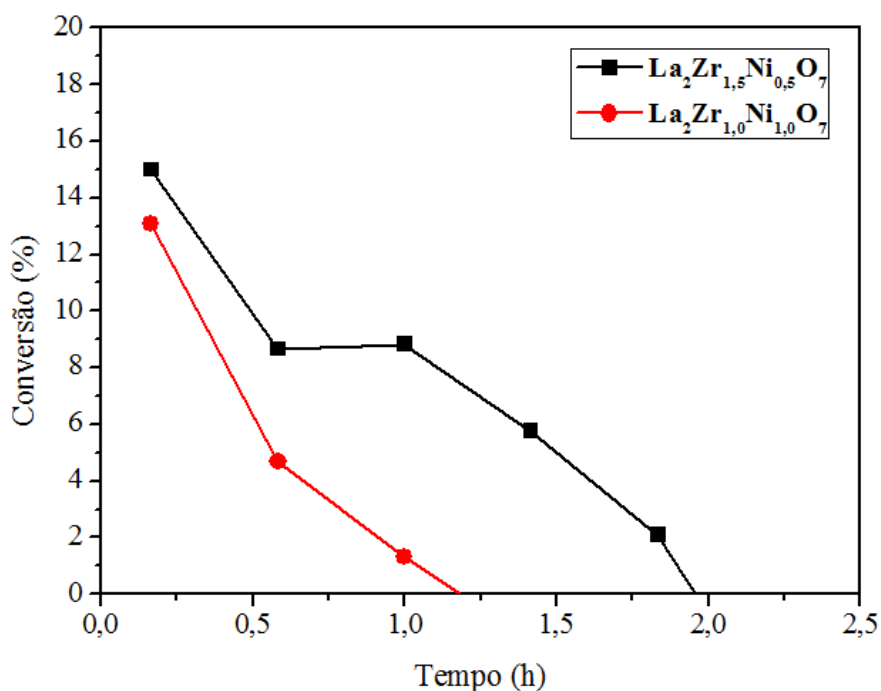


Figura 4.33-Conversão da reação de reforma a vapor do ácido acético para as 2 amostras obtidas das $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$. Condições: 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbeto de silício (SiC), fluxo total de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=873\text{K}$.

Observando a Figura 4.33 nota-se que as estruturas pirocloro estudadas apresentaram uma baixa conversão inicial, em torno de 15% e sofreram altos níveis de desativação, após um curto período reacional. A diferença no teor de níquel presente nas amostras afetou levemente o desempenho reacional dos dois pirocloros. A amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$, que foi substituída com uma menor quantidade de Ni, apresentou uma desativação mais lenta do que o $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$. Isso provavelmente é consequência do fato do $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ possuir um grau de redução maior

Os baixos valores de conversão obtidos para os pirocloros, quando comparados com os obtidos para as estruturas perovskitas estudadas, podem ser justificados pelo fato dos pirocloros possuírem uma menor quantidade de níquel em sua composição. Além disso, a estrutura pirocloro é mais seletiva para a formação de coque como pode ser observado na Tabela 4.9. Na Tabela 4.9 está apresentada uma comparação entre os valores de seletividade de coque (Equação 3.75) obtidos para cada estrutura após 1 hora de reação.

Tabela 4.9-Comparação para a seletividade do coque entre a perovskita não substituída e os dois pirocloros. Seletividade calculada para a reação de reforma a vapor do ácido acético.

Amostra	Seletividade para o coque (%)
LaNiO ₃	1
La ₂ Zr _{1,0} Ni _{1,0} O ₇	28
La ₂ Zr _{1,5} Ni _{0,5} O ₇	70

Nas Figuras 4.34 e 4.35 são apresentados os valores de seletividade para o La₂Zr_{1,5}Ni_{0,5}O₇ e o La₂Zr_{1,0}Ni_{1,0}O₇, respectivamente. Avaliando as Figuras 4.34 e 4.35 nota-se que os principais produtos obtidos para as duas amostras foram H₂, CO₂ e CO. E que, apesar das baixas conversões observadas para essas amostras, nota-se que ambas são seletivas para formação de hidrogênio. Os resultados observados estão de acordo com os apresentados por Gaur *et al.* 2011. Esses autores também observaram que a estrutura pirocloro dopada com pequenos teores de níquel apresenta altos níveis de desativação durante a reação de reforma seca do metano, apesar de ser seletiva para os produtos desejados.

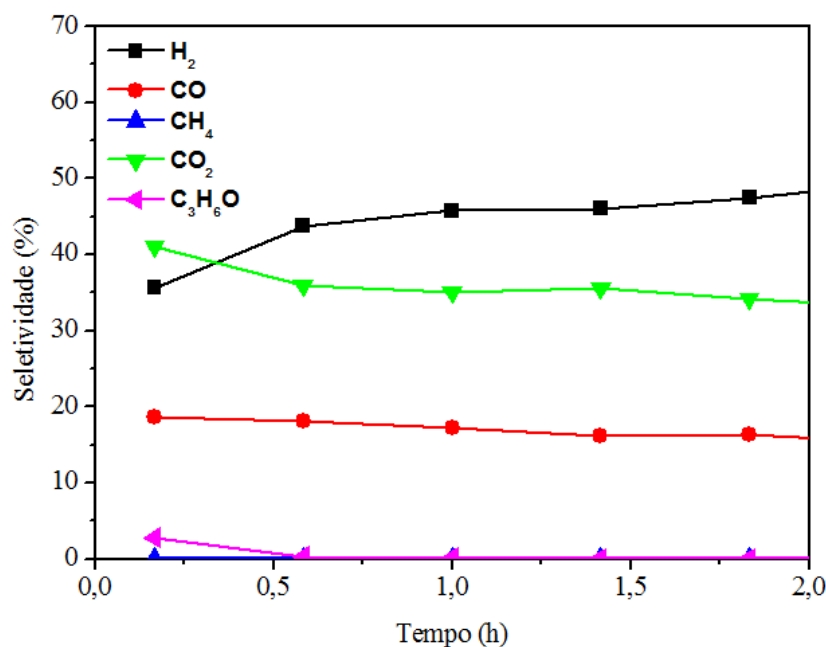


Figura 4.34-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida do pirocloro La₂Zr_{1,5}Ni_{0,5}O₇. 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbetto de silício, fluxo total de 400 cm³/min, H₂O/ácido acético = 3, H₂O/ácido acético/Hélio = 37%/13%/50% e T=873K.

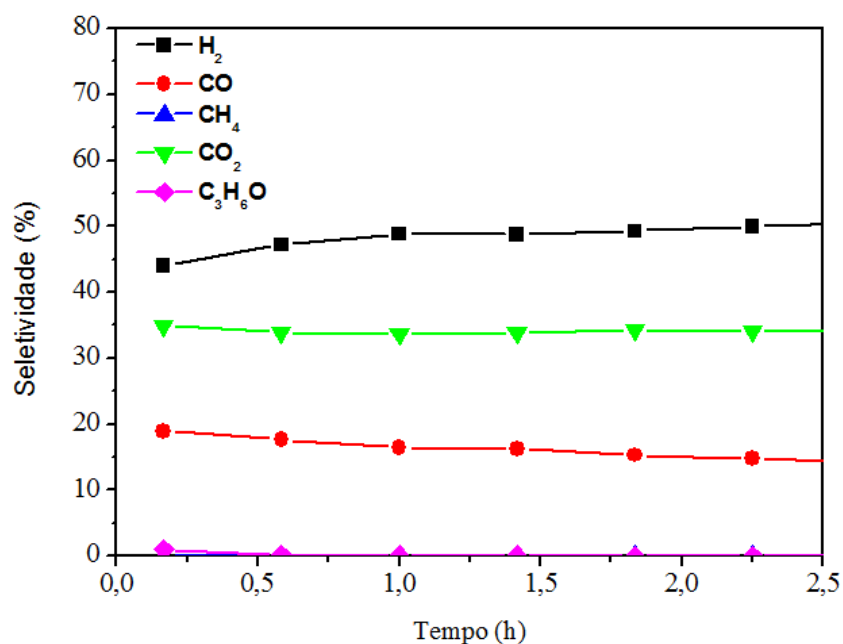


Figura 4.35-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida do pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$. 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbetto de silício, fluxo total de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=873\text{K}$.

4.7. Análise termogravimétrica da reforma a vapor do ácido acético a 873K

Para avaliar a formação de coque sobre a superfície dos precursores perovskita testados foi realizada uma análise termogravimétrica dessas amostras. Na Figura 4.36 são apresentadas as curvas de variação de massa obtidas durante a análise termogravimétrica dos catalisadores estudados após a reação de reforma a vapor. Observa-se que o catalisador que apresentou a maior perda de massa foi o $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ (57,68%-6,445 mg), seguido do LaNiO_3 (50,86%-6,322 mg) e por último o $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ (30,43%-3,475mg).

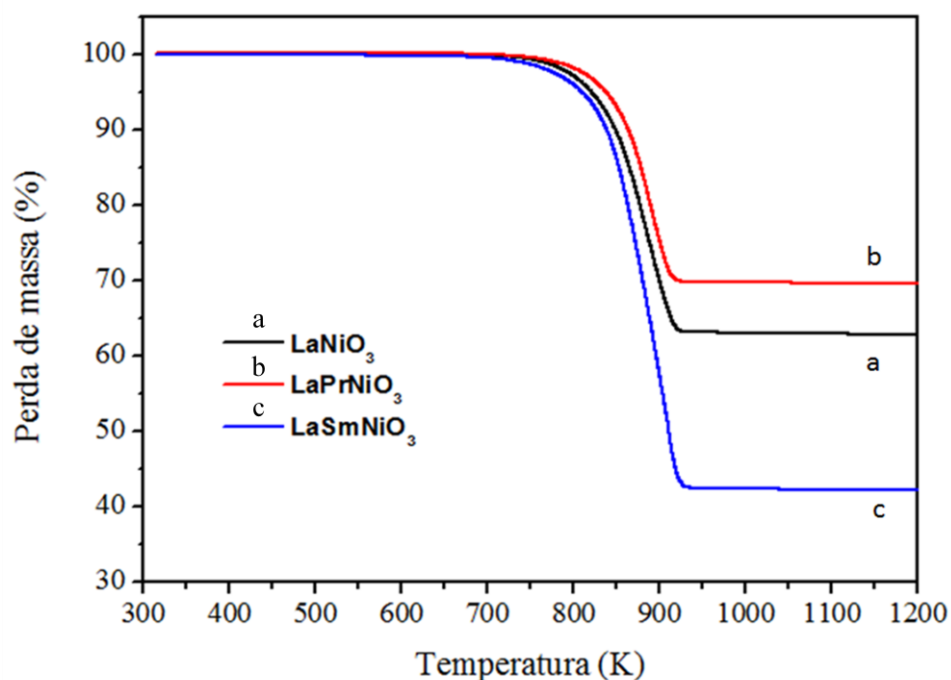


Figura 4.36-Análise termogravimétrica dos catalisadores estudados após a reação de reforma a vapor do ácido acético a 873K (a) LaNiO₃, (b) La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ e (c) La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃.

Para a reação de reforma a vapor do ácido acético, as rotas de formação de coque são bastante complexas. Li *et al.* (2012) afirmam que as possíveis reações envolvidas na produção do coque seriam: reação de Boudouard (4.24), reação de decomposição do ácido acético (4.20-4.22), a decomposição do metano (4.5) e a polimerização da acetona (4.27), enquanto a água e o CO₂ contribuem para a eliminação do coque, através das reações 4.24 e 4.28.



Gallego *et al.* (2009) justificam o menor depósito de coque durante a reforma seca do metano observado para o catalisador La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ através das propriedades redox apresentadas pelo óxido de praseodímio (Pr₂O₃). O Pr₂O₃ pode promover a limpeza da superfície do catalisador seguindo a Equação 4.29. Além disso, outro fator que pode ter contribuição para o menor acúmulo de coque diante a adição do Pr na rede

cristalina da perovskita LaNiO_3 a o uma diminuição no tamanho dos cristalitos do níquel metálico.



Na Tabela 4.10 está apresentada a taxa de acúmulo de carbono sólido sobre a superfície do catalisador durante 24 horas de reação em mg C./gcat.h. Pode-se observar que a adição de praseodímio a rede cristalina da perovskita LaNiO_3 não alterou consideravelmente a taxa de formação de carbono durante o processo reacional. Nota-se também que a amostra que apresentou a maior taxa de carbono depositado sobre a sua superfície é a dopada com samário.

Tabela 4.10-Quantidade de carbono depositado sobre a superfície do catalisador durante 24h de reação de reforma a vapor do ácido acético a 873K em mg C./gcat.h.

Amostra	Carbono depositado (mg C./gcat.h)
LaNiO_3	16,6
LaPrNiO_3	14,4
LaSmNiO_3	26,9

Uma das possibilidades para explicar o grande acúmulo de coque observado para o catalisador dopado com samário é a diminuição na quantidade de lantânio nesse catalisador. Li *et al.* (2012) afirmam que durante a reação de reforma a vapor do etanol, o catalisador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ produz uma fina camada de lantânio na superfície das partículas de níquel. Esse lantânio pode reagir com o CO_2 formando o composto $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, através da reação 4.30. O oxicarbonato de lantânio pode combinar-se com o carbono depositado sobre a superfície do Ni, realizando a limpeza da superfície catalítica. Essa reação de limpeza está sendo apresentada pela Equação 4.31.



Na Figura 4.37 está apresentada a derivada da curva oriunda da análise termogravimétrica das perovskitas utilizadas durante a reação de reforma a vapor do ácido acético a 873K.

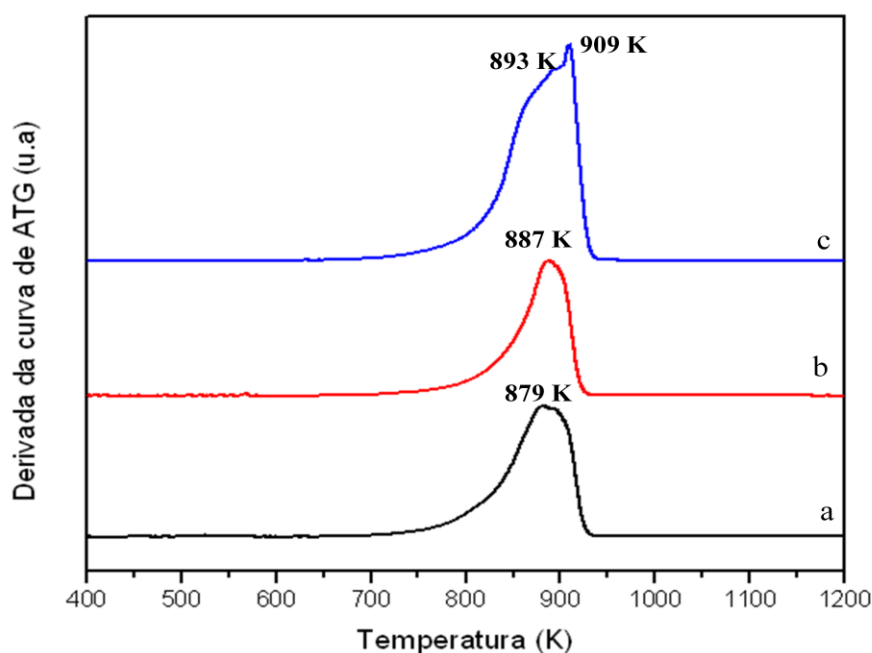


Figura 4.37-Curva da derivada da variação de massa para a análise de ATG dos catalisadores usados durante a análise de reforma a vapor do ácido acético a 873K. (a) LaNiO_3 (b) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e (c) $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$

Os três precursores apresentaram picos na faixa de temperatura de 880-890K. Os picos que ocorrem nessa faixa de temperatura estão relacionados a queda do tipo de carbono filamentos, que segundo Cerritos *et.al.* 2010 é um coque originado diretamente da reação de polimerização do etileno. No perfil da amostra dopada com samário é possível observar a formação de um segundo pico em temperaturas mais altas, que pode estar relacionado com a queima de um coque oriundo da reação de desidrogenção do grupo metil juntamente com o coque formado através da reação de Boudouard (CERRITOS *et.al.*, 2010).

4.8.Reação de reforma a vapor do ácido acético a 1073K

A análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do ácido acético mostrou que uma das alternativas para diminuir a quantidade de coque formado durante essa é aumentar a temperatura do meio reacional. Diante disso, foram feitos testes com a perovskita LaNiO_3 na reação de reforma a vapor do ácido acético a 1073K. Na Figura 4.38 está apresentada a conversão observada durante esse processo reacional.

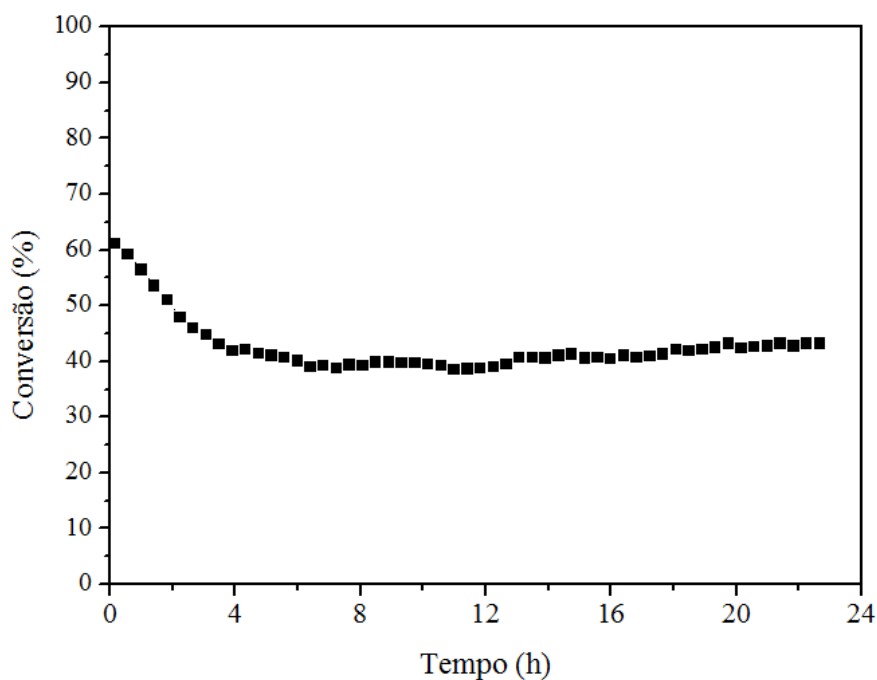


Figura 4.38-Conversão da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtidas da estrutura LaNiO_3 . 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbetto de silício (SiC), fluxo total de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=1073\text{K}$.

Na Figura 4.38 observa-se que inicialmente a amostra apresentou 60% de conversão, e desativou após aproximadamente 4 horas de reação, mantendo a conversão em 40% após todo o período de teste. O aumento da temperatura do diminuiu a conversão inicial da amostra, que foi de 82% na temperatura de 873K. Porém, a reação manteve-se mais estável, já que não sofreu uma desativação tão forte quanto a anterior, que caiu para aproximadamente 30%.

Na Figura 4.39 estão apresentados os perfis de seletividade obtidos para a reação de reforma a vapor do ácido acético a 1073K com o precursor LaNiO_3 .

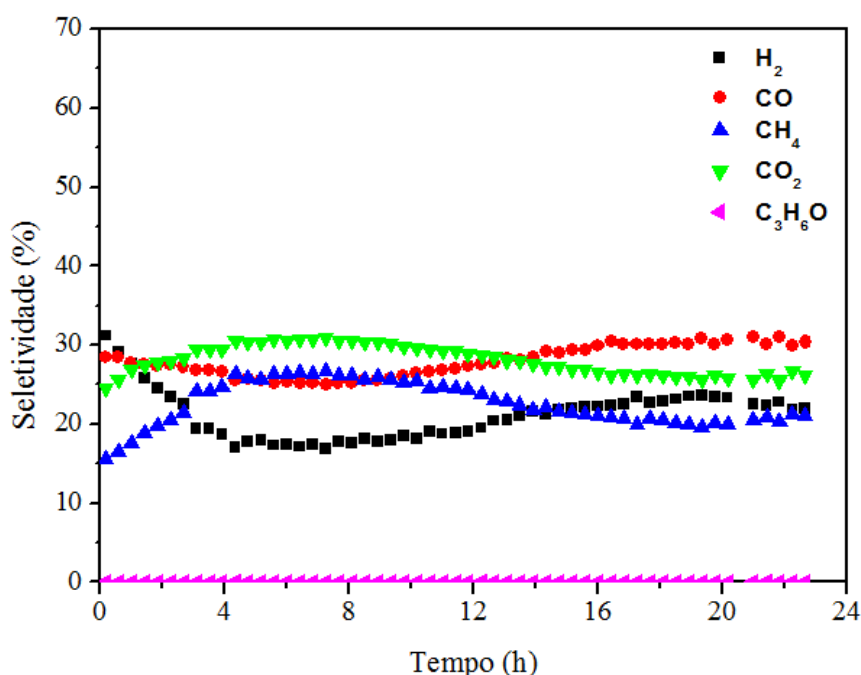


Figura 4.39-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida da perovskita LaNiO_3 . 10mg de catalisador diluído em 150mg de carvão de silício, fluxo total de $400 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=1073\text{K}$.

Observando a Figura 4.39 nota-se que na temperatura de 1073K ocorreu a formação de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Em comparação com as seletividades obtidas a 873K (Figura 4.30) observa-se uma queda na seletividade do hidrogênio para aproximadamente 20%, que a 873K estava em torno de 45% após 12 horas de reação. Essa diminuição também foi reportada por Hu e Lu (2009) e pode ser justificada pelo aumento da gaseificação do carbono sólido sobre a superfície do catalisador. A seletividade de CO_2 também diminuiu com o aumento da temperatura, saindo de 40% a 873K para aproximadamente 30%. Além disso, é possível notar um aumento na seletividade do CO e do CH_4 . Essas mudanças podem ser justificadas pela reação reversa da 4.24 e pela reação 4.32, apresentadas a seguir.



Segundo An *et al.* (2011) a formação de coque durante o processo reacional é balanceado entre as reações de formação e de gaseificação. Para temperaturas mais altas

as reações de gaseificação são privilegiadas, o que reflete diretamente na seletividade do hidrogênio. De acordo com a reação 4.24 e a 4.32 parte do carbono depositado sobre o catalisador pode reagir com o hidrogênio formando metano ou com o dióxido de carbono formando CO.

Uma segunda justificativa para o aumento considerável na seletividade do metano pode ser o fato da reação homogênea a altas temperaturas influenciar mais o desempenho reacional. Conforme discutido anteriormente, um aumento na temperatura da reação homogênea indicou elevações na seletividade do metano. Os valores de seletividade observados na Figura 4.39 mostram que provavelmente, em altas temperaturas, a reação homogênea é mais ativa do que o efeito do catalisador.

O aumento da temperatura também contribuiu para a total quebra da acetona, já que a reação não foi seletiva para esse produto. Esse resultado também foi observado por An *et al.* (2011).

4.9. Análise termogravimétrica da reforma a vapor do ácido acético a 1073K

Na Figura 4.40 é apresentada a curva de variação de massa obtida durante a análise termogravimétrica do catalisador testado durante a reação de reforma a vapor a 1073K. Nota-se uma queda de 11,32% de massa durante essa análise. Isso indica que a quantidade de carbono formado durante a reação de reforma a vapor do ácido acético a 1073K foi inferior à observada na temperatura de 873K, que foi de 50,86%. Esses dados estão de acordo com o que foi indicado pela análise termodinâmica.

Na Figura 4.41 está apresentada a curva da derivada da variação de massa para a análise de ATG. Nota-se a formação de dois picos, o primeiro na temperatura de 932K e o segundo a 984K. Picos nessa faixa de temperatura indicam a queima de carbono filamentosos, que costuma ser mais facilmente gaseificado.

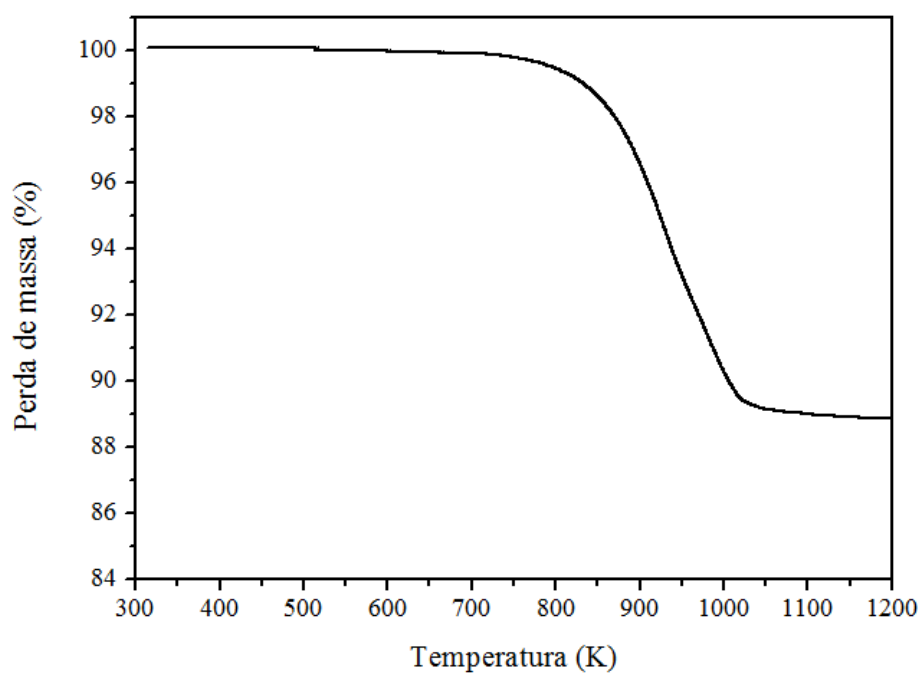


Figura 4.40-Análise termogravimétrica após a reação de reforma a vapor do ácido acético a 1073K para a perovskita LaNiO_3

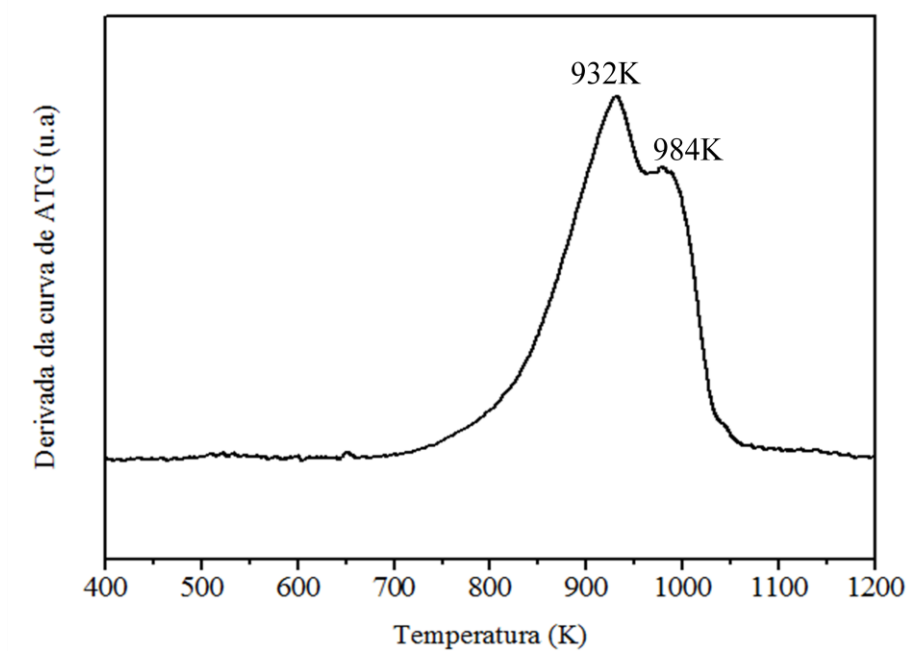


Figura 4.41-Curva da derivada da variação de massa para a análise de ATG do catalisador (LaNiO_3) usado durante a análise de reforma a vapor do ácido acético a 1073K.

Na Tabela 4.11 está apresentada a taxa de acúmulo de carbono sólido sobre a superfície do catalisador durante 24 horas de reação. Diante desse resultado, confirma-se que a temperatura contribui com a diminuição da taxa de acúmulo de coque sobre a superfície do catalisador.

Tabela 4.11-Taxa de carbono depositado sobre a superfície do catalisador durante 24h de reação de reforma a vapor do ácido acético a 1073K em mg C./gcat.h.

Amostra	Carbono depositado (mg C./gcat.h)
LaNiO ₃	4,7

4.10. Reação de reforma a vapor do ácido acético a 673K

De acordo com os resultados de reforma a vapor apresentados, a melhor temperatura para realizar essa reação seria a 873K, pois nessa temperatura observou-se a maior seletividade de hidrogênio. Contudo, existe a hipótese desse catalisador apresentar um desempenho melhor a temperaturas mais baixas. Dessa maneira, foram realizados testes de reforma a vapor do ácido acético a 673K. Na Figura 4.42 estão apresentados os perfis de conversão obtidos para as amostras LaNiO₃ e LaPrNiO₃ durante a reação de reforma a vapor do ácido acético a 673K.

Observa-se que na temperatura de 673K a amostra LaNiO₃ não desativa durante o processo reacional, mantendo a conversão em torno de 40%. Além disso, essa amostra apresenta uma conversão maior do que a dopada com Pr, que apresenta uma conversão inicial de 10% e sobe para aproximadamente 30%, mantendo-se estável nesse valor. Nas primeiras horas reacionais é possível observar um aumento na conversão de ambas as amostras. Esse aumento pode estar relacionado com uma possível reoxidação do catalisador quando o mesmo entra em contato com a alimentação reacional (DANTAS *et al.*, 2013).

Na Tabela 4.12 está apresentada uma relação entre as conversões observadas para as três temperaturas em que o precursor LaNiO₃ foi testado: Nota-se que a maior conversão inicial foi observada para temperatura de 873K, porém nessa condição obteve-se também a maior desativação. A temperatura em que o catalisador desempenha seu papel mais efetivamente é em 673K, já que segundo os dados de reação homogênea,

nessa temperatura a conversão é zero sem a presença de um catalisador. Entretanto, a 673K o catalisador não contribui muito para o aumento na seletividade de hidrogênio.

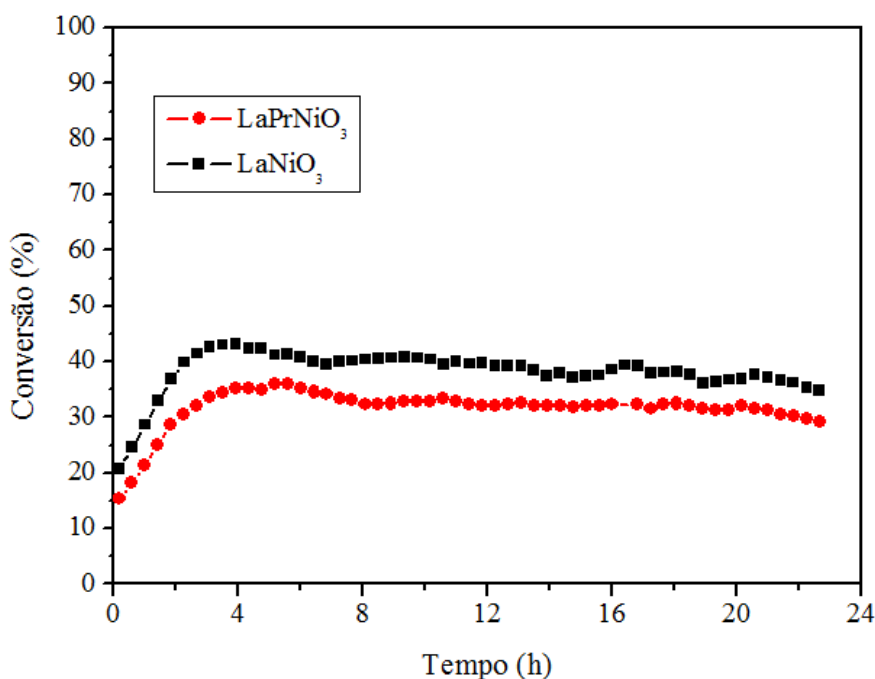


Figura 4.42-Conversão da reação de reforma a vapor do ácido acético para as amostras obtidas da estrutura LaNiO₃ e LaPrNiO₃. 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbeto de silício (SiC), fluxo total de 400 cm³/min, H₂O/ácido acético = 3, H₂O/ácido acético/Hélio = 37%/13%/50% e T=673K.

Tabela 4.12-Comparação das conversões obtidas durante a reação de reforma a vapor do ácido acético nas três temperaturas testadas utilizando o LaNiO₃.

	Inicial	Final
673 K	20%	38%
873 K	82%	25%
1073 K	61%	40%

Nas Figuras 4.43 e 4.44 são apresentadas as seletividades dos produtos para a reação de reforma a vapor do ácido acético a 673K com os seguintes precursores: LaNiO₃ e LaPrNiO₃. Observando essas Figuras nota-se que novamente os perfis de seletividade foram muito semelhantes. De forma geral, houve a formação dos mesmos produtos: H₂, CO, CO₂ e acetona.

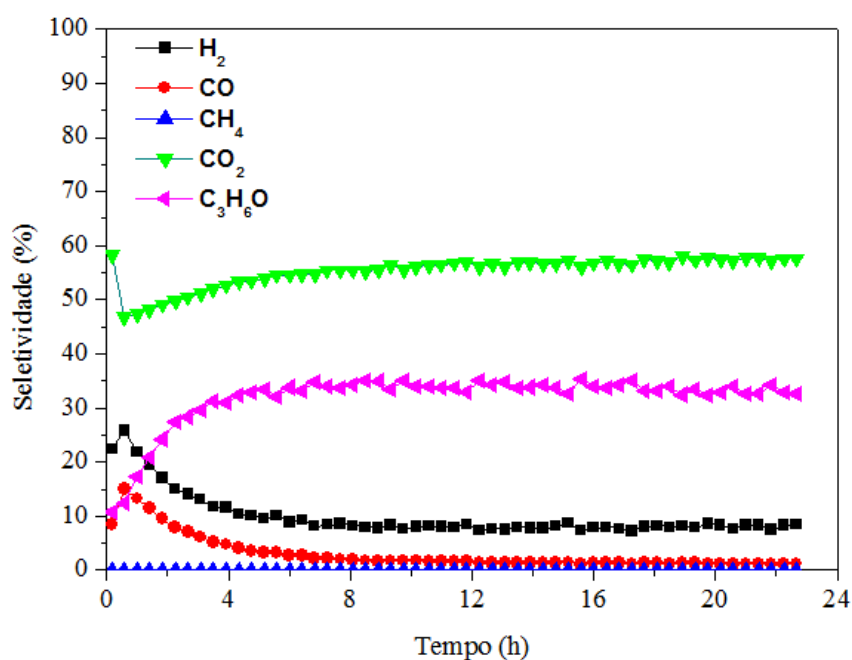


Figura 4.43-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida da perovskita LaNiO₃. 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbeto de silício, fluxo total de 400 cm³/min, H₂O/ácido acético = 3, H₂O/ácido acético/Hélio = 37%/13%/50% e T=673K.

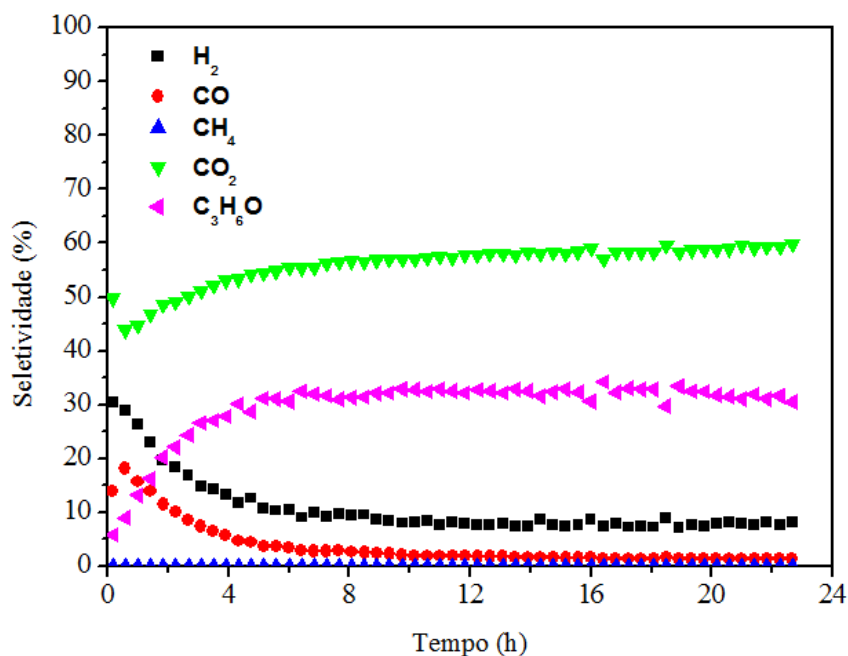


Figura 4.44-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida da perovskita dopada com Pr (LaPrNiO₃). 10mg de catalisador diluído em 150mg de carbeto de silício, fluxo total de 400 cm³/min, H₂O/ácido acético = 3, H₂O/ácido acético/Hélio = 37%/13%/50% e T=673K.

Nas Figuras 4.43 4.44 observa-se um aumento considerável na seletividade para o CO_2 e uma diminuição na fração molar do hidrogênio e do CO , em comparação com os testes realizados em temperaturas maiores. A análise termodinâmica já havia previsto esses comportamentos. O aumento na seletividade do CO_2 pode ser explicado pelo favorecimento da reação de deslocamento gás-água, o que também justifica a diminuição observada na fração de CO . A reação de reforma não é favorecida em baixas temperaturas, o que afeta diretamente a seletividade do hidrogênio. Quando a temperatura foi reduzida para 673K observa-se uma diminuição na seletividade do metano, assim como para a temperatura de 873K. Isso mostra que mesmo em condições mais propícias a formação de coque, o catalisador é capaz de reformar o metano. Comprovando que o aumento da temperatura favorece a gaseificação do carbono depositado sobre a superfície do catalisador. Além disso, a diminuição da temperatura favoreceu a formação de acetona, o que também foi reportado por Hu e Lu (2010).

4.11. Análise termogravimétrica da reforma a vapor do ácido acético a 673K

Na Figura 4.45 é apresentada a curva de variação de massa obtida durante a análise termogravimétrica do catalisador testado durante a reação de reforma a vapor a 673K.

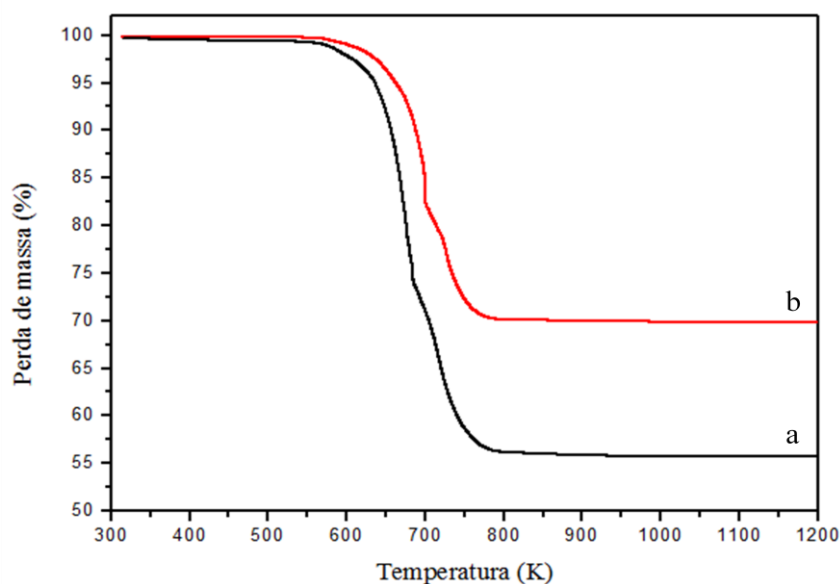


Figura 4.45-Análise termogravimétrica após a reação de reforma a vapor do ácido acético a 673K para as perovskitas: (a) LaNiO_3 e (b) LaPrNiO_3

Na Figura 4.45 nota-se uma queda de 43,93% de massa durante a análise do LaNiO_3 e para a perovskita dopada com Pr observou uma queda de 30,01%. Isso indica que a quantidade de carbono depositado sobre o LaPrNiO_3 , foi menor do que a observada para o catalisador básico, ressaltando as propriedades redox do Pr.

Na Figura 4.46 está apresentada a curva da derivada da variação de massa para a análise de ATG dos precursores LaNiO_3 e LaPrNiO_3 . Para ambas as amostras nota-se a formação de dois picos, o primeiro na faixa temperatura de 670K-700 e o segundo na faixa de 715K a 730K. Pode-se observar que os picos relativos à queima do carbono formado durante a reação de reforma a 673K estão em temperaturas inferiores aos observados para as reações realizadas em temperaturas mais altas. Provavelmente, os picos observados na Figura 4.46 correspondem à queima de um carbono filamentososo, porém menos suscetível a gaseificação.

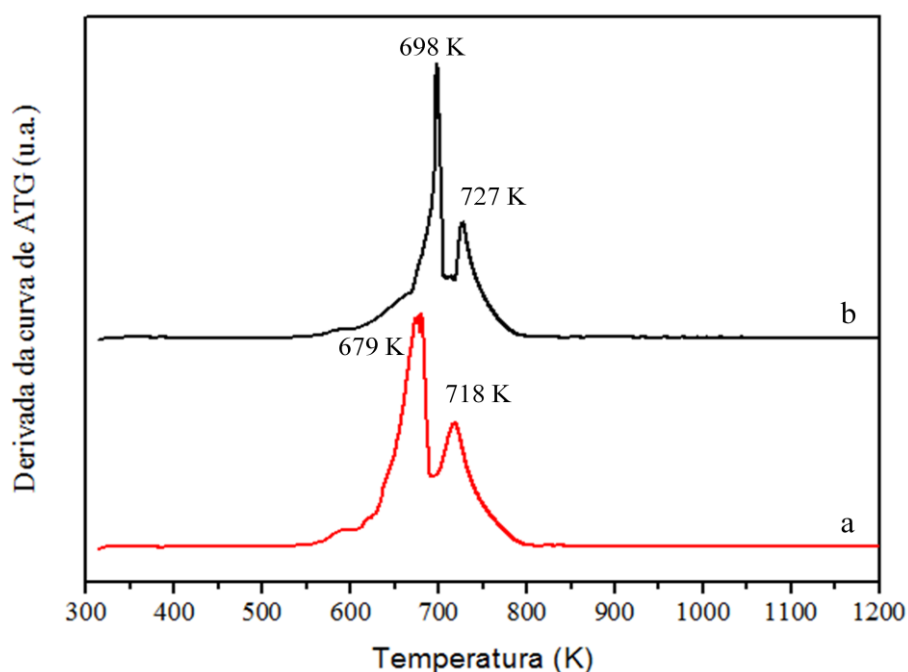


Figura 4.46-Curva da derivada da variação de massa para a análise de ATG dos precursores: (a) LaNiO_3 e (b) LaPrNiO_3 usados durante a análise de reforma a vapor do ácido acético a 673K.

Na Tabela 4.13 está apresentada a taxa de acúmulo de carbono sólido sobre a superfície do catalisador durante 24 horas de reação de reforma a 673K. Nota-se que a diminuição da temperatura reacional, evidenciou a diferença de carbono depositado sobre as superfícies dos precursores testados. Isso mostra que o Pr realmente contribui

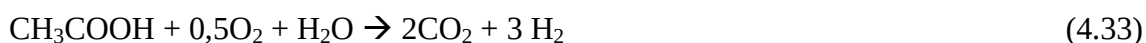
para a limpeza do catalisador diminuindo a quantidade de coque formado sobre a sua superfície. Porém existe uma segunda alternativa que explica essa diminuição. Na Figura 4.42 observa-se que a presença do Pr diminuiu a conversão da reação de reforma a vapor do ácido acético a 673K, quando comparada com a observada para o precursor básico. Devido ao fato do LaPrNiO₃ ter convertido menos ácido acético, ocorreu um menor acúmulo de coque sobre a sua superfície.

Tabela 4.13-Quantidade de carbono depositado sobre a superfície dos catalisadores durante 24h de reação de reforma a vapor do ácido acético a 673K em mg C./gcat.h.

Amostra	Carbono depositado (mg C./gcat.h)
LaNiO ₃	18,46
LaPrNiO ₃	12,58

4.12. Reação de reforma oxidativa do ácido acético a 873K

Os trabalhos encontrados na literatura envolvendo a utilização da fração aquosa do bio-óleo para a produção de hidrogênio optam pela aplicação da reação de reforma a vapor. Isso acontece porque essa fração é composta em sua maior parte por água, o que tornaria o sistema mais economicamente viável. Entretanto, durante os testes de reforma a vapor foi observada a formação de uma grande quantidade de coque, o que pode causar a desativação do catalisador e diminuição na seletividade de hidrogênio. Uma alternativa para diminuir esse problema é a adição de uma pequena quantidade de O₂ na mistura reacional. A reação de reforma oxidativa (Equação 4.33) é um processo eficiente para a produção de hidrogênio além de ser menos dependente de fontes externas de energia (CHEN *et al.* 2010).



Para conhecer o comportamento da reação a temperatura de 873K foram realizados testes sem catalisador de 6h. A conversão a essa temperatura ficou em aproximadamente 15%. Na Figura 4.47 são apresentados os valores de seletividade para os produtos gasosos.

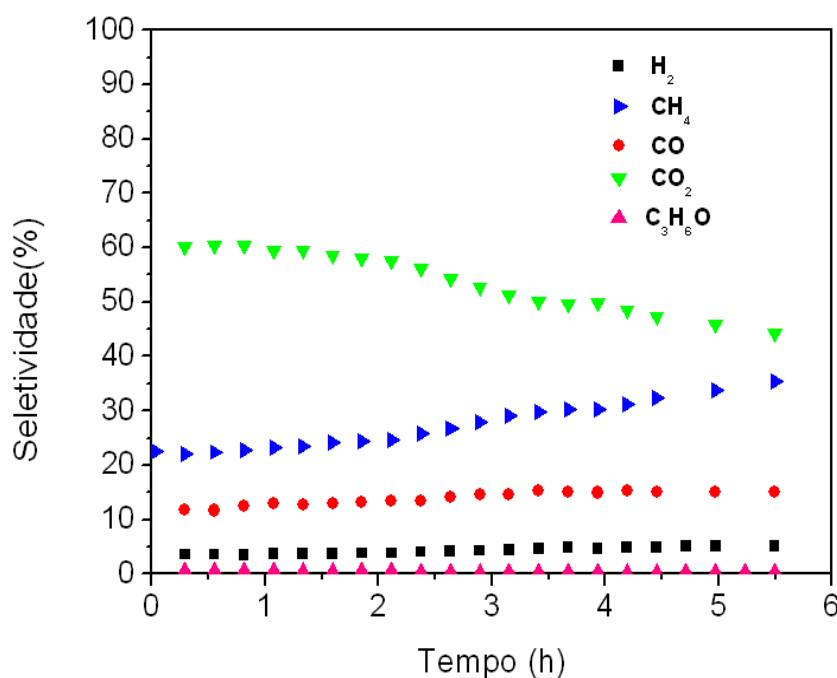


Figura 4.47-Conversão da reação de reforma oxidativa do ácido acético sem catalisador com 130mg de quartzo, fluxo total de 205 cm³/min, temperatura de 873K, H₂O/ácido acético = 1,3, O₂/ ácido acético= 0,18, H₂O/ácido acético/O₂ = 13%/11%/2%.

Nota-se que na temperatura de 873K o sistema reacional é pouco seletivo para o hidrogênio, apresentando altas quantidades de CO₂ e CH₄. Isso evidencia a necessidade de utilizar catalisadores seletivos para a reação de reforma, e consequentemente para a produção de hidrogênio. Os produtos obtidos provavelmente são oriundos das reações de decomposição térmica do ácido acético. Nota-se uma leve variação nos valores de seletividade de CH₄ e CO₂ após um tempo de reação. Uma das possíveis causas desse comportamento pode ser o aumento da quantidade de coque na superfície do leito de quartzo, o que poderia alterar a pressão do meio reacional.

Após a realização dos testes sem catalisador, foram feitos testes de 24h com os precursores tipo perovskita. Na Figura 4.48 são apresentados os valores de conversão obtidos para os três catalisadores durante a reação de reforma oxidativa do ácido acético. O precursor que apresentou a melhor atividade inicial foi o La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃ (~80%), seguido do La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ (~70%) e do LaNiO₃ (~70%). Observa-se que adição de O₂ a mistura reacional promoveu a estabilidade dos catalisadores durante os testes catalíticos, já que as amostras não desativaram durante o processo reacional.

Como a relação massa de catalisador/vazão total alimentada utilizada para a reação oxidativa foi o dobro da empregada na reação de reforma a vapor, foi feito um teste de reforma a vapor mantendo a mesma relação. Esse teste comprovou que a presença do oxigênio contribui para manter a estabilidade do sistema. Os perfis de conversão e seletividade estão apresentados no Apêndice D.

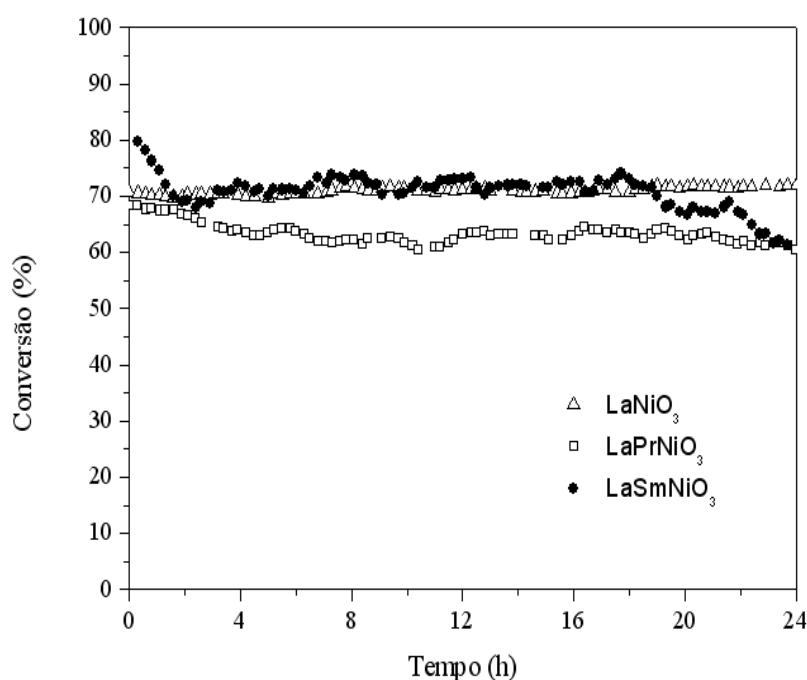


Figura 4.48-Conversão da reação de reforma autotérmica do ácido acético para os precursores tipo perovskita: $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ e LaNiO_3 a 873K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$.

Nas Figuras 4.49, 4.50 e 4.51 tem-se as curvas de seletividade obtidas durante a reação de reforma oxidativa do ácido acético para os catalisadores oriundos das estruturas: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$, e o $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$, respectivamente.

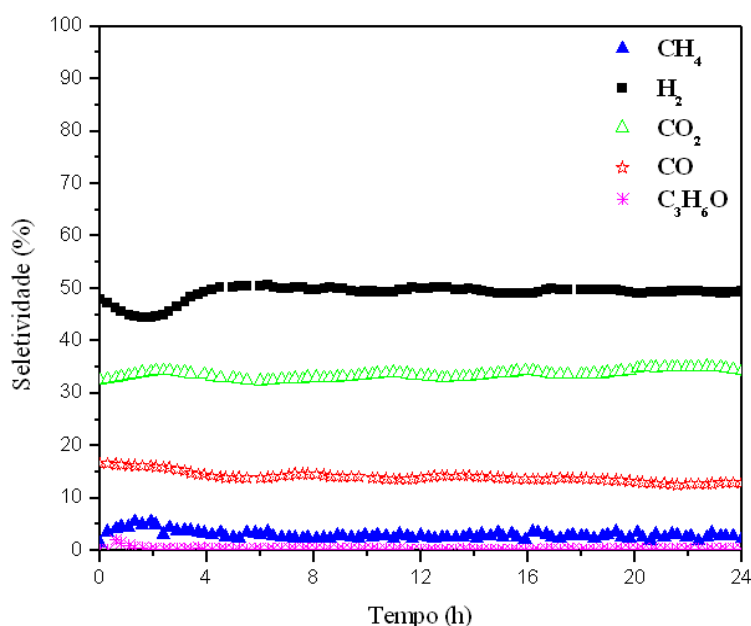


Figura 4.49-Seletividade da reação de reforma oxidativa do ácido acético para o precursor perovskita: LaNiO_3 a 873K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$.

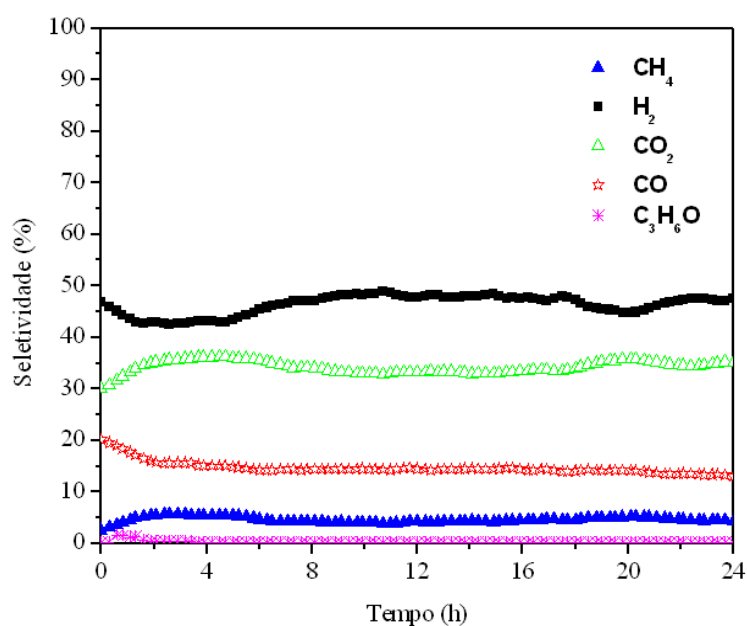


Figura 4.50-Seletividade da reação de reforma oxidativa do ácido acético para o precursor perovskita: $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ a 873K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$.

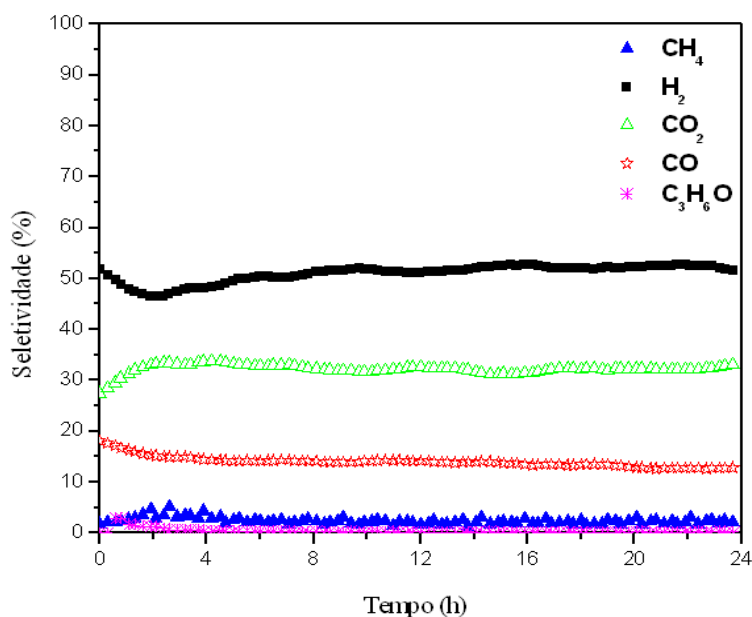


Figura 4.51-Seletividade da reação de reforma oxidativa do ácido acético para o precursor perovskita: $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ a 873K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$.

Observando as Figuras 4.49, 4.50 e 4.51 nota-se que os três catalisadores apresentaram a formação dos mesmos produtos obtidos durante a reação de reforma a vapor: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. A adição de catalisador ao meio reacional promove uma maior formação de hidrogênio, diminuindo a seletividade para os outros compostos. Novamente os três precursores apresentaram comportamentos reacionais semelhantes e a principal diferença entre os catalisadores pode ser observada durante as primeiras horas de reação.

Como os catalisadores apresentaram valores de seletividade e conversão similares. A Tabela 4.14 apresenta a comparação entre os valores de fração molar em base seca da fase gasosa obtidos durante a reação e os indicados pela análise termodinâmica da reação de reforma oxidativa do ácido acético nas mesmas condições reacionais.

Avaliando a Tabela 4.14 nota-se que os testes foram realizados longe do equilíbrio termodinâmico, já que os valores de fração molar são levemente diferentes e os valores de conversão obtidos estão menores do que o indicado pelo equilíbrio. Outra característica que comprova esse resultado é o fato da conversão observada ser inferior a indicada pela análise termodinâmica.

Tabela 4.14- Comparação entre os valores de fração molar em base seca da fase gasosa obtidos durante a reação de reforma oxidativa do ácido acético e os obtidos pela análise termodinâmica dessa reação nas mesmas condições reacionais.

Fração molar em base seca	Termodinâmica	Reacional		
	873,15K	LaNiO ₃ (%)	LaPrNiO ₃ (%)	LaSmNiO ₃ (%)
H ₂	46,72	46,37	46,98	50,33
CO ₂	27,72	33,56	33,50	33,59
CH ₄	8,09	2,87	4,08	2,29
Acetona	0,00	0,14	0,12	0,19
CO	17,44	13,40	15,32	13,59
Conversão (%)	100	78,13	65,37	78,13

4.13. Análise termogravimétrica (ATG) das amostras usadas na Reforma oxidativa do ácido acético a 873K.

Na Figura 4.52 são mostradas as curvas obtidas durante a análise termogravimétrica dos catalisadores utilizados na reação de reforma oxidativa do ácido acético a 873K. Observa-se que o catalisador que apresentou a maior perda de massa foi o La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃ (9,093%-1,040mg) , seguido do La_{0,90} Pr_{0,10}NiO₃ (8,745% - 0,9990mg) e por último o LaNiO₃ (5,237%-0,6217mg).

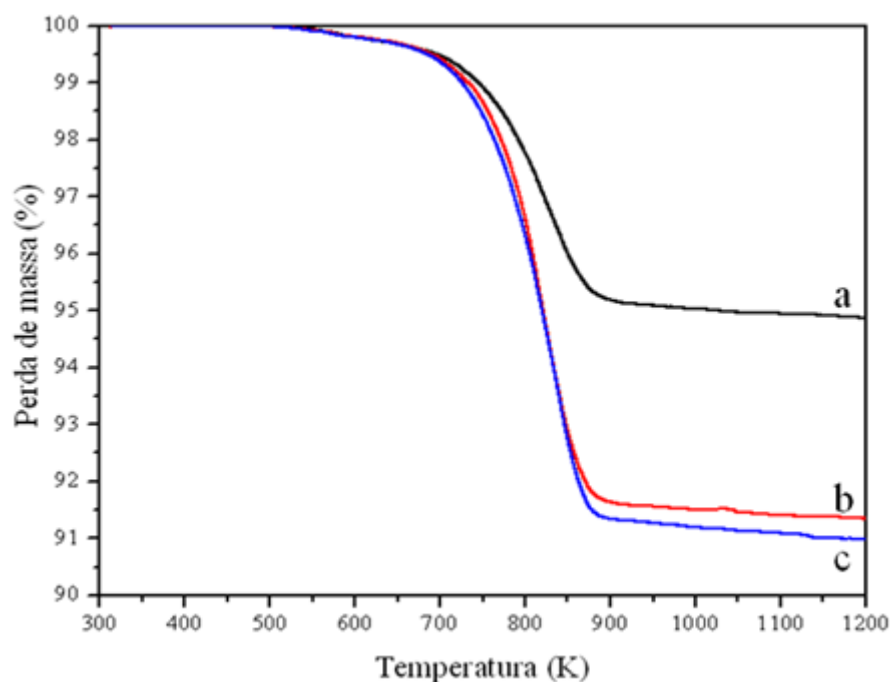


Figura 4.52-Análise termogravimétrica das amostras após a reação de reforma oxidativa do ácido acético (873K). Precursores: (a) LaNiO₃, (b) La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ e (c) La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃.

Comparando os resultados apresentados nas Figuras 4.36 e 4.52 nota-se que a quantidade de carbono formado durante a reação de reforma a vapor do ácido acético foi maior do que o obtido na reação de reforma oxidativa. Esse resultado também foi obtido por Frusteri *et al.* (2006) que afirmaram que a presença do O₂ no sistema contribui para a queima do coque depositado na superfície do catalisador. Contudo, ao mesmo tempo os autores observaram que a presença de oxigênio diminuiu a seletividade do hidrogênio, o que não foi observado nesse trabalho.

Na Tabela 4.15 está apresentada a taxa de acúmulo de carbono sólido sobre a superfície do catalisador durante 24 horas de reação. Os três precursores apresentaram valores de taxa muito parecidos, o que mostra que a presença do Pr e Sm não afetou o desempenho catalíticos das perovskitas dopadas. Comparando com os valores observados para a reação de reforma a vapor, confirma-se que a presença de O₂ contribui com a limpeza do leito catalítico, o que atinge diretamente a conversão dos catalisadores.

Tabela 4.15- Taxa de acúmulo de carbono sólido sobre a superfície do catalisador durante 24h de reação de reforma oxidativa do ácido acético (873K) em mg C./gcat.h.

Amostra	Carbono depositado (mg C./gcat.h)
LaNiO ₃	2,16
LaPrNiO ₃	3,65
LaSmNiO ₃	3,78

Na Figura 4.53 está apresentada a derivada da curva oriunda da análise termogravimétrica das perovskitas utilizadas durante a reação de reforma oxidativa do ácido acético. Os três precursores apresentaram picos na faixa de temperatura de 820-830K. Novamente observa-se a formação de um coque filamentososo, como por exemplo, nano tubos de carbono.

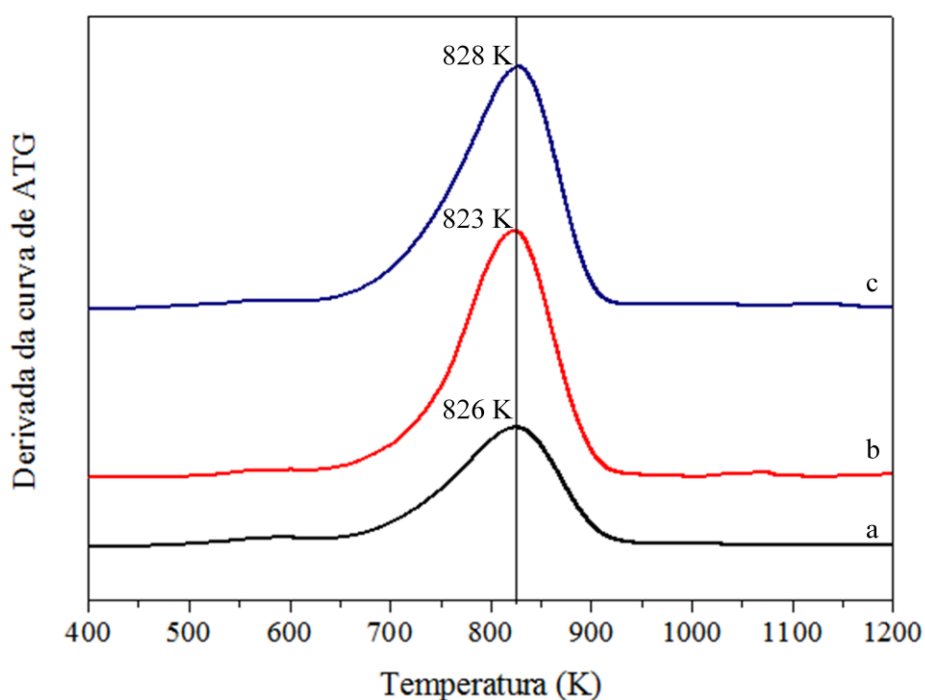


Figura 4.53-Curva da derivada da variação de massa para a análise de ATG dos catalisadores usados durante a análise de reforma a vapor do ácido acético. (a) LaNiO₃ (b) La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ e (c) La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃

Na Figura 4.54 está apresentada a foto do reator utilizado na reação de reforma oxidativa após 24 de reação utilizando o precursor básico a 873K. Nota-se que grande parte do carbono formado ao longo do processo reacional fica preso nas paredes do

reator. Isso comprova a formação de carbono filamentosso pirolítico, que segundo Trimm, 1999 é oriundo da reação de quebra do hidrocarboneto em temperaturas altas. Esse tipo de carbono se caracteriza por encapsular o catalisador e se depositar nas paredes do reator (CHRISTENSEN, 2005).



Figura 4.54-Foto do reator após 24 de reação utilizando o precursor básico a 873K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de 205 cm³/min, H₂O/ácido acético = 1,3, O₂/ ácido acético= 0,18, H₂O/ácido acético/O₂ = 13%/11%/2%.

4.10. Reação de reforma oxidativa do ácido acético a 1073K.

Com o objetivo de diminuir a produção de coque durante o processo de reforma foram feitos testes a uma temperatura mais alta (1073K), como indicado pela análise termodinâmica.

Para conhecer o comportamento da reação de reforma oxidativa do ácido acético a temperatura de 1073K foram realizados testes sem catalisadores. A conversão a essa temperatura estava em torno de 60% aproximadamente durante todo o tempo reacional. De forma geral, um aumento na temperatura melhorou a conversão do sistema e

diminuiu a seletividade do coque. Na Figura 4.55 estão apresentados os valores de seletividade para os produtos gasosos.

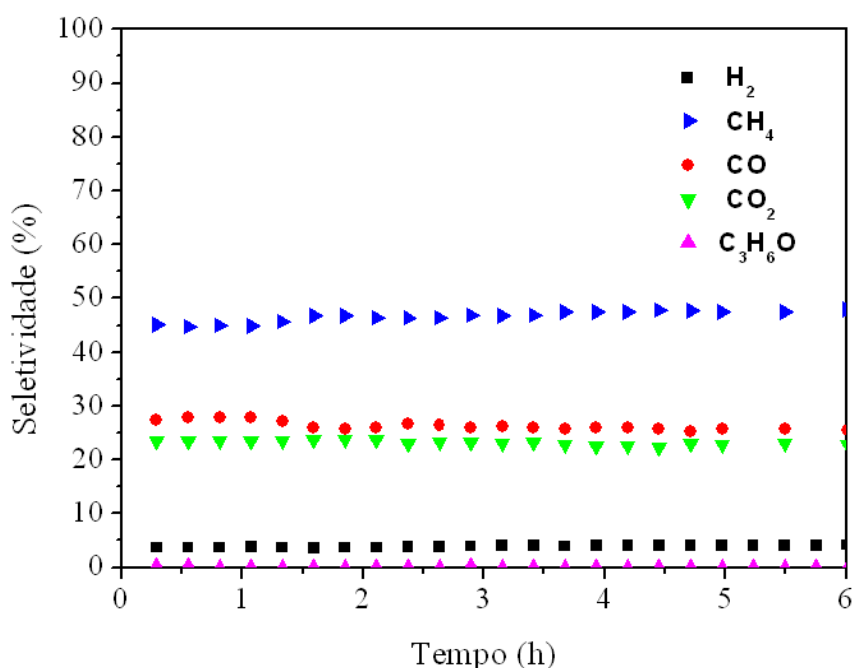


Figura 4.55-Conversão da reação de reforma oxidativa do ácido acético em branco com 130mg de quartzo, temperatura de 1073K, fluxo total de 205 cm³/min, H₂O/ácido acético = 1,3, O₂/ ácido acético= 0,18, H₂O/ácido acético/O₂ = 13%/11%/2%.

Avaliando a Figura 4.55 e comparando-a com a Figura 4.47 nota-se que o aumento da temperatura não favoreceu a geração de hidrogênio, o que confirma a necessidade de adicionar um catalisador apropriado. Outro fator a ser observado é que com o aumento da temperatura, houve um aumento na seletividade do metano e uma diminuição na quantidade de dióxido de carbono formado pelo sistema.

Na Figura 4.56 são apresentados os valores de conversão obtidos para os três precursores (LaNiO₃, La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃ e La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃) durante a reação de reforma oxidativa do ácido acético a 1073K. O precursor que apresentou a melhor atividade inicial foi o do La_{0,90}Pr_{0,10}NiO₃(~85%) e o La_{0,90}Sm_{0,10}NiO₃ (~85%) seguido do LaNiO₃ (~67%). Os precursores dopados foram mais estáveis que a perovskita LaNiO₃, que desativou no final das 24h.

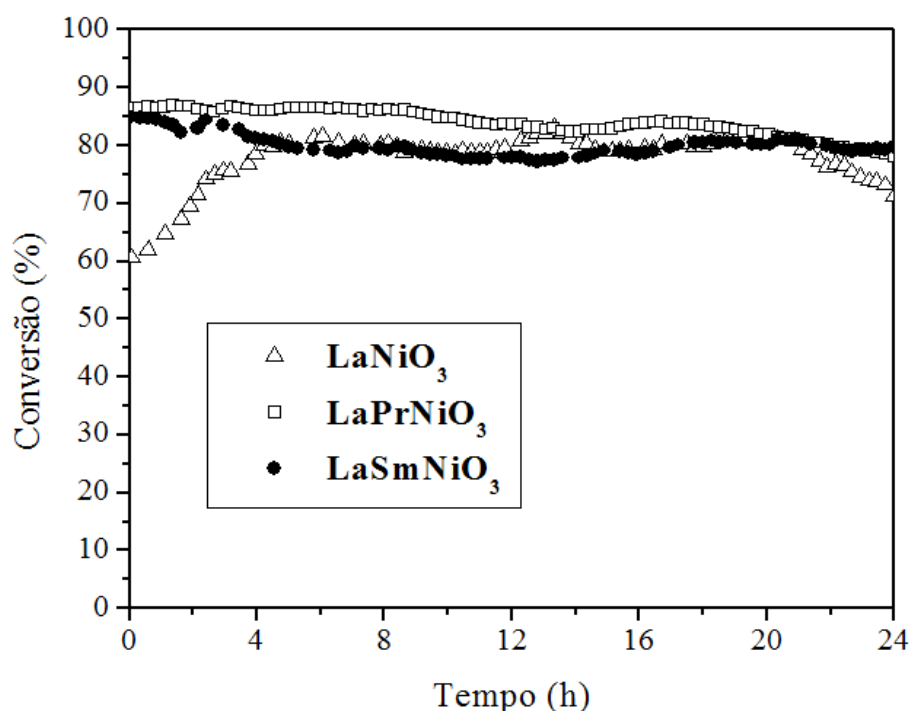


Figura 4.56-Conversão da reação de reforma oxidativa do ácido acético para os precursores perovskita: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ a 1073K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$.

Inicialmente, a amostra LaNiO_3 apresentou uma conversão de aproximadamente 60% e após 3h horas de reação esse valor subiu para 80%. Esse catalisador pode ter sofrido uma reoxidação ao entrar em contato com a mistura reacional do sistema. À medida que o hidrogênio é produzido ele também é consumido na redução do catalisador. Esse mesmo efeito foi observado ao longo da reação de reforma a vapor. Contudo, a 1073K os catalisadores dopados não apresentaram esse processo de reoxidação. Nas Figuras 4.57, 4.58 e 4.59 tem-se perfis de seletividade obtidos durante a reação de reforma a vapor do ácido acético para os precursores: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$, respectivamente. Observando essas Figuras nota-se que os três catalisadores apresentaram a formação dos mesmos produtos: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Resultado semelhante foi observado em outras reações apresentadas.

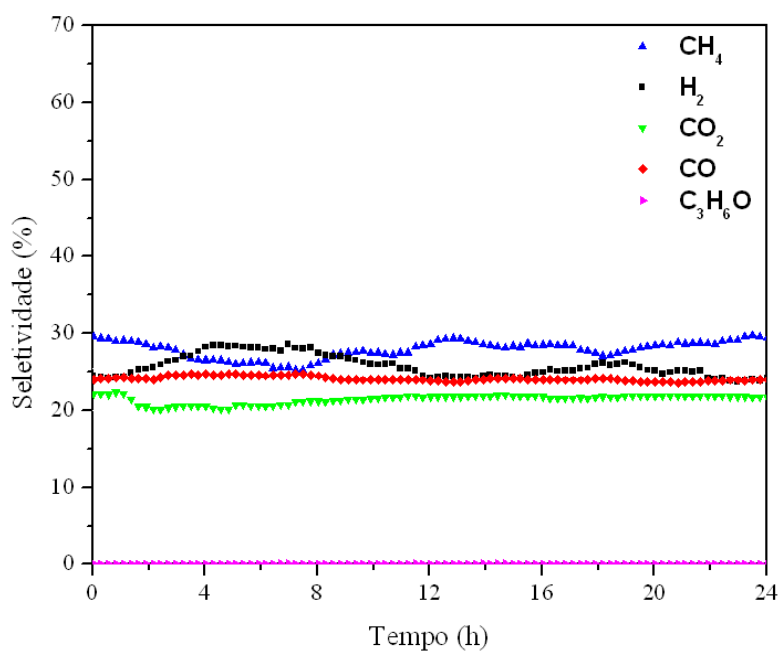


Figura 4.57-Seletividade da reação de reforma oxidativa do ácido acético para o precursor perovskita LaNiO_3 a 1073K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$.

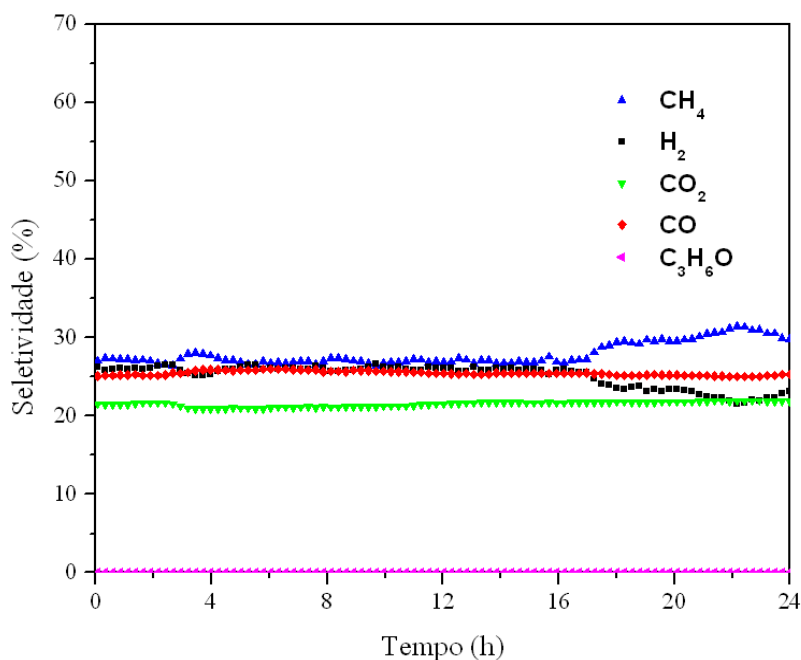


Figura 4.58-Seletividade da reação de reforma oxidativa do ácido acético para o precursor perovskita $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ a 1073K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$.

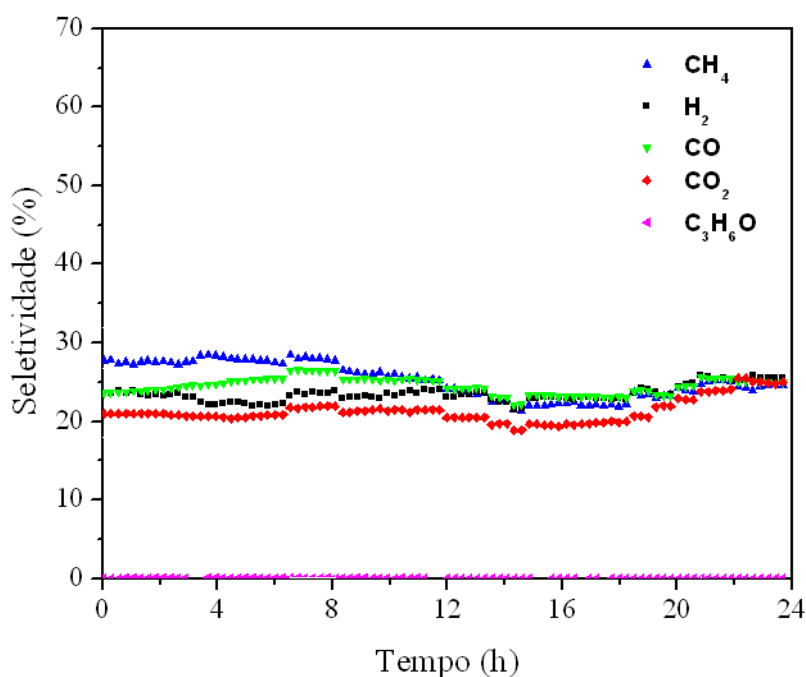


Figura 4.59-Seletividade da reação de reforma oxidativa do ácido acético para o precursor perovskita $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ a 1073K, 10mg de catalisador diluído em 130mg de quartzo, fluxo total de $205 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 1,3$, $\text{O}_2/\text{ácido acético} = 0,18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{O}_2 = 13\%/11\%/2\%$.

Novamente os catalisadores apresentaram um comportamento reacional análogo. Contudo, a grande quantidade de metano presente no meio reacional mostra que os catalisadores não foram testados em condições de equilíbrio termodinâmico. Nota-se que inicialmente o precursor LaNiO_3 apresentou uma queda na seletividade do H_2 , o que é mais um indicativo que esse catalisador se reoxida ao entrar em contato com a alimentação do sistema. Observa-se que a quantidade de metano produzido pela amostra dopada com Pr foi levemente menor e mais estável que os outros catalisadores.

Comparando-se as seletividades obtidas para a reação de reforma oxidativa do ácido acético a 873K e a 1073K, nota-se que a seletividade de H_2 e de CO_2 para a reação a 873K foi maior do que para a reação a alta temperatura. Observa-se também que a 1073K houve a formação de uma maior quantidade de CH_4 e de CO e que não houve a formação de acetona em nenhuma das temperaturas. Esse aumento na seletividade do metano e do monóxido de carbono, juntamente com a diminuição na seletividade do H_2 e do CO_2 pode ser justificado pelas Equações 4.24 e 4.34 e também

pela reação homogênea que está mais presente na temperatura de 1073K. Resultado semelhante foi observado para a reação de reforma a vapor a 1073K.



4.11. Análise termogravimétrica (ATG) da Reforma oxidativa do ácido acético a 1073K.

Na Figura 4.60 estão sendo apresentadas as curvas obtidas durante a análise termogravimétrica dos catalisadores utilizados na reação de reforma oxidativa do ácido acético a 1073K. Observa-se que o catalisador que apresentou a maior perda de massa foi o $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ (2,9 % - 0,3134 mg) seguido do LaNiO_3 , que praticamente não perdeu massa.

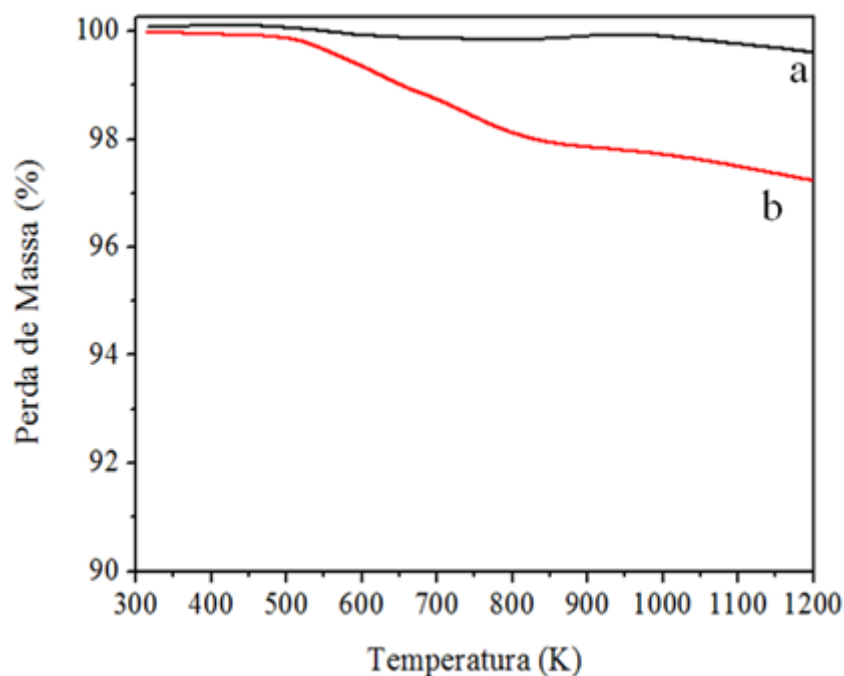


Figura 4.60-Análise termogravimétrica dos catalisadores estudados após a reação de reforma oxidativa do ácido acético (1073K): (a) LaNiO_3 e (b) $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$

Nota-se que o acréscimo de temperatura diminuiu a quantidade de coque depositado sobre o catalisador, o que já era indicado pela reação homogênea a essa temperatura. O teste de ATG para essa análise é qualitativo, já que novamente houve o acúmulo de grandes quantidades de coque nas paredes do reator. Na Figura 4.61 está apresentada a derivada da curva oriunda da análise termogravimétrica das perovskitas utilizadas durante a reação de reforma oxidativa do ácido acético a 1073K. Essa curva foi calculada apenas para o precursor dopado com Pr, porque a perovskita LaNiO_3 não apresentou perda de massa considerável durante a análise de ATG.

A taxa de acúmulo de carbono sólido sobre a superfície do catalisador durante 24 horas da reação de reforma oxidativa a 1073K foi de 1,53 mg C./gcat.h. Comparando com os valores observados para a reação de reforma a vapor a 1073K e com os valores observados durante a reação de oxidativa a 873K, confirma-se que a presença de O_2 e o aumento da temperatura contribui com a diminuição na quantidade de coque acumulado sobre a superfície do catalisador.

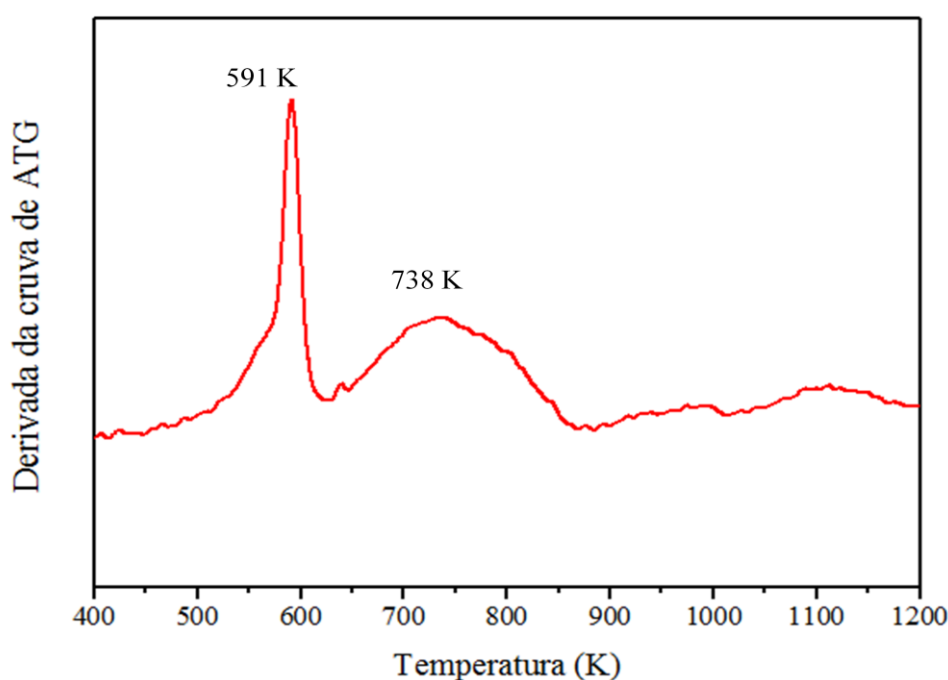


Figura 4.61-Curva da derivada da variação de massa para a análise de ATG dos catalisador (LaPrNiO_3) usado durante a análise de reforma oxidativa do ácido acético a 1073K .

Na Figura 4.61 nota-se a existência de dois picos o primeiro a 591K e o segundo em 738K. Segundo Cerritos *et al.* (2010) picos na faixa de 573 a 803K são atribuídos a formação de coque filamentososo associados a partícula de Ni.

4.12. Análise de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

Com o objetivo de visualizar a estrutura da perovskita LaNiO_3 antes e depois de ser utilizada na reação de reforma oxidativa do ácido acético a 873 e 1073K e também avaliar a formação de carbono sobre a superfície dos catalisadores foram feitas imagens através da microscopia eletrônica de varredura. Além das imagens, foram feitas análises de composição pontual, mostrando as quantidades de todos os elementos presentes e as suas composições em massa de algumas das partículas do catalisador. Na Figura 4.62 é apresentada a imagem do precursor LaNiO_3 fresco.

Nas Figuras 4.63 e 4.64 são apresentadas as imagens do precursor LaNiO_3 utilizado na reação de reforma oxidativa do ácido acético a 873K e a 1073K, respectivamente.

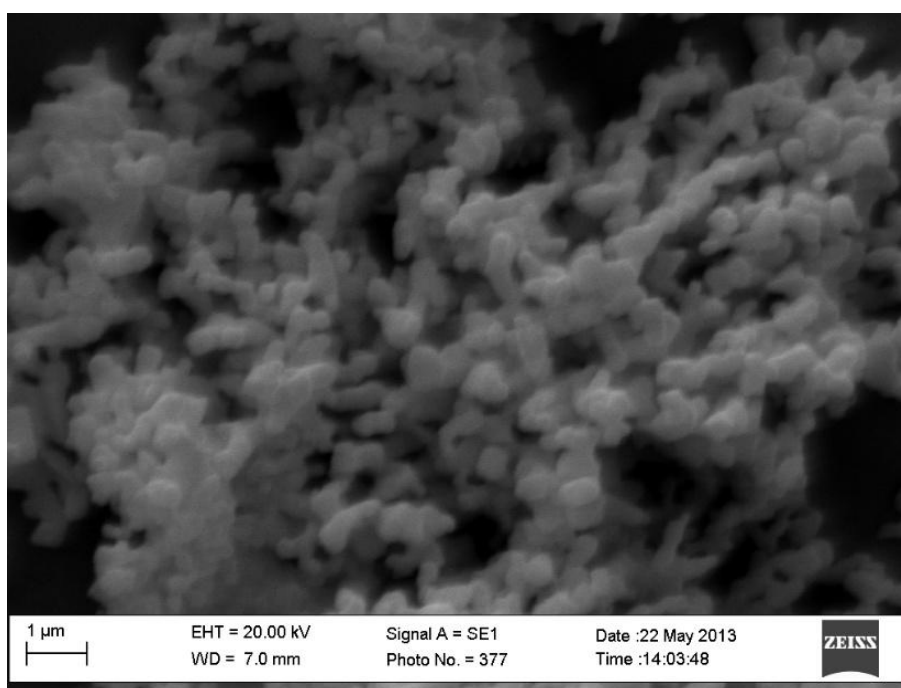


Figura 4.62-MEV do precursor LaNiO_3 calcinado sem ser utilizado em nenhuma reação.

Comparando-se as três Figuras nota-se que após ser utilizado na reação estudada houve uma mudança no tamanho dos cristais e na morfologia da amostra LaNiO_3 . Isso já era esperado, pois a estrutura perovskita fragmenta-se após o processo de redução, conforme Choudhary *et al.* (2006).

Os dados de composição pontual, mostrando as quantidades de todos os elementos presentes e as suas composições em massa de algumas das partículas do catalisador indicaram que as amostras não apresentam nenhuma quantidade significativa de coque, apenas as quantidades esperadas de La e Ni.

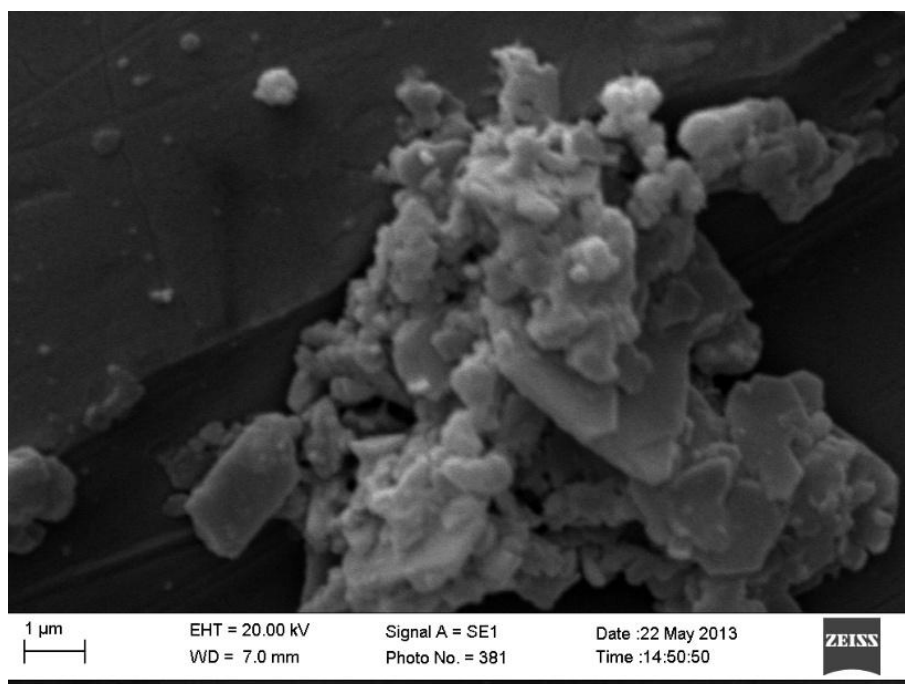


Figura 4.63-MEV do precursor LaNiO_3 utilizado na reação de reforma oxidativa do ácido acético a 873K.

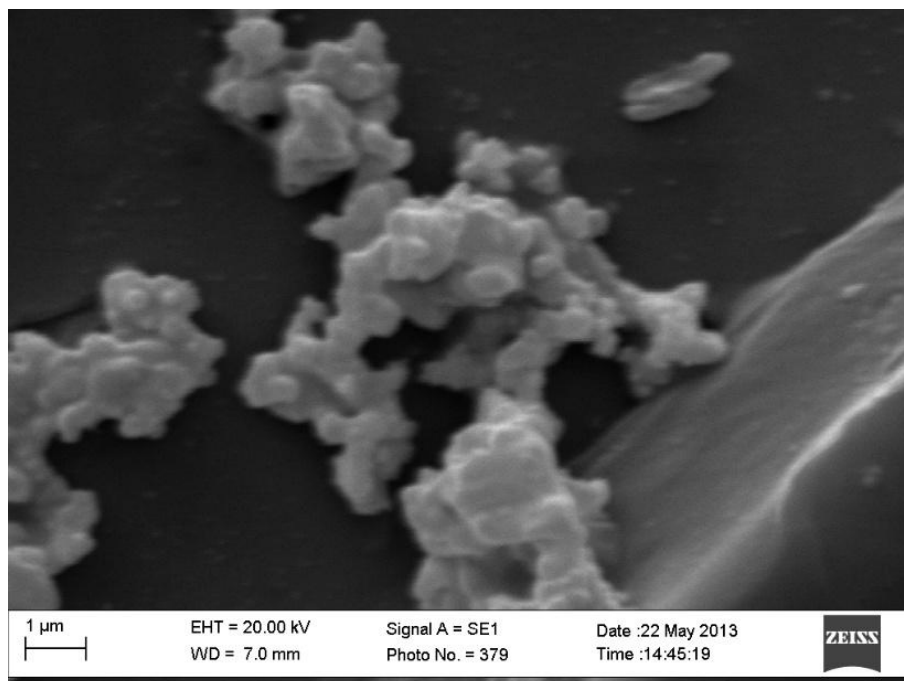


Figura 4.64-MEV do precursor LaNiO_3 utilizado na reação de reforma oxidativa do ácido acético a 1073K.

Com a finalidade de avaliar a estrutura do pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ ($x=0,5$) foram feitas imagens de MEV desse precursor que são apresentadas na Figura 4.65. O composto dopado com menor quantidade de níquel apresentou como fase cristalina principal o pirocloro, como observado na análise de. Nota-se que a amostra de pirocloro é diferente da amostra perovskita (LaNiO_3), em termos de morfologia. A estrutura é similar a materiais cerâmicos, com baixa porosidade.

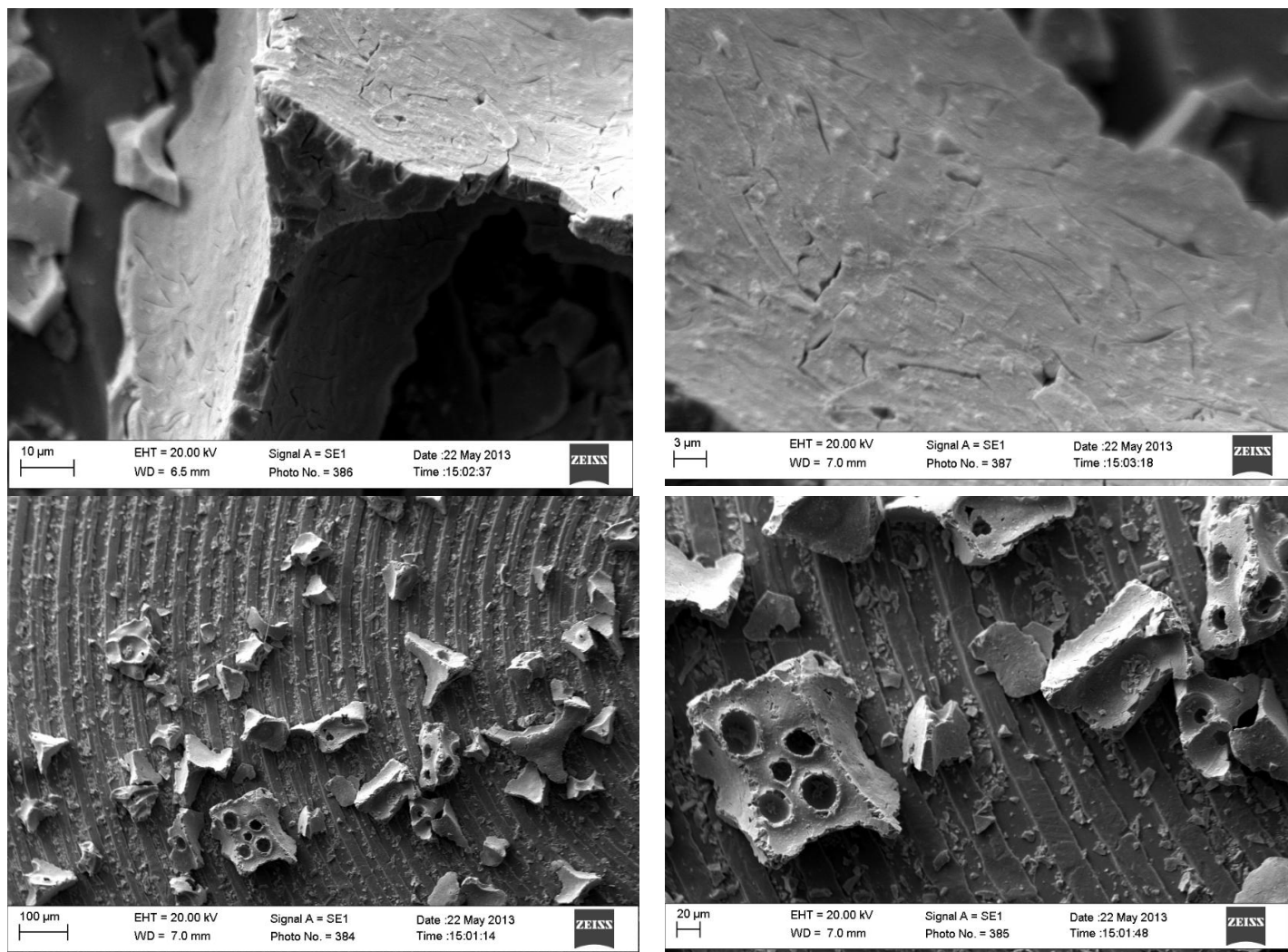


Figura 4.65-MEV do precursor pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ ($x=0,5$) após calcinação.

Na Figura 4.66 são apresentados as imagens de MEV da amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ ($x=1$). Observando essa Figura nota-se que esse precursor possuiu uma estrutura intermediária entre a apresentada para a amostra de perovskita (Figura 4.62) e a do pirocloro (Figura 4.65). O que está de acordo com as fases cristalinas presentes na análise de DRX dessa amostra.

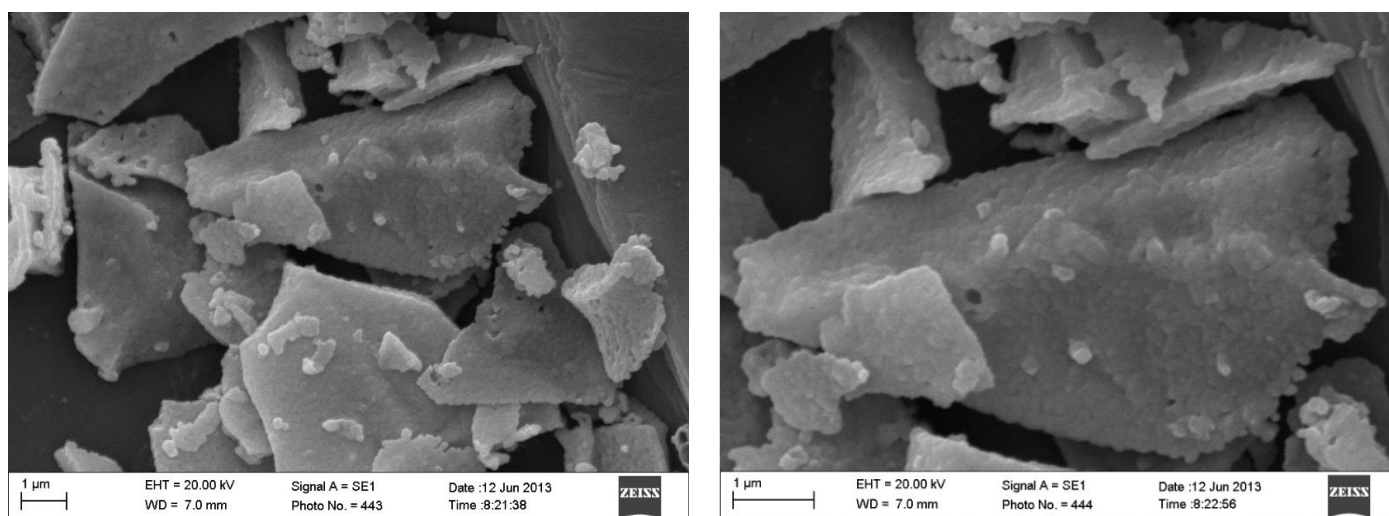


Figura 4.66-MEV do precursor pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ ($x=1$) após calcinação.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

✓ Através dos dados termodinâmicos foi possível concluir que a aplicação do método dos Multiplicadores Indeterminados de Lagrange utilizando o Maple 15 foi eficiente no cálculo das frações molares de equilíbrio da reação de reforma a vapor do ácido acético, acetol e fração aquosa do bio-óleo.

✓ A utilização de compostos modelos para estudar o comportamento reacional de uma mistura complexa como a fração aquosa do bio-óleo é uma opção viável. As distribuições das frações molares em base seca dos produtos observados durante a análise termodinâmica do ácido acético e do acetol (modelos) foram semelhantes com os obtidos durante a análise da mistura representativa da fração aquosa do bio-óleo.

✓ Os cálculos termodinâmicos juntamente com os dados de mecanismo encontrados na literatura, mostraram se eficientes para prever as reações predominantes no processo estudado. De acordo com os dados termodinâmicos, as reações de decomposição são favorecidas em altas temperaturas, o que facilita a formação de hidrogênio.

✓ Outro fator que contribuiu para uma maior seletividade de H_2 é uma alta razão S/F (vapor/ combustível), já que também auxilia na diminuição de carbono sólido presente no sistema, aumentando a quantidade de H_2 disponível. A melhor condição operacional para realizar a reação de reforma a vapor desses compostos é em temperaturas altas (acima de 850 K) e com uma alta relação S/F.

✓ Inicialmente, os dados experimentais mostraram que o método de preparação das perovskitas (precipitação) foi eficiente para a formação desses óxidos, já que a fase $LaNiO_3$ prevaleceu nas análises de DRX. Entretanto, o método de preparação dos pirocloros (sol-gel) não se mostrou tão eficiente, pois na amostra $La_2Zr_{1,0}Ni_{1,0}O_7$ (x=1.0) a fase $La_2Zr_2O_7$ não foi a que prevaleceu, dando lugar a fase La_2NiO_4 .

✓ Entre as perovskitas, todas as amostras apresentaram boa redutibilidade, de modo que essa estrutura é destruída durante o processo de redução, dando lugar ao $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$. Isso pode ser confirmado pelos cálculos do grau de redução e pela análise de DRX das amostras passivadas. Os pirocloros não apresentaram altos graus de redução. Além disso, o DRX dessas amostras passivadas mostrou que a fase pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) não foi destruída durante o processo de redução.

✓ Os dados reacionais de reforma a vapor do ácido acético das perovskitas mostraram que esses precursores catalíticos são seletivos para a produção do hidrogênio. Essa alta seletividade pode ser justificada pelo fato da superfície dessas amostras adsorverem o ácido acético e decomporem esse ácido em CO , H_2 , CO_2 , CH_4 e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ diante de um aumento da temperatura, como observado na análise de TPD.

✓ Durante os testes de TPSR da reação de reforma a vapor notou-se que os cinco precursores catalíticos são seletivos para os seguintes produtos: CO , H_2 , CO_2 , CH_4 e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, o que comprova o comportamento observado durante os testes catalíticos. Os testes reacionais dos pirocloros mostraram que esses precursores catalíticos não são seletivos para a produção do hidrogênio, além de apresentarem altos níveis de desativação. Essa baixa atividade pode ser justificada pelos pequenos graus de redução observados para essas amostras.

✓ Para as perovskitas, os valores de seletividade observados durante a reação de reforma a vapor foram muito similares para os três precursores estudados. Contudo, esses valores não foram iguais aos indicados pelo equilíbrio termodinâmico. Diante disso, pode-se afirmar que as modificações obtidas com a dopagem da estrutura LaNiO_3 com Pr ou Sm não alteraram significativamente o desempenho catalítico desses materiais. Através dos testes de ATG foi possível concluir que o catalisador dopado com Pr apresentou o menor acúmulo de coque, provavelmente devido às propriedades redox desse metal.

✓ Os testes catalíticos de reforma oxidativa mostraram que a presença de uma pequena quantidade de O_2 , contribui para a diminuição da formação de coque, o que faz com que os catalisadores não desativem durante o processo reacional.

✓ Dentre as condições estudadas, a melhor seletividade para o hidrogênio foi obtida a 873K. Novamente, os valores de seletividade para essa reação indicaram que as perovskitas apresentaram um comportamento bastante semelhante. Concluiu-se que dentre os precursores estudados, o LaNiO_3 foi o que apresentou o melhor custo benefício, pois a adição de Pr e Sm à estrutura cristalina da perovskita aumentou o custo do catalisador, sem afetar significativamente o desempenho catalítico.

5.2.Sugestões

✓ Fazer a análise termodinâmica da reação de reforma oxidativa do ácido acético. Comparando as frações molares obtidas frente à adição de pequenas quantidades de O_2 com as frações molares obtidas ao longo da reação de reforma a vapor do bio-óleo em condições reais.

✓ Preparar catalisadores suportados em La_2O_3 com teores menores de níquel dopados com Pr e Sm afim de avaliar o real efeito dos dopantes, já que provavelmente os altos teores de níquel presentes nas perovskitas influenciaram nas propriedades redox desses materiais.

✓ Avaliar o mecanismo reacional da reação de reforma oxidativa do ácido acético, pois a presença de pequena quantidade de O_2 já faz com que o sistema altere bastante seu comportamento reacional. Fazer esse estudo utilizando catalisadores perovskitas e suportados com menores teores de níquel.

✓ Explorar melhor as propriedades cíclicas das perovskitas, visando desenvolver um processo reacional que intercale reação/reoxidação visando a limpeza do meio catalítico. Juntamente com esse estudo seria interessante desenvolver um reator que aproveite essa característica das perovskitas.

✓ Fazer testes reacionais em condições mais próximas das reais, como por exemplo, uma maior quantidade de água, uma mistura maior de compostos modelos ou talvez até mesmo com a própria fração aquosa de algum tipo de bio-óleo.

✓ Realizar técnicas de caracterização mais específicas como, por exemplo, infravermelho e XPS.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELSAYED, V., SHEKHAWAT, D., POSTON, J. A. JR., SPIVEY, J. J., **Synthesis, characterization, and catalytic activity of Rh-based lanthanum zirconate pyrochlores for higher alcohol synthesis**, Catalysis Today, v. 207, p. 65–73, 2013.
- AKTAŞ, S., KARAKAYA, M., AVCI, A. K., **Thermodynamic analysis of steam assisted conversions of bio-oil components to synthesis gas**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 1752-1759, 2009.
- AN, L., DONG, C., YANG, Y., ZHANG, J., HE, L., **The influence of Ni loading on coke formation in steam reforming of acetic acid**, Renewable Energy, v. 36, p. 930 – 935, 2011.
- ÁVILA-NETO, C.N., DANTAS, S.C., SILVA, F.A., FRANCO, T.V., ROMANIELO, L.L., HORI, C.E., ASSIS, A.J., **Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design**, Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 1, p. 205–215, 2009.
- BASAGIANNIS, A.C., VERYKIOS, X.E., **Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 3343-3355, 2007.
- BASAGIANNIS, A.C., VERYKIOS, X.E., **Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range**, Applied Catalysis A: General, v. 308, p. 182–193, 2006.
- BIMBELA, F., CHEN, D., RUIZ, J., GARCIA, L., ARAUZO, J., **Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 119–120, p. 1–12, 2012.
- BIMBELA, F., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., **Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: Acetol and n-butanol**, J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 85, p. 204-213, 2009.
- BIMBELA, F., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., **Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids**, J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 79, p. 112–120, 2007.
- BJÖRKETUN, M. E., KNEE, C. S., NYMAN, B. J., WAHNSTRÖM, G., **Protonic defects in pure and doped La₂Zr₂O₇ pyrochlore oxide**, Solid State Ionics, v. 178, p. 1642–1647, 2008.
- BRIDGWATER, A.V., PEACOCKE, G.V.C., **Fast pyrolysis processes for biomass**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.4, p. 1±73, 2000.

- BRIDGWATER, T., **Review Biomass for energy**, Journal of the Science of Food and Agriculture, v. **86**, p. 1755–1768, 2006.
- CERRITOS, R. C., RAMÍREZ, R. F., ALVARADO, A. F. A., ROSALES, J. M. M., GARCÍA, T. V., ESQUIVEL, I. R. G., **Steam Reforming of Ethanol over Ni/Al₂O₃-La₂O₃ Catalysts Synthesized by Sol-Gel**, Ind. Eng. Chem. Res., v. 50, p. 2576–2584, 2011.
- CHATTANATHAN, S. A., ADHIKARI, S., ABDOULMOUMINE, N., **A review on current status of hydrogen production from bio-oil**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 2366–2372, 2012.
- CHEN, H., YU, H., PENG, F., YANG, G., WANG, H., YANG, J., TANG, Y. **Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃**, Chemical Engineering Journal, v.160, p.333-339, 2010.
- CHENG, J., LI, J., MA, C., HAO, Z., **Catalytic combustion of methane over La₂TM_{0.3}Zr_{1.7}O_{7-δ} (TM = Mn, Fe, and Co) pyrochlore oxides**, Catalysis Communications, v. 10, p. 1170-1173, 2009.
- CHOI, S. O., MOON, S. H., **Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming**, Catalysis Today, v. 146, p. 148–153, 2009.
- CHOISNET, J., ABADZHIEVA, N., STEFANOV, P., KLISSURSKIF, D., BASSAT, J. M., RIVES, V., MINCHEV, L., **X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Temperature-programmed Desorption and Temperature-programmed Reduction Study of LaNiO₃ and La₂NiO_{4+δ} Catalysts for Methanol Oxidation**, J. Chem. Soc. Faraday Trans., v. 13, p. 1987-1991, 1994.
- CHOUDHARY, V. R., UPHADE, B. S., BELHEKAR, A. A., **Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO₃ Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO₂ Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni**, Journal of catalysis, v.163, p. 312–318, 1996.
- CHRISTENSEN, K. O., **Steam Reforming of Methane on Different Nickel Catalysts**, Doctoral Theses at NTNU 2005:46, Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemical Engineering, 2005.
- CHRONEOS, A., VOVK, R.V., GOULATIS, I.L., GOULATIS, L.I., **Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review**, Journal of Alloys and Compounds, v. 494, p. 190-195, 2010.
- CRESPIN, M., LEVITZ, P., GATINEAU, L., **Reduced Forms of LaNiO₃ Perovskite Part 1.- Evidence for New Phases: La₂Ni₂O₅ e LaNiO₂**. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, v.79, p. 1181-1194, 1983.
- CZERNIK, S., BRIDGWATER, A. V., **Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil**, Energy & Fuels, v. 18, p. 590-598, 2004.

- CZERNIK, S., EVANS, R., FRENCH, R., **Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil**, Catalysis Today, v. 129, p. 265–268, 2007.
- DANTAS, S. C.; RESENDE, K. A.; ÁVILA-NETO, C. N.; BUENO, J. M. C.; HORI, C. E., **Understanding the stability of Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for reforming of ethanol as addressed by temperature-resolved XANES analysis**, 23^o Reunião Anual dos Usuários do LNL/CNPEM, RAU, 2013.
- DAVIDIAN, T., GUILHAUME, N., DANIEL, C., MIRODATOS, C., **Continuous hydrogen production by sequential catalytic cracking of acetic acid Part I. Investigation of reaction conditions and application to two parallel reactors operated cyclically**, Applied Catalysis A: General, v. 335, p. 64–73, 2008.
- DE ÁVILA, C.N., HORI, C.E., DE ASSIS, A.J., **Thermodynamic assessment of hydrogen production and cobalt oxidation susceptibility under ethanol reforming conditions**, Energy, v. 36, p. 4385 – 4395, 2011.
- DEMIRBAS A., **Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield**, Energy Conversion and Management, v. 43, p. 897-909, 2002.
- DEVI, L., PTASINSKI, KR. J., JANSSEN, F. J.J.G., **A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes**, Biomass and Bioenergy, v. 24, p. 125 -140, 2003.
- FALCÓN, H., MARTÍNEZ-LOPE, M.J., ALONSO, J.A., FIERRO, J.L.G., **Large enhancement of the catalytic activity for CO oxidation on hole doped (Ln,Sr)NiO₃ (Ln=Pr, Sm, Eu) Perovskites**, Solid State Ionics, v. 131, p. 237-248, 2000.
- FATSIKOSTAS, A. N., KONNDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., **Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol**, Catalysis Today, v. 75, p. 145–155, 2002.
- FENG, J., XIAO, B., WAN, C.L., QU, Z.X., HUANG, Z.C., CHEN, J.C., ZHOU, R., PAN, W., **Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of Ln₂Zr₂O₇ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore**, Acta Materialia, v. 59, p. 1742–1760, 2011.
- FERNANDES, J.D.G., MELO, D.M.A., ZINNER, L.B., SALUSTIANO, C.M., SILVA, Z.R., MARTINELLI, A.E., CERQUEIRA, M., ALVES JÚNIOR, C., LONGO, E., BERNARDI, M.I.B., **Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method**, Materials Letters, v. 53, p. 122–125, 2002.
- FIERRO, J. L. G., TASCÓM, J. M. D., TEJUCA, L. G., **Surface Properties of LaNiO₃: Kinetic Studies of Reduction and of Oxygen Adsorption**, Journal of Catalysis, v. 93, p. 83-91, 1985.

- FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., DONATO, S., BONURA, G., CAVALLARO, S., **Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 2193 - 2199, 2006.
- GALAL, A., ATTA, N. F., ALI, S. M., **Optimization of the synthesis conditions for LaNiO₃ catalyst by microwave assisted citrate method for hydrogen production**, Applied Catalysis A: General, v. 409-410, p. 202– 208, 2011.
- GALDÁMEZ, J. R., GARCÍA, L., BILBAO, R., **Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Using Coprecipitated Ni-Al Catalysts. Acetic Acid as a Model Compound**, Energy & Fuels, v. 19, p. 1133-1142, 2005.
- GALLEGO, G. S., MARÍN, J. G., BATIOT-DUPEYRAT, C., BARRAULT, J., MONDRAGÓN, F., **Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from La_{1-x}A_xNiO_{3-δ} perovskites**, Applied Catalysis A: General, v. 369, p. 97-103, 2009.
- GALLEGO, G.S., MONDRAGÓN, F., BARRAULT, J., TATIBOUËT, J., BATIOT-DUPEYRAT, C., **CO₂ reforming of CH₄ over La–Ni based perovskite precursors**, Applied Catalysis A: General, v. 311, p. 164-171, 2006.
- GARCIA, L., FRENCH, R., CZERNIK, S., CHORNET, E., **Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition**, Applied Catalysis A: General, v. 201, p. 225–239, 2000.
- GARCÍA-MUÑOZ, J.L., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., LACORRE, P., TORRANCE, J. B., **Neutron-diffraction study of RNiO₃ (R= La, Pr, Nd, Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition**, Physical Review B, v. 46, p. 4414-4425, 1992.
- GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., PAKDEL, H., KRETSCHMER, D., ROY, C., **Characterization of bio-oils in chemical families**, Biomass and Bioenergy, v. 31, p. 222-242, 2007.
- GAUR, S., HAYNES, D. J., SPIVEY, J. J., **Rh, Ni, and Ca substituted pyrochlore catalysts for dry reforming of methane**, Applied Catalysis A: General, v. 403, p. 142– 151, 2011.
- GE, J., XUE, M., SUN, Q., AUROUX, A., SHEN, J., **Surface acidic and redox properties of V-Zr-O catalysts for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 278, p. 209–214, 2007.
- GORDES, P., CHRISTIANSEN, N., JENSEN, E. J., VILLADSEN, J., **Synthesis of perovskite-type compounds by drip pyrolysis**, Journal of Materials Science, v. 30, p. 1053-1058, 1995.

- GUO, C., ZHANG, J., ZHANG, X., **Comparative study of LaNiO_3 and La_2NiO_4 catalysts for partial oxidation of methane**, React. Kinet. Catal. Lett., v. 95, p.89-97, 2008.
- HAYNES, D. J., BERRY, D. A., SHEKHAWAT, D., SPIVEY, J. J., **Catalytic partial oxidation of *n*-tetradecane using pyrochlores: Effect of Rh and Sr substitution**, Catalysis Today, v. 136, p. 206-213, 2008.
- HAYNES, D. J., CAMPOS, A., BERRY, D. A., SHEKHAWAT, D., ROY, A., SPIVEY, J. J., **Catalytic partial oxidation of a diesel surrogate fuel using an Ru-substituted pyrochlore**, Catalysis Today, v. 155, p. 84–91, 2010.
- HOLLAND, T. J. B., REDFERN, S. A. T., **Unit cell - a nonlinear least-squares program for cell parameter refinement implementing regression and deletion diagnostics**, Journal of Applied Crystallography, v. 30, p. 84, 1997.
- HU, X., LU, G., **Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 99, p. 289–297, 2010.
- HU, X., LU, G., **Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni–Co metal catalyst**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 261, p. 43–48, 2007.
- HU, X., LU, G., **Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 88, p. 376–385, 2009.
- HU, X., ZHANG, L., LU, G., **Pruning of the surface species on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming**, Applied Catalysis A: General, v. 427– 428, p. 49– 57, 2012.
- HUANG, L., ZHANG, F., WANG, N., CHEN, R., HSU, A. T., **Nickel-based perovskite catalysts with iron-doping via self-combustion for hydrogen production in auto-thermal reforming of Ethanol**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 1272 - 1279, 2012.
- HUBER, G. W., DUMESIC, J. A., **An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery**, Catalysis Today, v. 111, p. 119-132, 2006.
- IWASA, N., YAMANE, T., TAKEI, M., OZAKI, J., ARAI, M., **Hydrogen production by steam reforming of acetic acid: Comparison of conventional supported metal catalysts and metal-incorporated mesoporous smectite-like catalysts**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 110 – 117, 2010.
- JAHANGIRI, A., PAHLAVANZADEH, H., AGHABOZORG, H., **Synthesis, characterization and catalytic study of Sm doped LaNiO_3 nanoparticles in reforming of methane with CO_2 and O_2** , International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 9977-9984, 2012.

- KHALESİ, A., ARANDIYAN, H. R., PARVARI, M., **Effects of Lanthanum Substitution by Strontium and Calcium in La-Ni-Al Perovskite Oxides in Dry Reforming of Methane**, Chin J Catal, v. 29, p. 960–968, 2008.
- LI, H., TANG, S. H., LIU, B. C., GAO, L. Z., LIU, B. L., LIANG, Q., ZHANG, B. L., YU, Z. L., **A Study on Production of Carbon Nanotubes by CH₄ Decomposition over LaNiO₃, La₄Ni₃O₁₀, La₃Ni₂O₇ and La₂NiO₄**, Chinese Chemical Letters, v. 12, p. 839-842, 2001.
- LI, Z., HU, X., ZHANG, L., LIU, S., LU, G., **Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO₂ catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation**, Applied Catalysis A: General, v. 417– 418, p. 281– 289, 2012.
- LIBERATORI, J.W.C., RIBEIRO, R.U., ZANCHET, D., NORONHA, F.B., BUENO, J.M.C., **Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts**, Applied Catalysis A: General, v. 327, p. 197–204, 2007.
- LIMA, S. M., ASSAF, J. M., **Síntese e caracterização de perovskitas LaNi_(1-x)Co_xO₃ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO₂**, Quim. Nova, v. 30, p. 298-303, 2007
- LIMA, S. M., SILVA, A. M. S., COSTA, L. O.O. C., ASSAF, J. M., JACOBS, G., DAVIS, B. H., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., **Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol**, Applied Catalysis A: General, v. 377, p. 181–190, 2010.
- LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O.O., ASSAF, J. M., MATTOS, L. V., SARKARI, R., VENUGOPAL, A., NORONHA, FABIO B., **Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskite-type oxides**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 121-122, p. 1-9, 2012.
- LUCRÉDIO, A. F., JERKIEWICKZ, G., ASSAF, E. M., **Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions**, Applied Catalysis A: General, v. 333 p. 90–95, 2007.
- LUO, Z., WANG, S., LIAO, Y., ZHOU, J., GU, Y., CEN, K., **Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel**, Biomass and Bioenergy, v. 26, p. 455 – 462, 2004.
- MAGGI, R., DELMON, B., **Comparison between ‘slow’ and ‘flash’ pyrolysis oils from biomass**, Fuel, v. 73, n.5, p. 671-677, 1994
- MCKENDRY, P., **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass**, Bioresource Technology, v. 83, p.37–46, 2002a.

- MCKENDRY, P., **Energy production from biomass (part 2): conversion technologies**, Bioresource Technology, v. 83, p. 47–54, 2002b.
- MEDRANO, J.A., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., **Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts**, J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 85, p. 214–225, 2009.
- MEDRANO, J.A., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCIA, L., ARAUZO, J., **Catalytic steam reforming of acetic acid in a fluidized bed reactor with oxygen addition**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 4387 – 4396, 2008.
- MEDRANO, J.A., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., **Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed**, Energy, v. 36, p. 2215–2224, 2011.
- MOHAN, D., PITTMAN, C. U. JR., STEELE, P. H., **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review**, Energy & Fuels, v. 20, p. 848–889, 2006.
- MORADI, G.R. , RAHMANZADEH, M., **The influence of partial substitution of alkaline earth with La in the LaNiO₃ perovskite catalyst**, Catalysis Communications, v. 26, p. 169–172, 2012.
- MORTENSEN, P.M., GRUNWALDT, J.-D., JENSEN, P.A., KNUDSEN, K.G., JENSEN, A.D., **A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels**, Applied Catalysis A: General, v. 407, p. 1–19, 2011.
- NATH, K., DAS, D., **Hydrogen from biomass**, Current Science, v. 85, n. 3, p. 265–271, 2003.
- NI, M., LEUNG, D. Y.C., LEUNG, M. K.H., SUMATHY, K., **An overview of hydrogen production from biomass**, Fuel Processing Technology, v. 87, p. 461–472, 2006.
- NORMAN, A.K., MORRIS, M.A., **The preparation of the single-phase perovskite LaNiO₃**, Journal of Materials Processing Technology, v. 92±93, p. 91±96, 1999.
- OASMAA, A., MEIER, D., **Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1. Round robin test**, J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 73, p. 323–334, 2005.
- PAKHARE, D., HAYNES, D., SHEKHAWAT, D., SPIVEY, J., **Role of metal substitution in lanthanum zirconate pyrochlores (La₂Zr₂O₇) for dry (CO₂) reforming of methane (DRM)**, Appl Petrochem Res, v. 2, p.27–35, 2012.
- PARADA, HECTOR ENRIQUE ROJAS. **Produção de Hidrogênio a partir da reforma de biogás usando perovskitas a base de Lantânio e Níquel dopados com Estrôncio**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

- PARK, S., HWANG, H. J., MOON, J., **Catalytic combustion of methane over rare earth stannate pyrochlore**, Catalysis Letters, v. 87, n. 3–4, p. 219–223, 2003.
- PECCHI, G., REYES, P., ZAMORA, R., CAMPOS, C., CADÚS, L. E., BARBERO, B. P., **Effect of the preparation method on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides**, Catalysis Today, v. 133–135, p. 420–427, 2008.
- PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., **Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides**, Chem. Rev., v. 101, p. 1981–2017, 2001.
- PEREÑÍGUEZ, R., GONZÁLEZ-DELACRUZ, V. M., HOLGADO, J. P., CABALLERO, A., **Synthesis and characterization of a LaNiO_3 perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 93, p. 346–353, 2010.
- QI, Z., JIE, C., TIEJUN, W., YING, X., **Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research**, Energy Conversion and Management, v. 48, p. 87–92, 2007.
- RAMOS, M. C., NAVASCUÉS, A. I., GARCÍA, L., BILBAO, R., **Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Acetol, a Model Compound of Bio-Oil**, Ind. Eng. Chem. Res., v. 46, p. 2399–2406, 2007.
- RAO, K. K., BANU, T., VITHAL, M., SWAMY, G.Y.S.K., KUMAR, K. R., **Preparation and characterization of bulk and nano particles of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by sol–gel method**, Materials Letters, v. 54, p. 205–210, 2002.
- RIOCHE, C., KULKARNI, S., MEUNIER, F. C., BREEN, J. P., BURCH, R., **Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 61, p. 130–139, 2005.
- RIVAS, M.E., HORI, C.E., FIERRO, J.L.G., GOLDWASSER, M.R., GRIBOVAL-CONSTANT, A., **H_2 production from CH_4 decomposition: Regeneration capability and performance of nickel and rhodium oxide catalysts**, Journal of Power Sources, v. 184, p. 265–275, 2008.
- SAXENA, R.C., SEAL, D., KUMAR, S., GOYAL, H.B., **Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, p. 1909–1927, 2008.
- SIPILÄ, K., KUOPPALA, E., FAGERNÄS, L., OASMAA, A., **Characterization Of Biomass-Based Flash Pyrolysis Oils**, Biomass and Bioenergy, v. 14, p. 103–113, 1998.
- SOONGPRASIT, K., AHT-ONG, D., SRICHAROENCHAIKUL, V., ATONG, D., **Synthesis and catalytic activity of sol-gel derived La-Ce-Ni perovskite mixed oxide on steam reforming of toluene**, Current Applied Physics, v. 12, p. S80–S88, 2012.

- SUBRAMANIAN, M. A., ARAVAMUDAN, G., RAO, G. V. S., **Oxide Pyrochlores – A review**, Prog. Solid St. Chem., v. 15, p. 55-143, 1983.
- TAKANABE, K., AIKA, K., INAZU, K., BABA, T., SESHAN, K., LEFFERTS, L., **Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO₂ catalysts**, Journal of Catalysis, v. 243, p. 263–269, 2006.
- TAKANABE, K., AIKA, K., SESHAN, K., LEFFERTS, L., **Sustainable hydrogen from bio-oil-Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate**, Journal of Catalysis, v. 227, p. 101–108, 2004.
- TANKSALE, A., BELTRAMINI, J. N., LU, G. M., **A review of catalytic hydrogen production processes from biomass**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 166–182, 2010.
- THAICHAROENSUTCHARITTHAM, S., MEEYOO, V., KITTYANAN, B., RANGSUNVIGIT, P., RIRKSOMBOON, T., **Hydrogen production by steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts**, Catalysis Today, v. 164, p. 257–261, 2011.
- TONG, Y., WANG, Y., YU, Z., WANG, X., YANG, X., LU, L., **Preparation and characterization of pyrochlore La₂Zr₂O₇ nanocrystals by stearic acid method**, Materials Letters, v. 62, p. 889–891, 2008.
- TRANE, R., DAHL, S., SKJØTH-RASMUSSEN, M.S., JENSEN, A.D., **Catalytic steam reforming of bio-oil**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 6447-6472, 2012.
- TRIMM, D.L., **Catalysts for the control of coking during steam reforming**, Catalysis Today, v. 49, p. 3-10, 1999.
- URASAKI, K., SEKINE, Y., KAWABE, S., KIKUCHI, E., MATSUKATA M., **Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane**, Applied Catalysis A: General, v. 286, p. 23–29, 2005.
- VAGIA, E. C., LEMONIDOU, A. A., **Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts**, Applied Catalysis A: General, v. 351, p. 111–121, 2008a.
- VAGIA, E. C., LEMONIDOU, A. A., **Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 212 – 223, 2007.
- VAGIA, E. C., LEMONIDOU, A. A., **Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 2489 – 2500, 2008b.

- VAGIA, E. CH., LEMONIDOU, A. A., **Investigations on the properties of ceria-zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming**, Journal of Catalysis, v. 269, p. 388-396, 2010.
- WANG, D., CZERNIK, S., CHORNE, E., **Production of Hydrogen from Biomass by Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Oils**, Energy & Fuels, v. 12, p. 19-24, 1998.
- WANG, D., CZERNIK, S., MONTANÉ, D. , MANN, M., CHORNET, E., **Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions**, Ind. Eng. Chem. Res., v. 36, p. 1507-1518, 1997.
- WANG, D., MONTANÉ, D., CHORNET, E., **Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde**, Applied Catalysis A: General, v. 143, p. 245-270, 1996.
- WANG, S., LI, XI., GUO, L., LUO, Z., **Experimental research on acetic acid steam reforming over Co-Fe catalysts and subsequent density functional theory studies**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 11122 – 11131, 2012.
- WANG, W., **Hydrogen production via dry reforming of butanol: Thermodynamic analysis**, Fuel, v. 90, p. 1681–1688, 2011.
- WU, C., LIU, R., **Carbon deposition behavior in steam reforming of bio-oil model compound for hydrogen production**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 7386 – 7398, 2010.
- XIE, J., SU, D., YIN, X., WU, C., ZHU, J., **Thermodynamic analysis of aqueous phase reforming of three model compounds in bio-oil for hydrogen production**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 15561 – 15572, 2011.
- YAN, C., CHENG, F., HU, R., **Hydrogen production from catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 11693-11699, 2010.
- YANG, R., WU, J., LI, X., ZHANG, X., ZHANG, Z., GUO, J., **Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: Influence of the Ni oxide dispersion on the active sites**, Applied Catalysis A: General, v. 383, p. 112–118, 2010.
- ZHANG, Z., VERYKIOS, X. E., **Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts**, Applied Catalysis A: General, v. 138, p. 109-133, 1996.
- ZHENG, X, YAN, C., HU, R., LI, J., HAI, H., LUO, W., GUO, C., LI, W., ZHOU, Z., **Hydrogen from acetic acid as the model compound of biomass fast-pyralsis**

oil over Ni catalyst supported on ceria-zirconia, International Journal of Hydrogen Energy, V .37, p. 12987-12993, 2012.

7. APÊNDICES

7.1. Apêndice A

7.1.1. Calculos para a preparação das perovskitas

Dados gerais:

Peso molecular dos elementos químicos:

La = 138,91g/mol

Pr = 140,90g/mol

Sm = 150,36/mol

Ni = 58,69 g/mol

O = 16,0g/mol

Zr = 91,22 g/mol

1 – Preparação da perovskita LaNiO_3

PM do LaNiO_3 = 245,58g/mol

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânio

245,58g de LaNiO_3 138,90g de La

1,0g de LaNiO_3 X

X = 0,5656g de La/g_{CAT}

433,01g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 138,91g La

Y 0,5656g de La

Y = 1,7632g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,7632g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%

Z 100%

Z = 1,7840g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo do níquel

245,58g de LaNiO_3 58,69g de Ni

1,0g de LaNiO_3 X

X = 0,2389g de Ni/g_{CAT}

290,81g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 58,69g Ni

Y 0,2389g Ni

Y = 1,1841g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,1841g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97%

Z 100%

Z = 1,2207g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

2 – Preparação da perovskita $\text{La}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{NiO}_3$ PM do $\text{LaSmNiO}_3 = 246,72\text{g/mol}$

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânio

246,72g de LaSmNiO_3 125,01g de La1,0g de LaSmNiO_3 X $X = 0,5066\text{g de La/g}_{\text{CAT}}$ 433,01g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 138,91g La

Y 0,5066g de La

 $Y = 1,5791\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,5791g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%

Z 100%

 $Z = 1,5951\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Samário

246,72g LaSmNiO_3 ... 15,03 g Sm1,0g de LaSmNiO_3 X $X = 0,0609\text{ g de Sm/g}_{\text{CAT}}$ 444,47g $\text{N}_3\text{O}_9\text{Sm} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 150,36 g Sm

Y 0,0609 g de Sm

 $Y = 0,1801\text{ g de N}_3\text{O}_9\text{Sm} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

0,1801 g de $\text{N}_3\text{O}_9\text{Sm} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%

Z 100%

 $Z = 0,1802\text{ g de N}_3\text{O}_9\text{Sm} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo do níquel

246,72g de LaSmNiO_3 58,69g de Ni1,0g de LaSmNiO_3 X $X = 0,2378\text{g de Ni/g}_{\text{CAT}}$ 290,81g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 58,69g Ni

Y 0,2378g Ni

 $Y = 1,17870\text{g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,17870g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97%

Z 100%

 $Z = 1,2151\text{g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

3 – Preparação da perovskita $\text{La}_{0,90}\text{Pr}_{0,10}\text{NiO}_3$ PM do $\text{LaPrNiO}_3 = 245,78\text{g/mol}$

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânio

245,78g de LaPrNiO_3 125,01g de La1,0g de LaPrNiO_3 XX = 0,5086g de La/ g_{CAT} 433,01g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 138,90g La

Y 0,5086g de La

Y = 1,5856g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,5856g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%

Z 100%

Z = 1,6016g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Praseodímio

245,78g de LaPrNiO_3 14,09 g Pr1,0g de LaPrNiO_3 XX = 0,0573 g de Pr/ g_{CAT} 435,01g $\text{N}_3\text{O}_9\text{Pr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 140,90 g Pr

Y 0,0573 g de Pr

Y = 0,1769 g de $\text{N}_3\text{O}_9\text{Pr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

0,1769 g de $\text{N}_3\text{O}_9\text{Pr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%

Z 100%

Z = 0,1787 g de $\text{N}_3\text{O}_9\text{Pr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo do níquel

245,78g de LaPrNiO_3 58,69g de Ni1,0g de LaPrNiO_3 XX = 0,2387g de Ni/ g_{CAT} 290,81g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... 58,69g Ni

Y 0,2387g de Ni

Y = 1,1832g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

1,1832g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97%

Z 100%

Z = 1,2198g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

7.1.2. Calculos para a preparação dos pirocloros5 – Preparação do precursor $\text{La}_2\text{Zr}_1\text{NiO}_7$ PM do $\text{La}_2\text{Zr}_1\text{NiO}_7 = 539,68 \text{ g/mol}$

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânio

 $539,68 \text{ g La}_2\text{Zr}_1\text{NiO}_7 \dots 277,81 \text{ g La}$ $1,0\text{g de La}_2\text{Zr}_1\text{NiO}_7 \dots \text{X}$ $\text{X} = 0,5147 \text{ g de La/g}_{\text{CAT}}$ $433,01\text{g La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 138,91 \text{ g La}$ $\text{Y} \dots 0,5147 \text{ g La}$ $\text{Y} = 1,6046 \text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

 $1,6046\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 99\%$ $\text{Z} \dots 100\%$ $\text{Z} = 1,6208 \text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Zircônio

 $539,68 \text{ g La}_2\text{Zr}_1\text{NiO}_7 \dots 91,22 \text{ g Zr}$ $1,0 \text{ g La}_2\text{Zr}_1\text{NiO}_7 \dots \text{X}$ $\text{X} = 0,1690 \text{ g de Zr/g}_{\text{CAT}}$ $231,23\text{g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \dots 91,22 \text{ g Zr}$ $\text{Y} \dots 0,1690 \text{ g de Zr}$ $\text{Y} = 0,4286\text{g de ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

 $0,4286\text{g de ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \dots 99\%$ $\text{Z} \dots 100\%$ $\text{Z} = 0,4329\text{g de ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Níquel

 $539,68 \text{ g La}_2\text{Zr}_1\text{NiO}_7 \dots 58,69 \text{ g Ni}$ $1,0\text{g de La}_2\text{Zr}_1\text{NiO}_7 \dots \text{X}$ $\text{X} = 0,1087 \text{ g de Ni/g}_{\text{CAT}}$ $290,81\text{g Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 58,69\text{g Ni}$ $\text{Y} \dots 0,1087 \text{ g de Ni}$ $\text{Y} = 0,5388\text{g de Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

 $0,5388\text{g de Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 97\%$ $\text{Z} \dots 100\%$ $\text{Z} = 0,5555\text{g de Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

6 – Preparação do precursor $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ PM do $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7 = 555,95\text{g/mol}$

Base de cálculo: 1,0g de catalisador

Cálculo para Lantânio

 $555,95\text{ g La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7 \dots 277,81\text{ g La}$ $1,0\text{g de La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7 \dots \text{X}$ $\text{X} = 0,4997\text{ g de La/g}_{\text{CAT}}$ $433,01\text{g La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 138,91\text{ g La}$ $\text{Y} \dots 0,4997\text{ g La}$ $\text{Y} = 1,5577\text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

 $1,5577\text{g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 99\%$ $\text{Z} \dots 100\%$ $\text{Z} = 1,5734\text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Zircônio

 $555,95\text{ g La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7 \dots 136,83\text{ g Zr}$ $1,0\text{ g La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7 \dots \text{X}$ $\text{X} = 0,2461\text{ g de Zr/g}_{\text{CAT}}$ $231,23\text{g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \dots 91,22\text{ g Zr}$ $\text{Y} \dots 0,2461\text{ g de Zr}$ $\text{Y} = 0,6238\text{g de ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

 $0,6238\text{g de ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \dots 99\%$ $\text{Z} \dots 100\%$ $\text{Z} = 0,6301\text{g de ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para Níquel

 $555,95\text{ g La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7 \dots 29,34\text{ g Ni}$ $1,0\text{g de La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7 \dots \text{X}$ $\text{X} = 0,05278\text{ g de Ni/g}_{\text{CAT}}$ $290,81\text{g Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 58,69\text{g Ni}$ $\text{Y} \dots 0,05278\text{ g de Ni Y}$ $= 0,2615\text{g de Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pureza:

 $0,2615\text{g de Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 97\%$ $\text{Z} \dots 100\%$ $\text{Z} = 0,2696\text{g de Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Adicionar todos os reagentes pesados em 60 mL de água destilada para completa dissolução dos mesmos.

7.2. Apêndice B

Tabela 7.1- Comparação entre as frações molares em base seca coletadas através do programa escrito no Maple 15 e as apresentadas por VAGIA e LEMONIDOU (2007).

Para diferentes temperaturas e a razão vapor (S)/ combustível (F) de 6.

H₂		CH₄	
Erro relativo(%)	Desvio	Erro relativo(%)	Desvio
-	0,003	0,400	0,002
3,715	0,001	0,440	0,002
2,798	0,005	0,053	0,000
2,645	0,011	0,680	0,001
0,806	0,005	6,056	0,004
0,429	0,003	36,082	0,004
0,671	0,004	-	0,000
0,311	0,002	-	0,000
0,479	0,003	-	0,000
0,633	0,004	-	0,000

CO		CO₂	
Erro relativo (%)	Desvio	Erro relativo (%)	Desvio
-	0,000	0,140	0,001
-	0,000	0,486	0,002
-	0,001	0,586	0,003
15,504	0,002	1,200	0,005
2,655	0,001	1,125	0,004
2,888	0,003	2,058	0,006
3,101	0,004	4,000	0,010
1,988	0,003	3,491	0,008
3,587	0,007	4,491	0,010
2,573	0,005	0,773	0,002

7.3. Apêndice C

A seguir é apresentado em detalhe o desenvolvimento da fórmula de cálculo da dispersão metálica do níquel, essa dedução foi retirada do trabalho de PARADA, 2013..

$$D_{Ni} = \frac{\text{átomos superficiais}}{\text{átomos totais}} = \frac{As \text{ metálica} / \text{Area átomo}}{W_{Ni} \cdot N_A / MW_{Ni}}$$

$$\text{átomos superficiais} = \frac{As \text{ metálica}}{\text{Área átomo Ni metálico}} = \frac{As \text{ partículas} \cdot N_{part}}{A_{Ni}}$$

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

$$\text{átomos superficiais} = \frac{3 \cdot W_{Ni}}{A_{Ni} \cdot \rho_{Ni} \cdot r_p}$$

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

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

7.4. Apêndice D

Na Figura 7.1 está apresentada a conversão do LaNiO_3 para a reação de reforma a vapor do ácido acético com a relação massa de catalisador/ vazão total igual a empregada na reação de reforma oxidativa do ácido acético. Observa-se que um aumento na quantidade de massa não evitou que o catalisador sofre-se uma desativação após um determinado período reacional.

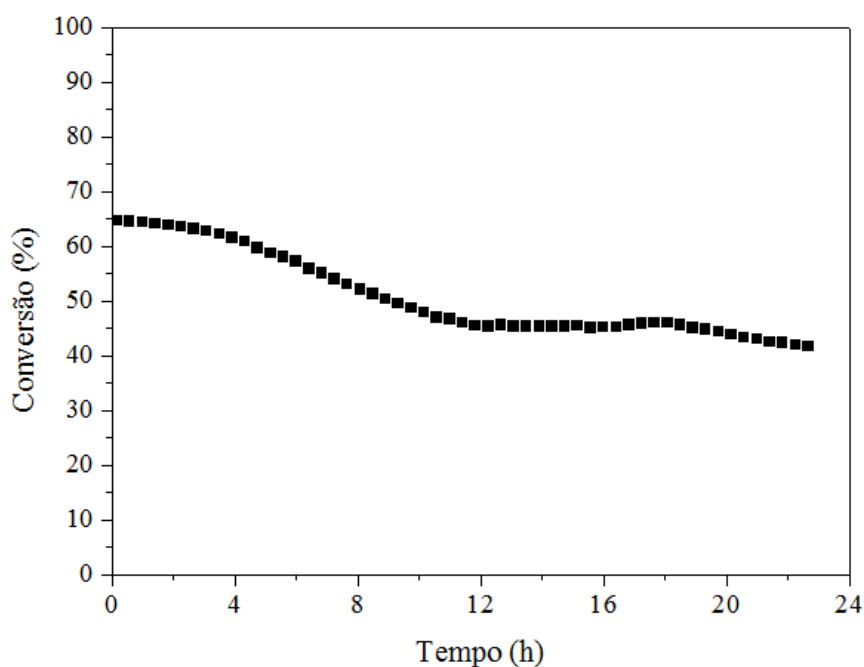


Figura 7.1-Conversão da reação de reforma a vapor do ácido acético para o LaNiO_3 . 20mg de catalisador diluído em 150mg de carvão de silício (SiC), fluxo total de 400 cm^3/min , $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético} = 3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=873\text{K}$.

Na Figura 7.2 são apresentados os valores de seletividade obtidos para o LaNiO_3 nas novas condições reacionais (massa maior). Observa-se que a presença de uma maior quantidade de massa amenizou a queda na seletividade de hidrogênio nas primeiras horas reacionais. Isso provavelmente aconteceu porque houve um favorecimento na formação de hidrogênio. O aumento da massa diminuiu a seletividade inicial para a acetona. Os outros compostos apresentaram perfis de seletividade muito parecidos.

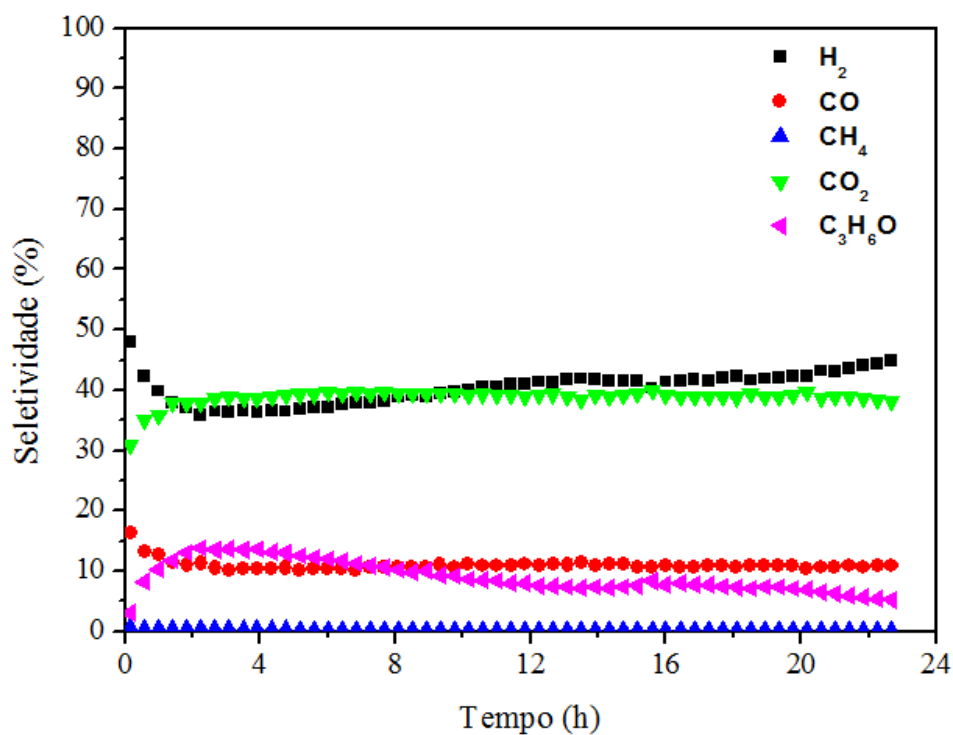


Figura 7.2-Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida da perovskita $LaNiO_3$. 20mg de catalisador diluído em 150mg de carvão de silício, fluxo total de $400\text{ cm}^3/\text{min}$, $H_2O/\text{ácido acético} = 3$, $H_2O/\text{ácido acético}/\text{Hélio} = 37\%/13\%/50\%$ e $T=873K$.