



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



WELLINGTON PHILLIP DE OLIVEIRA MAIA

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM LANTÂNIO,
NÍQUEL E/OU COBALTO PARA A REFORMA A VAPOR DA
GLICERINA**

Salvador

2015

WELLINGTON PHILLIP DE OLIVEIRA MAIA

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM LANTÂNIO,
NÍQUEL E/OU COBALTO PARA A REFORMA A VAPOR DA
GLICERINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria do Carmo Rangel

Salvador

2015

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Maia, Wellington Phillip de Oliveira

Obtenção de catalisadores baseados em lantânio, níquel e/ou cobalto para a reforma a vapor da glicerina. / Wellington Phillip de Oliveira Maia. – 2015.

117 f. il.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2015

1. Catalisadores. 2. Glicerina. 3. Catalisadores de Níquel. 4. Catalisadores de cobalto. 5. Lantânio. 6. Hidrogênio. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.47

TERMO DE APROVAÇÃO

WELLINGTON PHILIP DE OLIVEIRA MAIA

“OBTENÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM LANTÂNIO, NÍQUEL E/OU COBALTO PARA A REFORMA A VAPOR DA GLICERINA”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Rangel Santos Varela Maria do Carmo Rangel
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a Dr.^a Soraia Teixeira Brandão Soraia Teixeira Brandão
Doutorado em Engenharia Química, Università degli Studi di Milano / Politecnico di Milano
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a Dr.^a Patrícia Pommé Confessori Sartoratto Patrícia Pommé Confessori Sartoratto
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal de Goiás

Salvador, 30 de junho de 2015.

À

Letícia e Neto, meus pais amados, pela dedicação.

Daisy e Ana, minhas irmãs, pela cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

É um momento tão sonhado.

Ao meu Deus, sempre em primeiro plano, obrigado pelo olhar atento, pelo amor, pela compreensão, pelas mãos abertas nos momentos mais difíceis, por me lembrar pelos momentos mais difíceis. Obrigado pelo ensinamento o Seu amor é ver que todos e todas merecem o mesmo respeito.

Aos meus guias, que são as forças da natureza, obrigado pela força, pela orientação, por me ouvir, por me escolher como filho. Como diz Gerônimo e Vevé Calazans: “Uma dúzia de rosas, cheiro de alfazema, presente eu fui levar e nada pedi, entreguei ao mar (e nada pedi), me molhei no mar (e nada pedi)... Só agradei”. Laroîê! Ogunhê! Okê Arô! Ewê Ô! Atotô! Arroboi! Kao Kabiesilê! Eparrei Oyá! Ora Yê Yê Ô! Loci Loci! Ri Ró! Obá Xiré! Saluba! Eeró! Odoyá! Epa Babá! Obrigado por me ensinar a curar a maior chaga da sociedade: o preconceito.

À minha mãe Letícia e ao meu pai Neto pelo amor incondicional, pelo cuidado, pelo incentivo, pela dedicação, pelo pensamento positivo, pelas orações, pela compreensão... Por tudo que sou hoje.

À minhas irmãs que vão além dos laços sanguíneos: Daisy e Ana. Muito obrigado pela cumplicidade, pelo amor, pelo carinho. Por me permitir falar, por me deixar chorar, por me fazer sorrir, por me ensinar a ouvir. Por saber que eu tenho e sempre terei com quem contar nos momentos mais duros e com quem dividir os momentos mais alegres (como esse).

Aos meus parentes, em especial aos meus padrinhos que eu amo e ao meu tio-pai-irmão-amigo Hildebrando Maia e aos meus sobrinhos Laila Bianca, Ana Júlia e João Miguel.

Aos ausentes, muito obrigado e continuem olhando por mim.

A todos que me acompanharam nessa jornada. Em especial a Edson, Poli, Sarita, Si, Lilian Moreira, Jadson, Carina, Rique, Ramon, Danzi, Lidi, a todos os meus coleguinhas do GECCAT, a todos os meus amiguinhos do eterno D. Muito obrigado

pelas conversas, pelo carinho, pelos sorrisos e abraços. Pelo simples fato de estar ao meu lado.

Aos funcionários do Instituto de Química. Um muito obrigado especial ao Rogério pelas longas conversas e encorajamento e à dona Olga, pelo cafezinho e as bolachinhas antes das 07 da manhã e me tratar com tanto carinho.

Aos meus professores desde o início da minha vida como estudante.

À pró Carmo, em especial, pela orientação, paciência e confiança. Foram muitos anos. Agradeço-te por me ajudar a ser um cientista e me mostrar o quanto eu amo catálise.

Aos membros da banca por me auxiliar a ser um Mestre em Química, pela atenção e dedicação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pela infraestrutura.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela análise de FTIR.

À professora Heloysa, do LABCAT, pela análise térmica.

Ao professor Sérgio Oliva, do LAQUAM, pela análise de FRX.

Ao professor Javier Grau, do INCAPE, pela análise de desidrogenação do cicloexano.

À professora Elisabete Assaf, USP- São Carlos, pelo teste catalítico. Agradeço em especial à Vivian Thyssen pela prestação!

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

E aos que eu não citei, eu não esqueci, só deixei para agradecer pessoalmente!

“E tudo nascerá mais belo
O verde faz do azul com o amarelo
O elo com todas as cores
Pra enfeitar amores gris”

Djavan

RESUMO

Durante a produção de biodiesel, são obtidos cerca de 10% em peso de glicerol, exigindo novas aplicações para este produto, a fim de evitar o seu acúmulo. Um uso promissor do glicerol é como matéria-prima na manufatura de produtos de alto valor comercial, como o hidrogênio, através da reforma a vapor do glicerol. Com o objetivo de desenvolver catalisadores mais eficientes para essa reação foram estudados, neste trabalho, catalisadores de níquel e/ou cobalto suportados em óxido de lantânio. Foram utilizados dois métodos de preparação: (i) coimpregnação e (ii) impregnações sucessivas, para obter catalisadores com níquel (10,5; 7,5 e 4,5%) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5) suportado em óxido de lantânio. Foram, também, obtidos catalisadores monometálicos para efeitos de comparação. As amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, medidas de área superficial específica, redução à temperatura programada e avaliação dos sítios metálicos e ácidos por desidrogenação do ciclohexano (reação modelo). Os catalisadores foram avaliados na reforma a vapor do glicerol, conduzida a 1 atm e 600 ° C, com amostras previamente reduzidas, utilizando uma razão molar vapor/glicerol de 9, durante 5 h. Foram obtidos sólidos constituídos por óxidos mistos de níquel e lantânio (LaNiO_3), de lantânio e cobalto (LaCoO_3) e/ou óxido de lantânio (La_2O_3) e ou óxido de níquel (NiO) ou óxido de cobalto (Co_3O_4). De modo geral, o tamanho médio dos cristais, calculado pela equação de Scherrer, foi menor nos sólidos obtidos por impregnações sucessivas. Verificou-se que a adição de cobalto por coimpregnação no catalisador de níquel facilitou a redução de níquel. Além disso, a redução do níquel foi dificultada, quando o cobalto foi adicionado catalisador de níquel, por impregnações sucessivas. As áreas superficiais específicas dos catalisadores também foram alteradas pelo método de preparação dos catalisadores. Quando foi utilizado o método de impregnações sucessivas, foram obtidos sólidos com os valores mais elevados, em comparação com aqueles preparados por coimpregnação. Os catalisadores mostraram quantidades diferentes de átomos expostos na superfície, dependendo do método de incorporação de cobalto nos sólidos. O catalisador monometálico de níquel apresentou a maior quantidade de átomos metálicos expostos na superfície, seguida por aqueles preparados por coimpregnação e por impregnações sucessivas, sendo o catalisador monometálico de cobalto aquele que mostrou a menor quantidade. Em todos os catalisadores, não houve sítios ácidos suficientes para promover as reações de isomerização, indicando um baixo potencial de formação de coque. Foi observado que o efeito do método de preparação sobre a atividade dos catalisadores depende da composição dos sólidos. O método de impregnações sucessivas produziu o catalisador mais ativo quando se usou 10,5 e 7,5% de níquel, enquanto a coimpregnação conduziu ao catalisador mais ativo, quando se empregou 4,5% de níquel e 10,5% de cobalto. Os catalisadores preparados por impregnações sucessivas levaram a razões molares hidrogênio/monóxido de carbono (H_2/CO) mais elevadas do que aquelas obtidos por coimpregnação. O método de impregnações sucessivas também produziu os catalisadores mais ativos e seletivos a hidrogênio e, portanto, é o meio mais adequado para adicionar cobalto a catalisadores de níquel. Entre as amostras estudadas, o catalisador de níquel (4,5%) e cobalto (10,5%) suportado em óxido de lantânio, preparado por impregnações sucessivas, foi o mais ativo e seletivo a hidrogênio, sendo o mais promissor para a reforma a vapor de glicerol.

Palavras-chaves: glicerol; hidrogênio; reforma; níquel; cobalto; lantânio

ABSTRACT

During biodiesel production, about 10% by weight of glycerol are obtained, demanding for new applications for this product, in order to avoid its accumulation. A promising use of glycerol is as raw material for the manufacture of high value products, such as hydrogen, by the steam reforming of glycerol. Aiming to develop improved catalysts for this reaction, lanthana-supported nickel and/or cobalt catalysts were studied in this work. Two preparation methods were used: (i) coimpregnation and (ii) successive impregnations to obtain catalysts with nickel (10.5; 7.5 and 4.5%) and cobalt (4.5; 7.5 and 10.5) supported on lanthana. Monometallic catalysts were also prepared for comparison. Samples were characterized by X-ray fluorescence, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, specific surface area measurements, temperature programmed reduction and metallic and acidic sites evaluation by ciclohexane dehydrogenation (model reaction). The catalysts were evaluated in glycerol steam reforming, performed at 1 atm and 600 °C, on samples previously reduced, using a steam to glycerol molar ratio of 9, for 5 h. Solids made of mixed oxides of lanthanum and nickel (LaNiO_3), lanthanum and cobalt (LaCoO_3) and/or lanthanum oxide (La_2O_3) and/or nickel oxide (NiO) or cobalt oxide (Co_3O_4) were obtained. As a whole, the average size of the crystals, calculated by Scherrer equation, was lower for the solids obtained by successive impregnations. It was found that cobalt addition by coimpregnation to nickel catalyst facilitated nickel reduction. Moreover, the reduction of nickel was hampered when cobalt was added by successive impregnations to nickel catalyst. The specific surface areas the catalysts also changed with the preparation method of the catalysts. When the successive impregnation method was used, solids with higher values were obtained as compared to those prepared by coimpregnation. The catalysts have shown different amounts of atoms exposed on the surface, depending on the method of cobalt incorporation on solids. The monometallic nickel catalyst has the largest amount of metal atoms exposed on the surface, followed by those prepared by coimpregnation and by successive impregnations, the monometallic cobalt-based one showing the least amount. For all catalysts, there was not enough acidic sites to promote isomerization reactions indicating a low potential for coke formation. It was observed that the effect of the preparation method on the activity of the catalysts depends on the composition of the solids. Successive impregnations produced the most active catalyst with 10.5 and 7.5% of nickel, while coimpregnation led to the most active catalyst with 4.5% nickel and 10.5% of cobalt. The catalysts prepared by successive impregnations led to hydrogen to carbon monoxide molar ratios (H_2/CO) higher than those obtained by coimpregnation. The successive impregnations method also produced more active and selective catalysts to hydrogen and thus is the most suitable way for adding cobalt to nickel catalysts. Among the samples studied, lanthana-supported nickel (4.5%) and cobalt (10.5%) prepared by successive impregnations was the most active and selective to hydrogen catalyst, being the most promising for glycerol steam reforming.

Keywords: glycerol; hydrogen; reforming; nickel; cobalt; lanthanum

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema ilustrando as reações envolvidas na produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos ou gorduras. <i>Adaptado de Mota (2010).</i>	27
Figura 2.2. Evolução anual da produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2014).	28
Figura 2.3. Mercado global do glicerol. <i>Adaptado de Lin (2013)</i>	30
Figura 2.4. Estudo termodinâmico de conversão do glicerol a hidrogênio e possíveis reações colaterais. <i>Adaptado de Lin (2013).</i>	37
Figura 2.5. Quantidade de matéria de coque formado à pressão atmosférica (a) em função da razão de alimentação água:glicerol em diferentes temperaturas e (b) em função da temperatura em diferentes razões de alimentação água:glicerol. <i>Adaptado de Adhikari et al. (2007).</i>	40
Figura 2.6. Quantidade de matéria de hidrogênio produzido em função da temperatura (a) à pressão atmosférica em diferentes razões água:glicerol de alimentação e (b) com razão água:glicerol = 9:1 de alimentação em diferentes pressões. <i>Adaptado de Adhikari et al. (2007).</i>	41
Figura 3.1. Sistema experimental empregado na incorporação da fase ativa ao suporte. (a) ilustração do processo de impregnação da fase ativa no óxido de lantânio; (b) balão; (c) banho térmico; (d) condensador; (e) compartimento de resfriamento de água; (f) bomba.	56
Figura 4.1. Espectros de FTIR do precursor do suporte (Amostra PL) e do suporte (Amostra L).	69
Figura 4.2. Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3, PNC5 e PNC7: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.	71

- Figura 4.3. Espectros de FTIR dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 71
- Figura 4.4. Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3, PNC5 e PNC7: precursores dos catalisadores bimetálicos com 4,5; 7,5 e 10,5% de cobalto e 10,5; 7,5 e 4,5 % de níquel, respectivamente, suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15 %) suportado em óxido de lantânio. 73
- Figura 4.5. Espectros de FTIR dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 73
- Figura 4.6. Curva de termogravimetria (em preto) e de análise térmica diferencial (em vermelho) do precursor do suporte. Amostra PL: precursor do suporte (óxido de lantânio). 75
- Figura 4.7. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3, PNC5 e PNC7: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5%) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 77

Figura 4.8. Curvas de análise térmica diferencial dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio. Amostras PNC3, PNC5 e NC7: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

78

Figura 4.9. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra PN: precursor de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3 IS, PNC5 IS e PNC7 IS: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; e Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

79

Figura 4.10. Curvas de análise térmica diferencial dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3 IS, PNC5 IS e PNC7 IS: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

80

Figura 4.11. Difratoograma do suporte baseado em óxido de lantânio (Amostra L). La_2O_3 . ■ La_2O_3 ♦ $\text{La}(\text{OH})_3$.

81

Figura 4.12. Difratoograma dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. ■ LaNiO_3 ; ● LaCoO_3 ; ♦ La_2O_3 ; ▲ NiO ; ▼ Co_3O_4 .

84

Figura 4.13. Difratoograma dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra N: catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$; Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. ■ LaNiO_3 ; ● LaCoO_3 ; ♦ La_2O_3 ; ▲ NiO ; ▼ Co_3O_4 .

87

Figura 4.14. Perfis de redução dos catalisadores obtidos por coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de

90

lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Figura 4.15. Perfis de redução dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 92

Figura 4.16. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra N (níquel (15%) suportado em óxido de lantânio). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono. 102

Figura 4.17. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra C (cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono. 102

Figura 4.18. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC3 (catalisador bimetalico contendo 4,5% de cobalto e 10,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por coimpregnação). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono. 103

Figura 4.19. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC5 (catalisador bimetalico contendo 7,5% de cobalto e 7,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por coimpregnação). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono. 104

Figura 4.20. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC7 (catalisador bimetalico contendo 10,5% de cobalto e 4,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por coimpregnação). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono. 104

Figura 4.21. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC3 IS (catalisador bimetalico contendo 4,5% de cobalto e 10,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por impregnações sucessivas). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono. 105

Figura 4.22. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC5 IS (catalisador bimetálico contendo 7,5% de cobalto e 7,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por impregnações sucessivas). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono. 106

Figura 4.23. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC3 IS (catalisador bimetálico contendo 10,5% de cobalto e 4,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por impregnações sucessivas). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono. 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Temperatura e pressão de operação e valores de entalpia dos processos de pirólise, oxidação parcial e reforma autotérmica, em fase líquida e a vapor da glicerina para produção de hidrogênio.	36
Tabela 2.2. Exemplos de catalisadores estudados na reforma a vapor da glicerina.	53
Tabela 3.1. Materiais e reagentes utilizados neste trabalho e sua pureza e procedência.	54
Tabela 3.2. Composição nominal e nome dos catalisadores obtidos.	57
Tabela 3.3. Massa do suporte, volume e concentração das soluções utilizadas na síntese dos sólidos.	58
Tabela 4.1. Resultados de análise química elementar dos catalisadores obtidos. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.	68
Tabela 4.2. Temperatura (obtida por análise térmica diferencial) dos eventos térmicos e perda de massa (obtida por termogravimetria) dos precursores dos catalisadores preparados pelo método de coimpregnação. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3, PNC5 e PNC7: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostra PC: precursor do catalisador de	76

cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Tabela 4.3. Temperatura (obtida por análise térmica diferencial) dos eventos térmicos e perda de massa (obtida por termogravimetria) dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3 IS, PNC5 IS e PNC7 IS: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 80

Tabela 4.4. Distâncias interplanares (d) do suporte (Amostra L) calculadas pela Lei de Bragg. 82

Tabela 4.5. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação calculadas pela Lei de Bragg. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação.e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 85

Tabela 4.6. Diâmetro médios dos cristais, calculados a partir dos difratogramas de raios X e da Equação de Scherrer, d óxido misto de lantânio e níquel (LaNiO_3), de óxido misto de lantânio e cobalto (LaCoO_3) e de óxido de lantânio (La_2O_3) dos catalisadores obtidos por coimpregnação Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 86

Tabela 4.7. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas calculadas pela Lei de Bragg. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 88

- Tabela 4.8. Diâmetros médios dos cristais, calculados a partir da Equação de Scherrer, de óxido misto de lantânio e cobalto (LaCoO_3) nos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 89
- Tabela 4.9. Temperatura dos eventos de redução dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação e valores do consumo total de hidrogênio. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 91
- Tabela 4.10. Temperatura dos eventos de redução dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas e valores do consumo total de hidrogênio. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 92
- Tabela 4.11. Valores de área superficial específica dos catalisadores obtidos por coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 94
- Tabela 4.12. Valores de área superficial específica dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 94
- Tabela 4.13. Conversão do cicloexano a benzeno e a metilciclopentano (%) sobre os catalisadores monometálicos e bimetálicos obtidos por coimpregnação ou impregnações sucessivas. Amostra N: níquel suportado em óxido de lantânio; Amostras NC5 e NC5 IS: catalisadores contendo 7,5% de cobalto e 7,5% de níquel suportados em óxido de lantânio, 95

obtido por coimpregnação (C) impregnações sucessivas (IS) e Amostra C: cobalto suportado em óxido de lantânio.

Tabela 4.14. Efluente líquido coletado e conversão do glicerol conduzida pelos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação na reação de reforma a vapor da glicerina por 5 h a 600 °C numa razão de alimentação água:glicerol de 9:1. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 96

Tabela 4.15. Efluente líquido coletado e conversão do glicerol conduzida pelos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas na reação de reforma a vapor da glicerina por 5 h a 600 °C numa razão de alimentação água:glicerol de 9:1. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 97

Tabela 4.16. Seletividade média a produtos gasosos (mol produto/mol glicerol convertido), razão H_2/CO (mol/mol) e carbono (mmol/h) dos catalisadores obtidos por coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 98

Tabela 4.17. Seletividade média a produtos gasosos (mol produto/mol glicerol convertido), razão H_2/CO (mol/mol) e carbono (mmol/h) dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. 100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

	Tal que
<	Menor que
≤	Menor ou igual a
A	Ordem de reação do glicerol
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B	Ordem de reação da água
B	Largura do pico à meia altura
BET	Método desenvolvido por Brunauer, Emmett, Teller
C	Catalisador de cobalto
C ₃ H ₈ O ₃	Glicerol (1,2,3-propanotriol)
C ₆ H ₁₂	Cicloexano
C ₆ H ₆	Benzeno
D	Distância interplanar da estrutura cristalina
INCAPE	<i>Instituto de Investigaciones em Catálisis y Petroquímica</i>
IS	Impregnações Sucessivas
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	<i>Joint Commitee on Powder Diffraction Standards</i>
K	Força da ligação
K	Constante relacionada à forma do cristal
K _G	Constante de equilíbrio de adsorção do glicerol
Kt	Quilotonelada
K _w	Constante de equilíbrio de adsorção da água
L	Suporte
mol _i	Mol do produto i
Mt	Megatonelada
N	Catalisador de níquel
N	Ordem de difração
N*	Conjunto dos números naturais não-nulos
NC3	Catalisador contando 10,5% de níquel e 4,5% de cobalto obtido por

	coimpregnação
NC3 IS	Catalisador contendo 10,5% de níquel e 4,5% de cobalto obtido por impregnações sucessivas
NC5	Catalisador contendo 7,5% de níquel e 7,5% de cobalto obtido por coimpregnação
NC5 IS	Catalisador contendo 7,5% de níquel e 7,5% de cobalto obtido por impregnações sucessivas
NC7	Catalisador contendo 4,5% de níquel e 10,5% de cobalto obtido por coimpregnação
NC7 IS	Catalisador contendo 4,5% de níquel e 10,5% de cobalto obtido por impregnações sucessivas
n_{residual}	Quantidade de matéria total alimentado de glicerol
n_{total}	Quantidade de matéria não-reagido de glicerol
PC	Precursor do catalisador de cobalto
P_G	Pressão parcial do glicerol
PL	Precursor do suporte
PN	Precursor do catalisador de níquel
PNC3	Precursor do catalisador contendo 10,5% de níquel e 4,5% de cobalto obtido por coimpregnação
PNC3 IS	Precursor do catalisador contendo 10,5% de níquel e 4,5% de cobalto obtido por impregnações sucessivas
PNC5	Precursor do catalisador contendo 7,5% de níquel e 7,5% de cobalto obtido por coimpregnação
PNC5 IS	Precursor do catalisador contendo 7,5% de níquel e 7,5% de cobalto obtido por impregnações sucessivas
PNC7	Precursor do catalisador contendo 4,5% de níquel e 10,5% de cobalto obtido por coimpregnação
PNC7 IS	Precursor do catalisador contendo 4,5% de níquel e 10,5% de cobalto obtido por impregnações sucessivas
P_w	Pressão parcial da água
R	Constante universal dos gases ideais
R^+	Conjunto dos números reais não negativos
S_g	Área superficial específica

S_i	Seletividade ao produto i
X_1	Sítios básicos
X_2	Sítios ácidos
X_{glicerol}	Conversão do glicerol
Y_i	Rendimento ao produto i
ΔG_R	Variação da energia livre de Gibbs de reação
ϵ	Pertence a
λ	Comprimento de onda
μ	Massa reduzida
ν	Frequência vibracional
θ	Ângulo de incidência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	24
1.1	INTRODUÇÃO	24
1.2	OBJETIVOS	26
1.2.1	Objetivo Geral	26
1.2.2	Objetivos Específicos	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	PRODUÇÃO DO BIODIESEL	27
2.2	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA GLICERINA	30
2.3	PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO GLICEROL	32
2.4	REFORMA A VAPOR DA GLICERINA	39
2.4.1	Análise Termodinâmica da Reforma a Vapor da Glicerina	39
2.4.2	Análise Cinética da Reforma a Vapor da Glicerina	43
2.4.3	Catalisadores Utilizados na Reforma a Vapor da Glicerina	47
3	PARTE EXPERIMENTAL	56
3.1	PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS	56
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	56
3.2.1	Preparação do Suporte	57
3.2.2	Incorporação da(s) Fase(s) Ativa(s)	58
3.2.2.1	Método de Coimpregnação	59
3.2.2.2	Método de Impregnações Sucessivas	60
3.3	Caracterização dos Catalisadores	60
3.3.1	Análise Química Elementar	60
3.3.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	61

3.3.3	Análise Térmica	62
3.3.4	Difração de Raios X	63
3.3.5	Redução à Temperatura Programada	64
3.3.6	Medida da Área Superficial Específica	65
3.3.7	Avaliação dos Sítios Metálicos e Ácidos Através da Desidrogenação do Cicloexano	66
3.3.8	Determinação do Teor de Carbono Depositado	67
3.4	Avaliação dos Catalisadores na Reação de Reforma a Vapor da Glicerina	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1	ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR	70
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	71
4.3	ANÁLISE TÉRMICA	76
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	87
4.5	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA	97
4.6	MEDIDA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	100
4.7	AVALIAÇÃO DOS SÍTIOS METÁLICOS E ÁCIDOS ATRAVÉS DA DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO	102
4.8	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DA GLICERINA	103
5	CONCLUSÕES	115
6	PERSPECTIVAS	117
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Embora o petróleo, o gás natural e o carvão constituam mais de 80% das fontes de energia, há a necessidade cada vez maior pela busca por novas alternativas de combustíveis (MOTA, 2010). Isto se deve, principalmente, às exigências, cada vez mais rigorosas, dos órgãos governamentais em relação ao uso de combustíveis fósseis, cuja combustão gera gases responsáveis pela poluição atmosférica e pelo aquecimento global. Além disso, existem previsões de esgotamento das reservas de petróleo, nas próximas décadas, levando a um aumento de preço devido à sua escassez no mercado mundial (BARBOSA, 2009).

Dessa forma, muitos combustíveis alternativos têm sido propostos como substitutos da gasolina e do diesel (BEATRIZ, 2011). Entre eles, os biocombustíveis, especialmente o biodiesel, destacam-se como os mais promissores, por serem renováveis, de fácil obtenção e poderem ser usados nas mais variadas aplicações. Sendo um país essencialmente agrícola, o Brasil se destaca como um grande produtor potencial desse biocombustível. Entretanto, há um entrave econômico, na cadeia produtiva do biodiesel, que deve ser superado: a sua principal rota de obtenção, a reação de transesterificação, produz 10 m³ de glicerina por cada 90 m³ de biodiesel gerado. Isto indica que, com o crescimento da demanda de biodiesel no mercado internacional, um grande volume de glicerina excedente estará disponível no mercado, acarretando uma queda dos preços deste produto e afetando setores relacionados à sua venda. Por esses motivos, é importante procurar novas aplicações para a glicerina.

Uma vasta quantidade de produtos de alto valor agregado pode ser obtida a partir de glicerol. Entre eles, destaca-se o hidrogênio, que pode ser produzido através da reforma a vapor da glicerina. Há uma grande expectativa com relação a esse combustível, que oferece uma inesgotável fonte de energia, garantindo a segurança energética sem a produção de gases causadores do efeito estufa.

Por essa razão, grandes investimentos têm sido realizados principalmente por países desenvolvidos como os Estados Unidos da América e países da União Europeia, na pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias que permitam aproveitar este combustível (LIN, 2013). Uma das aplicações mais promissoras do hidrogênio é o seu uso em células a combustível, para a geração de energia em fontes móveis e estacionárias.

Atualmente, mais de 75% da produção de hidrogênio que abastece o mercado global provém do gás natural e da nafta de petróleo. Devido às restrições ambientais, bem como a uma expectativa de escassez dessas fontes, o sucesso do uso do hidrogênio no futuro, como matriz energética, depende também de fontes de energia renováveis. Dessa forma, outras fontes de obtenção de hidrogênio, tais como a reforma a vapor do etanol e do metano têm sido consideradas (ARMAROLI, 2011). Apesar do crescente investimento científico e tecnológico, a reforma a vapor da glicerina ainda foi pouco pesquisada, quando comparada à reforma a vapor do etanol. Além disso, o etanol já possui uma malha energética desenvolvida e consolidada, de modo que o seu uso na obtenção de hidrogênio prejudicaria a economia mundial. Dessa forma, a glicerina seria mais promissora para a obtenção de hidrogênio, pois existe a necessidade de se valorizar a glicerina excedente, obtida no processo de obtenção do biodiesel (ADHIKARI, 2008).

Diversos catalisadores foram propostos para a reforma a vapor da glicerina, destacando-se aqueles baseados nos metais do grupo VIII da Tabela Periódica (LIN, 2013). Entre eles, os catalisadores de níquel apresentam a vantagem do baixo custo em relação aos metais nobres, tais como o rutênio e o ródio, porém desativa rapidamente devido à formação de coque. De modo a superar essa dificuldade, várias alternativas foram propostas para melhorar a seletividade desses catalisadores, tais como a utilização de um segundo metal, gerando os catalisadores bimetalicos que, em geral, são mais seletivos ao hidrogênio, devido à diminuição da formação de metano, à sua resistência à oxidação e à sua resistência à formação de coque (TAKANABE *et. al.*, 2005).

Devido às suas propriedades oxidativas, a adição do cobalto a um catalisador de níquel seria promissora, uma vez que ele promoveria uma oxidação mais completa do carbono acumulado na superfície. Dessa forma, um catalisador bimetalico baseado em cobalto e níquel manteria a alta atividade do níquel na reação de reforma a vapor da glicerina. Entretanto, essa ação depende amplamente

do método de preparação do sólido, gerando a necessidade de estudar o método de incorporação do cobalto aos catalisadores baseados em níquel.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver catalisadores baseados em níquel e/ou cobalto suportados em óxido de lantânio para a reforma a vapor da glicerina, que sejam mais ativos e seletivos a hidrogênio e mais estáveis que aqueles descritos na literatura.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.2.1 Estudar o efeito da adição de cobalto aos catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio com 15% de carga metálica $(100-x)\text{Ni}(x)\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 30; 50; 70$ e 100) sobre as propriedades texturais, estruturais e catalíticas dos sólidos.

1.2.2.2 Comparar o método de incorporação do cobalto aos catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio com 15% de carga metálica $(100-x)\text{Ni}(x)\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 30; 50; 70$ e 100), destinados à reforma a vapor da glicerina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Desde o início do século XX, a sociedade desfruta de uma vida confortável proporcionada pelo petróleo, uma fonte não renovável, que permite a obtenção de combustíveis e de polímeros de uso cotidiano, substituindo outras matérias-primas, como a madeira, os metais e, até mesmo, o concreto. Todavia, essa alta demanda ocasiona prejuízos ao planeta, como as mudanças climáticas que estão associadas às emissões de poluentes atmosféricos, devido à combustão de derivados de petróleo. Atrelado ao possível esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, há um desenvolvimento socioeconômico mais intenso, sobretudo nos países em desenvolvimento associado à utilização de insumos renováveis que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como petróleo, carvão e gás natural, auxiliando, dessa maneira, na capacidade do planeta de absorver os gases oriundos de sua combustão (MOTA, 2009).

Devido a essas perspectivas, há um impulso para o desenvolvimento de outras fontes de abastecimento energético, destacando-se o biodiesel, por ser um combustível de fonte renovável e economicamente viável. Este produto é derivado de óleos vegetais e pode ser utilizado em motores do ciclo diesel em quaisquer concentrações, sem a necessidade de adaptações dos motores, visto que o biodiesel é semelhante ao óleo diesel mineral. Além disso, ele é um combustível ecológico por ser biodegradável, não tóxico e virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos. Dessa forma, o biodiesel é uma fonte de energia limpa, não poluente e o seu uso em um motor diesel convencional reduz substancialmente as emissões de partículas, de hidrocarbonetos não queimados e de outros poluentes, tais como enxofre, óxidos de carbono e chumbo, dentre outros (BARBOSA, 2008; DEMIRBAS *et al.*, 2009).

A principal rota de obtenção do biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais, ou gordura animal (como o sebo bovino), por rota etílica, utilizando catalisadores básicos, mas também utilizando catalisadores ácidos e enzimáticos, como mostrado no esquema da Figura 2.1 (BEATRIZ, 2011). O Brasil se destaca,

entre os produtores do biodiesel, possuindo dezenas de espécies vegetais que podem ser utilizadas nesse processo, tais como a mamona, o dendê (palma), o girassol, o babaçu, o amendoim, o pinhão manso e a soja, dentre outras, além do sebo bovino.

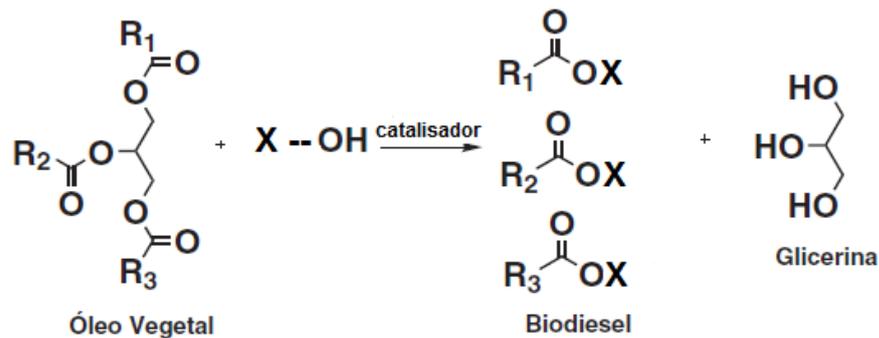


Figura 2.1. Esquema ilustrando as reações envolvidas na produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos ou gorduras. *Adaptado de Mota (2010).*

Visando a incentivar a produção do biodiesel, em 2005, o Brasil instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, por meio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2014), em cumprimento à Lei 11 097/2005, recomendando que este biocombustível fosse inserido na matriz energética brasileira, através da sua adição ao óleo diesel mineral. Apenas em 2008, a adição de biodiesel ao óleo diesel passou a ser obrigatória: entre janeiro e junho de 2008, exigiu-se a adição de 2% do biodiesel ao óleo diesel (Mistura B2); entre julho de 2008 e junho de 2009 essa exigência aumentou esse teor para 3% (B3); entre julho e dezembro de 2009, o aumento foi de 4% (B4) e entre janeiro de 2010 e junho de 2014 o aumento foi de 5% (B5). Entre julho e outubro de 2014, exigiu-se a adição de 6% de biodiesel ao óleo diesel (B6) e a partir de novembro de 2014, até o presente momento, ela aumentou para 7% (B7), em volume, conforme Lei 13 033/2014.

A produção de biodiesel no País, no ano da homologação da Lei 11 097, somava apenas 736 m³. Para permitir o cumprimento da legislação, a demanda desse biocombustível acarretou uma ampliação significativa da produção, como observado na Figura 2.2. Em 2014, foi produzido um volume de 3.072.886 m³, que representou um aumento de aproximadamente 420 mil % em relação a 2005, em

todo território nacional. Essa conjuntura deixou o Brasil na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta, mas reforçou a necessidade de se encontrar aplicações comerciais para os coprodutos do biodiesel.

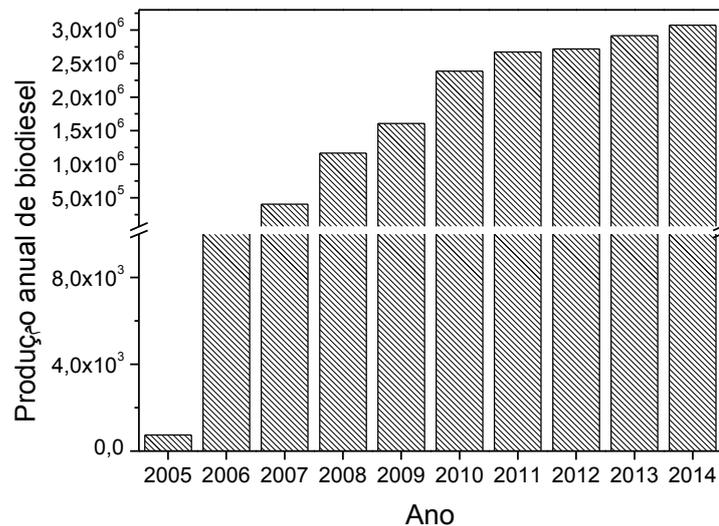


Figura 2.2. Evolução anual da produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2014).

A elevada produção de biodiesel no Brasil, com o objetivo de atender a Legislação vigente, agravou o maior problema do processo de transesterificação que se refere a aspectos econômicos, devido à produção acentuada de glicerol de baixa qualidade; para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina (Iriundo et al., 2009). Dessa forma, as projeções mostraram que, no Brasil, haveria uma produção de 340 mil m³ de glicerina no decorrer de 2014 e um montante de 7 mil m³ com a introdução do B7, de acordo com os dados atuais da ANP. Esse fato tornou-se um dos mais importantes fatores, que impactaram negativamente no custo total de fabricação desse biocombustível. Atrelado a isso, o aumento da quantidade da glicerina produzida, relacionado com o rápido crescimento da indústria do biodiesel, diminuiu o seu preço de mercado e, em muitas instalações de produção de biodiesel, considera-se este coproduto como resíduo.

2.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA GLICERINA

O glicerol é um tri-álcool com três átomos de carbono identificado como 1,2,3-propanotriol (IUPAC). É um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso.

O termo “glicerol” aplica-se somente ao componente químico puro (1,2,3-propanotriol), enquanto o termo “glicerina” aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol (MOTA, 2009). Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem no conteúdo de glicerol e em outras características, tais como a cor, o odor e as impurezas. O termo “glicerina loira” é normalmente utilizado para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, em que a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para a neutralização do catalisador e para a remoção de ácidos graxos, eventualmente formados no processo. Em geral, essa glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos.

O glicerol é um produto químico versátil com inúmeras aplicações industriais, principalmente no ramo alimentício, de cosméticos, de produtos farmacêuticos e na produção de plásticos e resinas, como mostra a Figura 2.3, que ilustra o mercado mundial de glicerol. Entretanto, por causa do recente crescimento da produção de biodiesel, a quantidade de glicerol produzido a partir da transesterificação será drasticamente aumentada. Estima-se uma produção de aproximadamente 3 Mt de glicerol bruto no ano de 2020, enquanto a quantidade de glicerol utilizado anualmente em aplicações comerciais é inferior a 500 kt. Este excedente criou uma crise de excesso de oferta em todo o mundo. Neste contexto, a Dow Química, a única fabricante de glicerol sintético, fechou sua fábrica com capacidade de produção de 70 kt, pois o mercado apresenta uma demanda de glicerol muito abaixo da oferta. Essa situação é indesejável, visto que a acumulação de glicerol bruto não só dificulta o desenvolvimento da indústria de biodiesel, mas também cria problemas econômicos e ambientais (LIN, 2013).

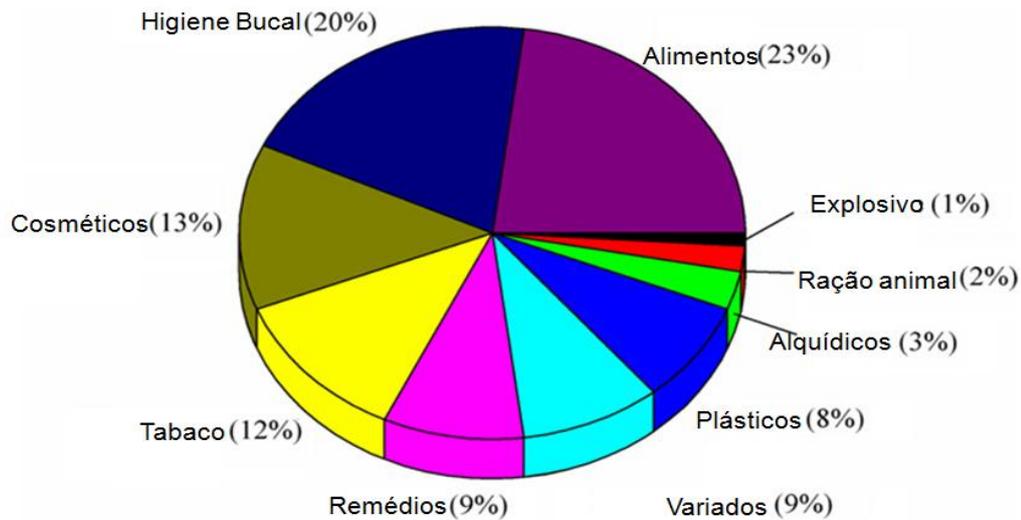


Figura 2.3. Mercado global do glicerol. *Adaptado de Lin (2013)*

Atualmente, o mercado da glicerina é instável e o seu preço variou negativamente nos últimos anos. Nos Estados Unidos da América, por exemplo, no início de 2011, o preço da glicerina chegou a US\$ 858/t, que corresponde quase ao dobro do preço nos meados de 2012 (LIN, 2013). Esse preço flutuante e o aumento da produção indicam que a utilização da glicerina como um produto de uso final não é mais viável quando comparada a um cenário de oferta e demanda equilibrada. Dessa forma, o processamento da glicerina, para obter produtos químicos de maior valor agregado, é uma forma de aliviar o excesso de oferta de glicerina. Portanto, a glicerina pode ser considerada um “bloco de construção” no processamento de produtos químicos diversos, tais como ácidos glicérico, propilenoglicol, 1,3-propanodiol, poliésteres ramificados e polióis, sendo a oxidação seletiva, a hidrogenólise e a desidratação as principais rotas para a valorização da glicerina (MOTA, 2009). A produção de hidrogênio é outro campo promissor de utilização da glicerina, pois o hidrogênio é amplamente utilizado na alimentação de células a combustível, como insumo das indústrias químicas e em outras aplicações. Visto que os combustíveis fósseis continuam sendo a fonte principal de hidrogênio, a partir da reforma catalítica do gás natural e nafta, converter glicerol para hidrogênio é considerado uma alternativa renovável.

Neste contexto, a reforma da glicerina na produção de hidrogênio constitui uma alternativa promissora, apresentando as seguintes vantagens: a matéria-prima é uma fonte de energia renovável; há uma redução do custo do armazenamento de

glicerol, formado na produção do biodiesel e a reforma a vapor de hidrocarbonetos é um processo de tecnologia conhecida, consolidada e eficiente (LIN, 2013).

2.3 PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO GLICEROL

O gás hidrogênio se apresenta como uma fonte alternativa de energia limpa que não causa danos ambientais e atenua a dependência mundial dos combustíveis fósseis. O destaque do hidrogênio, nesse contexto, se deve, à sua capacidade de armazenar a maior quantidade de energia por unidade de massa (120 kJ g^{-1}), impulsionando pesquisas no seu uso na geração de energia em células a combustível, formando água como único produto (HARYANTO, 2005). Desse modo, o uso difundido do hidrogênio como fonte energética poderá minimizar as mudanças climáticas e contribuir para a melhoria da qualidade do ar.

O hidrogênio, provavelmente, dominará o setor de transportes nos próximos anos. Há uma projeção para 2050, em escala global, que indica o crescimento do seu uso em relação aos demais combustíveis alternativos (DERMIBAS, 2008). Embora o processo de produção de hidrogênio seja de mais alto custo e haja uma dificuldade de seu manuseio e estocagem, o desenvolvimento de novas tecnologias, como a reforma catalítica *in situ*, deve torná-lo um combustível tão competitivo e efetivo quanto o biodiesel.

Os processos de reforma são, atualmente, os mais eficientes para a geração de hidrogênio. A obtenção de hidrogênio, a partir da reforma do gás natural, representa cerca de 48% da produção mundial, seguido da nafta (30%) e do carvão (18%), sendo apenas 4% obtido a partir da eletrólise da água (ARMAROLI, 2011). Esse fato é consequência da abundância do gás natural, tornando-o a matéria-prima principal. Entretanto, esse processo apresenta duas principais desvantagens: a produção de hidrogênio depende dos combustíveis fósseis e se requer uma grande quantidade de energia. O vapor superaquecido (em excesso) em altas temperaturas, empregado nos processos de reforma, tem um custo elevado e a reação de deslocamento, usada para purificar a corrente rica em hidrogênio, produz concentrações significativas de dióxido de carbono no produto gasoso, o que

contribui para o efeito estufa. Esses fatores tornam necessária a busca por novos processos e novas fontes de hidrogênio.

A reforma a vapor do etanol também tem sido extensamente estudada e, diferente da reforma do metano, apresenta uma grande vantagem por ser um processo que envolve um recurso renovável (ADHIKARI, 2008). Porém, o etanol é bastante usado atualmente como substituto ou aditivo da gasolina, pois sua mistura aumenta a octanagem do combustível, além de reduzir a concentração de monóxido de carbono e dos óxidos de nitrogênio, nos gases de exaustão, que são muito nocivos à saúde e ao meio ambiente.

Nesse contexto, os processos de obtenção de hidrogênio a partir da glicerina se apresentam como uma alternativa promissora, visto que esse insumo é um coproduto da produção de biodiesel, obtido a partir de fontes renováveis. Além disso, a glicerina não é tóxica e, devido à alta demanda da produção de biodiesel no mercado mundial, o montante gerado nos últimos anos é muito elevado, o que provocou uma diminuição do seu preço no mercado mundial. Portanto, buscar um processo de obtenção de hidrogênio a partir da glicerina torna-se atrativo do ponto de vista ambiental e econômico.

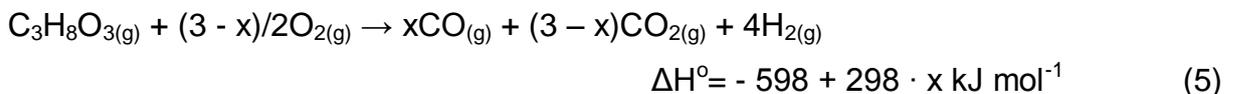
Os principais processos de obtenção de hidrogênio a partir da glicerina, descritos na literatura, são: pirólise, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma a vapor e reforma em fase líquida.

A reação de pirólise é um processo de craqueamento térmico em um ambiente livre de oxigênio conduzido normalmente em temperaturas superiores a 650 °C. A pirólise do glicerol (Equação 1), é uma reação altamente endotérmica, exigindo fornecimento de calor no processo, que leva à formação de produtos secundários através das reações de desidratação (Equação 2) e de desidrogenação (Equação 3) (RENNARD *et al.*, 2009). O rendimento e a composição dos produtos da pirólise dependem da taxa de aquecimento das partículas, do tempo de residência do gás, da temperatura e da pressão do reator (DUFOR *et al.*, 2009).



A desidratação produz hidroxiacetona e 3-hidroxiopropanal como mostrado na Equação 2, enquanto a desidrogenação gera gliceraldeídos e dihidroxiacetona como explicitado na Equação 3. Estas espécies podem ser tratadas gerando vários compostos intermediários, tais como o acetaldeído, que se decompõem em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, sob temperaturas elevadas (WANG, 2010).

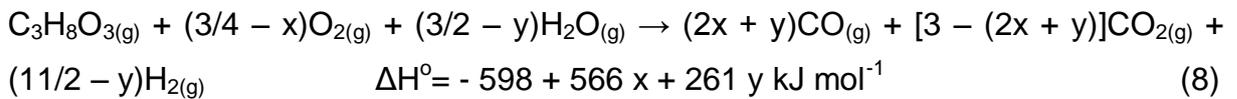
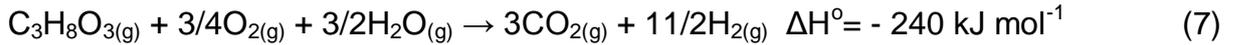
Outro processo comum é a oxidação parcial que converte o glicerol em presença de oxigênio em quantidades não estequiométricas, como mostrada na Equação 4. Esse processo é comumente conduzido entre 800 a 1000 °C. Nesse caso, variando a alimentação de oxigênio no sistema, pode-se produzir gás de síntese com composições pré-determinadas, como mostra a Equação 5, em que $\{x \in \mathbb{R}^+ \mid 0 < x < 3\}$ (KATRYNIOK, 2011).



Visto que a oxidação parcial é exotérmica, o emprego de temperaturas e taxas de alimentação de oxigênio elevadas provoca a ocorrência de diversas reações secundárias, tal como a combustão do glicerol, apresentada na Equação 6.



Com o objetivo de aumentar a produção de hidrogênio, o processo de oxidação parcial pode ser alimentado com água, de acordo com a Equação 7, em condições semelhantes à oxidação parcial. Neste caso, o processo é chamado de reforma autotérmica, sendo conduzido entre 600 e 1200 °C. Da mesma forma que a oxidação parcial, a reforma autotérmica pode ser operada com diferentes composições de alimentação, obtendo-se gás de síntese com diferentes composições através da redução das quantidades de oxigênio e água (Equação 8) (RENNARD *et al.*, 2010).

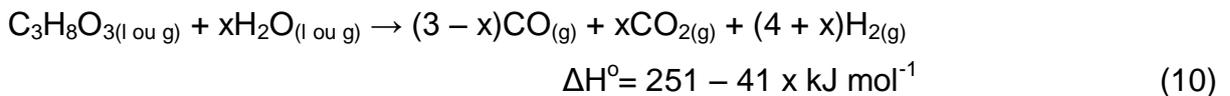


No processo de reforma autotérmica, o calor da reação deve ser maior do que zero para manter uma operação autossustentável. De acordo com a Equação 8, a fim de que se obter o máximo rendimento de gás de síntese, o valor teórico do termo x deve ser aproximadamente $3/5$ e do termo y deve ser aproximadamente $5/7$.

A reforma a vapor é o método mais comum de converter a glicerina em hidrogênio, pois é o processo que apresenta relação glicerol alimentado por hidrogênio produzido mais elevada. (SILVA, 2015). É um processo endotérmico, oriundo da combinação das reações de pirólise da glicerina (Equação 1) e da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (*water gas shift reaction*, WGSR), descrita na Equação 9.



A reação global empírica da reforma da glicerina está descrita na Equação 10, em que $\{x \in \mathbb{R}^+ \mid 0 \leq x \leq 3\}$, indicando a intensidade com que a reação de deslocamento está envolvida no processo.



Com base na estequiometria da reação, o processo é deslocado na direção da reação de pirólise do glicerol, se x for igual a 0. Por outro lado, a reforma da glicerina predomina se x for igual a 3 e o gás de síntese pode ser produzido entre os valores de x no intervalo mencionado (LIN, 2013).

A reação de reforma a vapor da glicerina geralmente ocorre sob pressão ambiente e acima de $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Dessa forma, o processo exige o fornecimento de calor para vaporizar os reagentes, demandando um alto consumo energético, pois o glicerol possui um ponto de ebulição mais elevado ($290 \text{ }^\circ\text{C}$), do que a maioria dos hidrocarbonetos utilizados na reação de reforma. Isto ocorre porque o glicerol

apresenta muitos sítios propícios a fortes interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, acarretando uma elevada temperatura de ebulição. Além disso, o glicerol sofre decomposição térmica a temperaturas próximas de seu ponto de ebulição (Mota, 2010).

Desse modo, a vaporização do glicerol não só exige considerável consumo energético, mas também degrada a matéria-prima. Para contornar essa dificuldade, Dumesic e colaboradores (2002) desenvolveram o processo de reforma em fase líquida da glicerina, que transforma o glicerol ainda em fase aquosa sem necessidade de pré-vaporização. Este processo, geralmente, é conduzido sob alta pressão (entre 16 e 40 atm) e sob temperatura moderada (entre 200 e 250 °C), levando a uma baixa desativação do catalisador, o que admite que a reação de reforma seja acoplada com a reação de deslocamento (Equação 9).

Entretanto, foi observado (ADHIKARI *et al.*, 2007) que, embora o catalisador tenha apresentado estabilidade por um longo período, na reforma em fase líquida da glicerina, os altos valores de pressão e as baixas taxas apresentadas pela reação têm impedido seu uso como um processo de produção de hidrogênio. Por outro lado, o processo de reforma a vapor pode ser realizado à pressão atmosférica, com alta eficiência energética e com maior rentabilidade, como mostra a Tabela 2.1, que resume os processos de obtenção de hidrogênio a partir do glicerol. Pode-se observar que as faixas de temperaturas de operação são bem distintas nos diferentes processos de produção de hidrogênio a partir da glicerina: as reações de oxidação parcial e de reforma autotérmica exigem temperaturas mais elevadas, sendo esses processos os únicos exotérmicos, entre esses processos. Os processos de pirólise, reforma em fase líquida e reforma a vapor são endotérmicos e, assim, podem ser conduzidos em temperaturas mais baixas. Todos os processos, exceto a reação de reforma em fase líquida, são operados à pressão atmosférica.

A Figura 2.4 mostra a relação $\Delta G_R/RT$ em função da temperatura das reações que ocorrem durante o processo de produção de hidrogênio, a partir do glicerol. Pode-se observar que há curvas com tendências ascendentes e descendentes, indicando a ocorrência de reações exotérmicas ou endotérmicas, respectivamente. Nos cálculos referentes à reforma autotérmica (Equação 8), utilizou-se o termo x igual a $3/5$ e o termo y igual a $5/7$, com o objetivo de ilustrar os rendimentos mais elevados de hidrogênio possível.

Tabela 2.1. Temperatura e pressão de operação e valores de entalpia dos processos de pirólise, oxidação parcial e reforma autotérmica, em fase líquida e a vapor da glicerina para produção de hidrogênio.

PROCESSO	T (°C)	P (atm)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	Referência
Pirólise	> 650	1	251	RENNARD <i>et al.</i> , 2010
Oxidação Parcial	800 – 1000	1	- 598	KATRYNIOK <i>et al.</i> , 2011
Reforma Autotérmica	600 – 1200	1	- 240	RENNARD <i>et al.</i> , 2010
Reforma em Fase Líquida	200 – 250	16-40	128	SILVA <i>et al.</i> , 2015
Reforma a Vapor	> 500	1	128	DUMESIC <i>et al.</i> , 2002

Como pode ser observado na Figura 2.4, todas as vias de produção de hidrogênio são termodinamicamente favoráveis, se conduzidas em temperaturas entre 300 e 1000 K, exceto a reação de pirólise do glicerol, que é espontânea apenas quando a temperatura é superior a 350 K. A energia livre de Gibbs da reação de pirólise do glicerol e de reforma (a vapor ou em fase líquida) diminui à medida que há um aumento da temperatura de operação, indicando que essas reações tornam-se cada vez mais favorável em temperaturas elevadas. Uma análise detalhada da curva $\Delta G_R/RT$ da reforma do glicerol mostra uma tendência de estabilidade do valor da energia livre de Gibbs em torno de 900 K, indicando que, em altas temperaturas, o equilíbrio dessa reação é menos sensível à variação da temperatura.

Por outro lado, com o aumento da temperatura, os processos de oxidação parcial e reforma autotérmica apresentam um aumento do valor da energia livre de Gibbs, indicando que essas reações são desfavorecidas termodinamicamente à medida que a temperatura é aumentada, embora os processos ainda sejam termodinamicamente favoráveis.

A reforma a vapor apresenta uma série de vantagens sobre os outros métodos de produção de hidrogênio a partir da glicerina. Esse processo apresenta uma relação hidrogênio produzido por glicerol alimentado mais elevada, aumentando a rentabilidade de processo e a temperatura e pressão utilizadas no processo conduzem a uma alta eficiência energética. Além disso, os catalisadores estudados apresentam estabilidade por um longo período, permitindo que esse processo seja comercialmente viável na produção de hidrogênio (HIRAI, 2005).

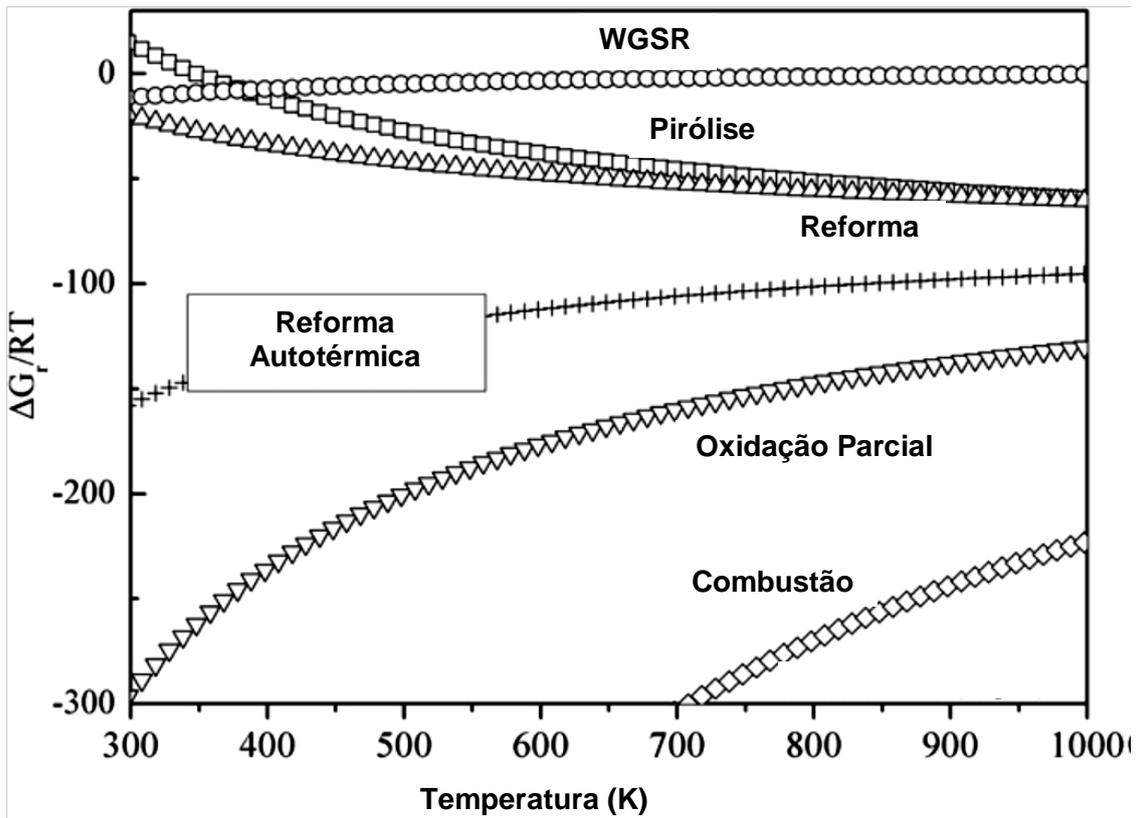


Figura 2.4. Estudo termodinâmico de conversão do glicerol a hidrogênio e possíveis reações colaterais. Adaptado de Lin (2013).

2.4 REFORMA A VAPOR DA GLICERINA

2.4.1 Análise Termodinâmica da Reforma a Vapor da Glicerina

A reforma a vapor do glicerol é acompanhada de diversas reações, acarretando em produtos e subprodutos intermediários. É um processo endotérmico, que é favorecido em altas temperaturas e baixas pressões, em que a glicerina é convertida em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (SILVA, 2015).

Conforme a Equação 10, em que x é igual 3, a reação global da reforma a vapor do glicerol é mostrada na Equação 11, de acordo com a qual, 1 mol de glicerol

é convertido em 7 mols de hidrogênio. Outras reações ocorrem paralelamente, como mostrado nas Equações 12 e 13 (LIN, 2013).



A ocorrência dessas várias reações, gerando diversos subprodutos intermediários, afeta a pureza do hidrogênio produzido. Em geral, a reforma a vapor do glicerol produz hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono. A extensão dessas reações, no meio reacional, está intimamente relacionada à natureza do catalisador, à temperatura e à razão água:glicerol de alimentação. Entretanto, mas esses subprodutos, em geral, também estão presentes no processo industrial de produção de hidrogênio, a partir de hidrocarbonetos. Por outro lado, a reação reversa de deslocamento, mostrada na Equação 9, é favorecida em altas temperaturas (LIN, 2013).

Se houver desproporcionamento de monóxido de carbono, haverá a decomposição direta do metano, de acordo com a Equação 12, uma reação indesejável durante o processo de reforma. Dessa forma, o catalisador deve evitar a formação do metano a partir do monóxido de carbono e hidrogênio (ADHIKARI *et al.*, 2007).

A produção de metano consome hidrogênio e, obviamente, não é uma reação desejável na produção de hidrogênio. A produção de metano diminui com o aumento da temperatura, bem como, a elevação da razão de alimentação água:glicerol; por outro lado, a elevação da pressão favorece a formação de metano. Ao se utilizar uma razão de alimentação água:glicerol igual a 9:1 ou 6:1 em altas temperaturas (acima de 950 K), a formação de metano é quase inibida (ADHIKARI *et al.*, 2007).

Os óxidos de carbono não são considerados impurezas porque esses compostos não competem com a produção de hidrogênio. A quantidade de matéria de monóxido de carbono aumenta com a temperatura, mas diminui com o aumento da razão água:glicerol de alimentação. No entanto, a quantidade de matéria de dióxido de carbono aumenta com a temperatura, mas, diminui em temperaturas mais

elevadas (ADHIKARI *et al.*, 2007). Este comportamento pode ser atribuído à reforma do metano com dióxido de carbono de acordo com a Equação 14 (FATSIKOSTAS *et al.*, 2002).



Além dessas reações, podem ocorrer outras reações paralelas, mostradas nas Equações 15 a 18, envolvendo a formação de coque na superfície do catalisador. Dessa forma, é necessário o conhecimento das condições que promovem a formação de carbono ou, mais importante, desenvolver um catalisador para a reforma a vapor da glicerina que iniba a sua formação no leito reacional, visto que a deposição de carbono na superfície do catalisador resultará em várias reações secundárias gerando produtos indesejáveis que afetam o grau de pureza do hidrogênio oriundo da reforma (ADHIKARI *et al.*, 2007).



As Equações 15 e 16 representam a decomposição de monóxido de carbono e metano, enquanto as Equações 17 e 18 correspondem às reações de monóxido de carbono e dióxido de carbono com hidrogênio. Sob dadas condições de temperatura, pressão e razão água:glicerol, é possível minimizar a produção de metano e a formação de carbono é termodinamicamente inibida (LIN, 2013).

Como mostrado na Figura 2.5 (a), qualquer razão de alimentação água:glicerol a partir de 6:1 conduz a uma inibição termodinâmica da produção de coque em qualquer temperatura (ADHIKARI *et al.*, 2007). Pela Figura 2.5 (b), em 1000 K, não há formação de coque, quando se emprega razões água:glicerol de alimentação mais baixas, podendo-se concluir que, nessa temperatura, a produção de coque é termodinamicamente inibida.

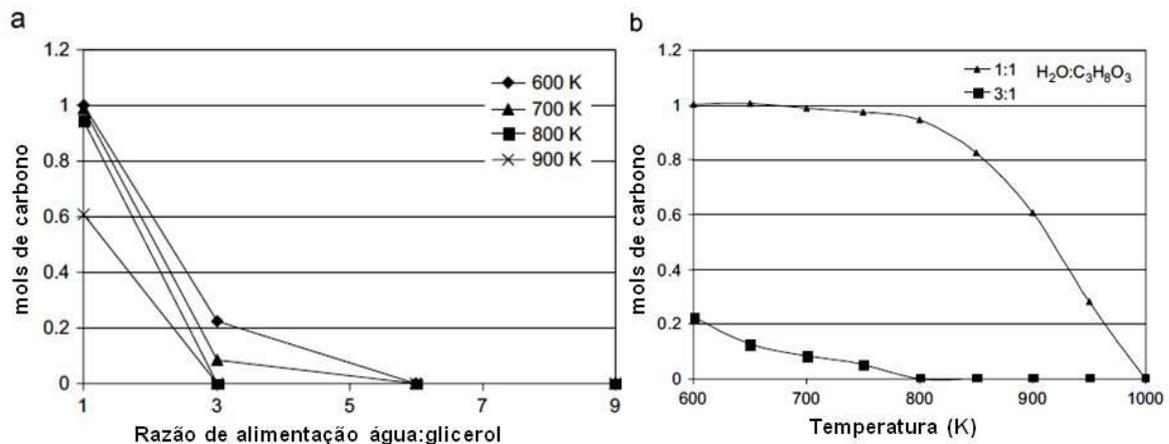


Figura 2.5. Quantidade de matéria de coque formado à pressão atmosférica (a) em função da razão de alimentação água:glicerol em diferentes temperaturas e (b) em função da temperatura em diferentes razões de alimentação água:glicerol. *Adaptado de Adhikari et al. (2007).*

Foi proposto, por Bharadwaj e colaboradores (1995), que a formação do carbono na superfície do catalisador ocorre devido à dissociação do glicerol sobre a superfície do metal, produzindo espécies altamente reativas, que são constituídas provavelmente por carbono atômico. Esse processo ocorre facilmente, sendo difícil evitar a formação de carbono; dessa forma, muitos esforços têm sido realizados para diminuí-la. A estequiometria da reação, de acordo com Equação 11, sugere que são necessários três mols de água por mol de glicerol, mas um excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador. Por isso, atualmente, contorna-se o problema através da alimentação de excesso de vapor, embora exista uma tendência a diminuir a razão de alimentação H₂O:glicerol para reduzir o consumo de vapor e, conseqüentemente, o consumo de energia. Entretanto, torna-se evidente a necessidade de se desenvolver catalisadores resistentes ao depósito de coque (SILVA, 2015).

A Figura 2.6 (a) exibe a quantidade de matéria de hidrogênio em função da temperatura em diferentes razões de alimentação água:glicerol. Nota-se que a quantidade de hidrogênio aumenta com a temperatura e com a razão água:glicerol de alimentação. Por outro lado, a Figura 2.6 (b) mostra a quantidade de matéria de hidrogênio em função da temperatura em diferentes pressões, evidenciando que a produção de hidrogênio é elevada com a diminuição da pressão.

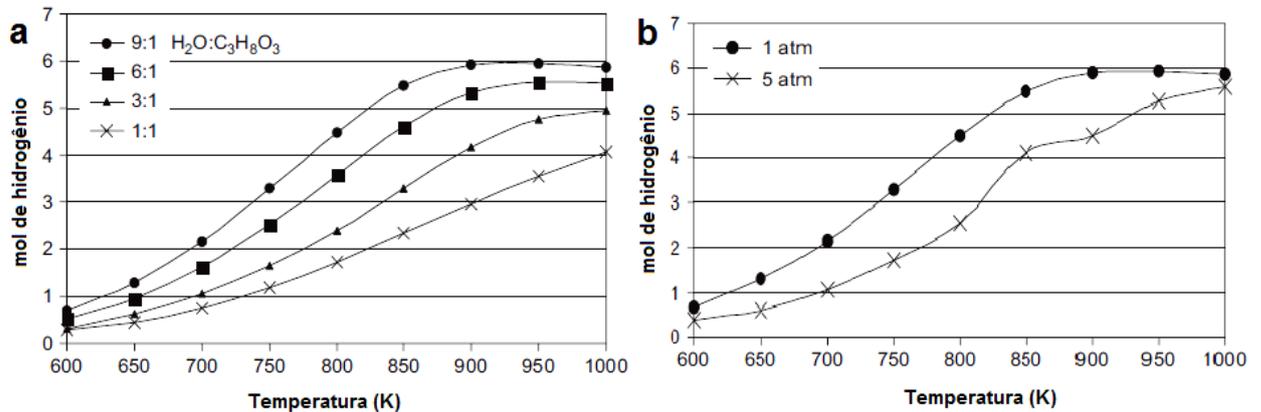


Figura 2.6. Quantidade de matéria de hidrogênio produzido em função da temperatura (a) à pressão atmosférica em diferentes razões água:glicerol de alimentação e (b) com razão água:glicerol = 9:1 de alimentação em diferentes pressões. *Adaptado de Adhikari et al. (2007).*

De acordo com a Equação 11, um 1 mol de glicerol gera 7 mols de hidrogênio, porém, a Figura 6 (a) mostra que há um limite de produção de hidrogênio, em quantidade de matéria, isto é, um mol de glicerol produz, no máximo, 6 mols de hidrogênio a 960 K, razão de alimentação água:glicerol igual a 9 e pressão atmosférica. Desse modo, as condições ideais na reforma a vapor da glicerina para maximizar a produção de hidrogênio e minimizar os produtos indesejáveis é utilizar uma temperatura superior a 900 K, pressão atmosférica e uma razão de alimentação água:glicerol de 9:1 (ADHIKARI *et al.*, 2007).

Entretanto, o processo pode ser conduzido em baixas temperaturas e altas pressões. Porém, empregando-se altas pressões há uma diminuição na seletividade a hidrogênio, pois há possibilidade de formar alcanos devido à baixa temperatura e, como já mencionado, pressões mais elevadas favorecem a formação do metano (PRAKASH, 2006).

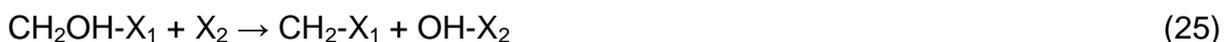
2.4.2 Análise Cinética da Reforma da Vapor da Glicerina

Embora existam, na literatura, extensos trabalhos abordando o desempenho de catalisadores na reforma a vapor do glicerol, há poucos estudos mecanísticos disponíveis. Entretanto, a formulação das equações de taxa de reação em qualquer processo, em especial na reforma a vapor do glicerol, é crucial para a concepção do

reator, enquanto a compreensão do mecanismo pode levar a melhorias no desenvolvimento do catalisador com as implicações inerentes da escala industrial. Nos últimos anos, diversos autores (SILVA *et al.*, 2015; ADHIKARI *et al.*, 2008; BYRD *et al.*, 2008; CHENG *et al.*, 2010 e CHENG *et al.*, 2011), têm estudado a cinética da reforma a vapor do glicerol utilizando diversos catalisadores e propondo diferentes mecanismos de reação, embora ainda hajam discordâncias. Em geral, os dados de taxa de reação da reforma a vapor da glicerina seguem a equação empírica com a forma mostrada na Equação 19, em que k é a constante de velocidade da reação, P_G e P_W são as pressões parciais do glicerol e da água e a e b são as ordens de reação do glicerol e da água, respectivamente.

$$-r = k P_G^a P_W^b \quad (19)$$

Cheng e colaboradores (2010) sugeriram que a reação de reforma a vapor do glicerol, sobre um catalisador com 5% de cobalto e 10% de níquel, em massa, suportado em alumina (5%Co-10%Ni/Al₂O₃), segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, considerando a adsorção molecular do glicerol e da água em dois sítios distintos. Este mecanismo envolve as etapas ilustradas nas Equações 20 a 33, em que, X_1 e X_2 representam os sítios ativos básicos e ácidos, respectivamente. De acordo com o mecanismo, o glicerol é adsorvido em sítios básicos (Equação 20), enquanto a água é adsorvida em sítios ácidos (Equação 21).



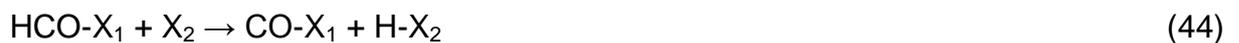
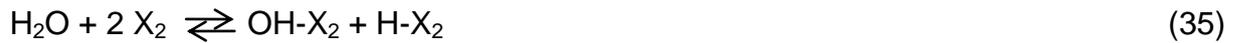


De acordo com esse mecanismo, o hidrogênio é produzido em sítios ácidos (Equação 33), enquanto o monóxido de carbono é produzido em sítios básicos (Equação 31). Os autores sugeriram que a reação de superfície é a etapa lenta da reação, ou seja, aquela que controla a taxa de reação, levando à expressão cinética, mostrada na Equação 33, em que, K_G e K_W são as constantes de equilíbrio de adsorção de glicerol e água, respectivamente.

$$r = \frac{k P_G P_W}{(1 + K_G P_G)(1 + K_W P_W)} \quad (33)$$

Em outro trabalho, Cheng e colaboradores (2011) observaram que a taxa de reação da reforma a vapor do glicerol sobre um catalisador de Ni/Al₂O₃ é melhor descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood, considerando a adsorção molecular do glicerol, em um sítio básico (Equação 34) e a quimissorção dissociativa da água, em um sítio ácido (Equação 35). Foi proposto o mecanismo representado pelas etapas descritas pelas Equações 34 a 47.





De acordo com esse mecanismo, o hidrogênio é produzido em sítios ácidos (Equação 47), enquanto o monóxido de carbono é produzido em sítios básicos (Equação 45). Este mecanismo resultou na equação de taxa de reação, descrita pela Equação 48, considerando a adsorção como etapa determinante.

$$r = \frac{k P_G (P_w)^{1/2}}{[(1 + K_w P_w)(K_G P_G)^{1/2}]^2} \quad (48)$$

Os dois mecanismos propostos apresentam algumas similaridades: em ambos os casos, o glicerol é adsorvido em um sítio básico enquanto a água é adsorvida em um sítio ácido e o hidrogênio é produzido nos sítios ácidos; por outro lado, o monóxido de carbono é produzido nos sítios básicos. Essa proposta é importante para a formulação dos catalisadores a serem utilizados na reação de reforma a vapor da glicerina, em que as propriedades ácidas e básicas do catalisador interferem diretamente na sua seletividade e, portanto, podem conduzir a uma alta seletividade a hidrogênio ou a gás de síntese. Pode-se, também, inferir que um catalisador unicamente ácido ou básico não é desejável para a reação de reforma a vapor do glicerol, mas um sólido com propriedades anfóteras.

Ainda há muitas lacunas a serem preenchidas nos estudos de mecanismos da reforma a vapor do glicerol. A dificuldade no estudo desses mecanismos reside no fato de que os derivados intermediários do glicerol são altamente reativos e podem ser rapidamente transformadas em produtos estáveis, por exemplo, óxidos de carbono e metano (LIN, 2013).

2.4.3 Catalisadores Utilizados na Reforma a Vapor da Glicerina

Em geral, os catalisadores industriais são constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa. O suporte proporciona maior exposição da fase ativa, mantendo o material ativo disperso e possibilita a dissipação do calor, promovendo maior estabilidade térmica e, conseqüentemente, evitando os processos de sinterização. Este fenômeno consiste no crescimento das partículas, por aglomeração de partículas menores, por ação da temperatura, com a correspondente perda de área superficial específica e, em geral, diminuição da atividade e seletividade do catalisador. O suporte também pode aumentar a acessibilidade dos reagentes aos centros catalíticos, aumentando a atividade do catalisador (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

No caso da reforma a vapor do glicerol, em que se visa à produção de hidrogênio, o catalisador deve ser ativo na clivagem da ligação entre os átomos de carbono (ligação C-C), tais como os aqueles baseados nos metais do grupo VIII da

Tabela Periódica. Além disso, os catalisadores devem favorecer a reação de deslocamento, para que o envenenamento da superfície do catalisador, pelo monóxido de carbono, possa ser inibido. Eles devem, também, serem inativos na ruptura da ligação entre o átomo de carbono e o átomo de oxigênio (ligação C-O), suprimindo a síntese de alcoóis e alcanos, que são produtos indesejáveis na reação a vapor do glicerol, pois esses subprodutos conduzem à formação de coque (LIN, 2013).

A reforma a vapor do glicerol foi estudada por diversos autores, empregando vários catalisadores. Hirai e colaboradores (2005), por exemplo, estudaram a reforma a vapor da glicerina sobre catalisadores baseados em metais do Grupo 8 ao 10 suportados em óxido de lantânio, obtendo a seguinte ordem da atividade: rutênio \approx ródio $>$ níquel $>$ irídio $>$ cobalto $>$ platina $>$ paládio $>$ ferro. Observou-se pequena diferença entre as seletividades dos catalisadores aos produtos gasosos. Esses autores também estudaram um catalisador de rutênio suportado em óxido de magnésio (um suporte básico), que conduziu a uma baixa conversão de glicerol (28,5 %). Isto foi atribuído à dificuldade das espécies de óxido de rutênio (RuO_x) se reduzirem a rutênio metálico, em presença do óxido de magnésio.

Por outro lado, Zhang e colaboradores (2007) detectaram uma elevada atividade e seletividade a hidrogênio na reforma a vapor do glicerol empregando catalisadores baseados em irídio, cobalto e níquel, suportados em óxido de cério. Ao contrário do níquel e irídio, o cobalto não favoreceu a reforma a vapor do metano e a reação de deslocamento, inibindo a formação tanto de metano quanto de dióxido de carbono. Além disso, o catalisador baseado em cobalto mostrou uma seletividade a hidrogênio de 88%, a 425 °C, que foi superior àquela apresentada pelo catalisador de irídio que é um material de custo mais elevado.

Nos últimos anos, os catalisadores de níquel (um metal comumente utilizado em reações que envolvem a clivagem da ligação C-C) têm sido estudados extensivamente na reação de reforma a vapor do glicerol. Uma grande vantagem desses sistemas, quando comparados aos catalisadores baseados em metais nobres, é o seu baixo custo. Adhikari e colaboradores (2007), por exemplo, investigaram a atividade de um catalisador de níquel suportado em óxido de alumínio ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), contendo 3,5% em massa de carga metálica, na reforma a vapor da glicerol a 900 °C, usando uma razão água:glicerol de alimentação de 9:1. Foi observada uma conversão de 94%, sendo a seletividade do catalisador a hidrogênio

de 80%. Quando a carga de metal do metal foi aumentada, obteve-se uma conversão de 100%, mas seletividade a hidrogênio permaneceu praticamente a mesma. Esses valores aumentaram quando se adicionou 2,5% em massa de óxido de cério aos catalisadores. Esses autores também investigaram a reforma a vapor da glicerina sobre catalisadores de níquel suportado em óxido de magnésio (Ni/MgO) e compararam os resultados com os valores calculados a partir da análise termodinâmica. Enquanto o glicerol foi completamente convertido, verificou-se que o rendimento aos produtos gasosos foi aproximadamente 80% no intervalo de 550 a 650 °C. A quantidade de hidrogênio produzido aumentou de 3,1 para 4,0 mols, quando se aumentou a temperatura de 550 para 650 °C, empregando-se uma razão de alimentação água:glicerol igual a 6:1. A formação de metano foi reduzida em 12,5% com um aumento na temperatura de 550 para 650 °C. Estes valores estão abaixo daqueles previstos pela análise termodinâmica.

Em outro trabalho (ZHANG, 2007), observou-se a conversão completa em 450 °C, sobre um catalisador do tipo Ni/CeO₂, que apresentou 75% de seletividade a hidrogênio. Neste caso, constatou-se que o níquel catalisou também a reforma a vapor do metano e a reação de deslocamento de monóxido de carbono.

O efeito de metais nobres dopantes (platina, irídio, paládio e rutênio), sobre catalisadores de níquel suportado em alumina dopada com céria (Ni/Al₂O₃-CeO₂) foi estudada por Profeti e colaboradores (2009). A adição de metais nobres estabilizou os sítios de níquel no estado reduzido, aumentando a conversão de glicerol e diminuindo a formação de coque. Além disso, a estabilização das espécies de níquel na superfície, que interagem com o suporte, ocorreu em temperaturas mais baixas, em presença de pequenas quantidades de metais nobres.

Estudando catalisadores de níquel depositado sobre diferentes suportes, Adhikari e colaboradores (2008) observaram desempenhos catalíticos distintos. Foram estudados sistemas baseados em óxido de magnésio (MgO), óxido de cério (CeO₂) e óxido de titânio (TiO₂), que foram avaliados em 600 °C e usando uma razão de alimentação água:glicerol de 9:1, sendo observada a seguinte ordem de seletividade a hidrogênio: 70% (Ni/CeO₂), 40% (Ni/MgO) e 15% (Ni/TiO₂). O catalisador contendo óxido de cério apresentou a menor deposição de carbono, sendo sugerido que ele conduz a uma maior interação do suporte com a fase ativa, o que leva a uma dispersão mais elevada do metal e a uma área superficial específica disponível mais elevada. Entretanto, o caráter ácido do óxido de titânio foi

o responsável pela formação mais acentuada de coque, levando ao pior desempenho na reação a vapor do glicerol. Este trabalho mostrou que as propriedades ácidas e básicas do suporte influenciavam na morfologia do catalisador, assim como na sua reatividade e estabilidade.

Em outro trabalho, Thyssen e colaboradores (2013) estudaram o desempenho do catalisador de níquel suportado em óxido de silício dopado com óxido de lantânio, na reforma a vapor do glicerol. A combinação de sílica, conhecida por apresentar elevada área superficial específica e baixa acidez, com o óxido de lantânio favoreceu a formação de hidrogênio e dióxido de carbono e reduziu a formação de coque. O aumento do teor de óxido de lantânio diminuiu a formação de carbono, o que foi atribuído à formação do carbonato de lantânio, que remove as espécies de carbono depositado sobre os sítios de níquel, de acordo com as Equações 49 e 50.

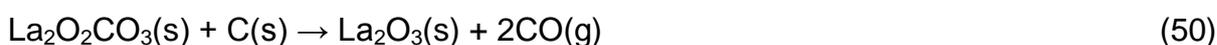
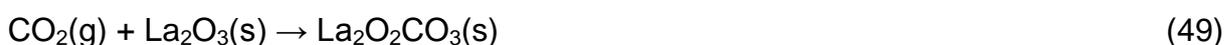
Por outro lado, Pompeo e colaboradores (2010) estudaram catalisadores de platina suportada em óxidos ácidos, tais como, óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio dopado com cério e zircônio ($\text{Ce/Zr/Al}_2\text{O}_3$). Esses sólidos apresentaram diferentes habilidades na clivagem da ligação C-C, devido aos diferentes graus de acidez do suporte, que tende a desidratar o glicerol, produzindo precursores indesejáveis e coque, no meio reacional. Chiodo e colaboradores (2010) também compararam catalisadores baseados em níquel em diferentes suportes (suportado em óxido de magnésio e óxido de alumínio), que apresentaram as mesmas quantidades de coque. Para contornar esse problema, adicionou-se diversos promotores aos suportes, tais como, óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de cério (CeO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2). Esses compostos modificaram as propriedades ácidas e básicas do suporte, que levou a um aumento da produção de hidrogênio e da durabilidade do catalisador. Esses resultados foram consistentes com o mecanismo proposto por Cheng (2010), de acordo com qual um catalisador apenas ácido ou básico não é desejável para a reação de reforma a vapor da glicerina; por outro lado, os sólidos com propriedades anfóteras resultam em catalisadores mais duráveis e que levam a uma produção mais elevada de hidrogênio.

O desempenho do catalisador de níquel depositado em um suporte neutro, tal como o carbeto de silício (Ni/SiC), que não possui propriedades ácido-base, foi relatado por Kim e Woo (2012). Foi observada uma elevada estabilidade do catalisador, bem como um alto rendimento a gás de síntese, durante a reforma a

vapor do glicerol. Foi sugerido que a natureza neutra desse sólido alterou a cinética da reação de reforma a vapor da glicerina, especialmente as etapas de desidrogenação e descarbonilação propostas no mecanismo da reação. Concluiu-se que o carbeto de silício não favorece as reações laterais de condensação e desidratação, que são induzidas pelas propriedades básicas e ácidas, respectivamente. Como consequência, o catalisador Ni/SiC apresentou alta estabilidade na reforma a vapor da glicerina e baixa deposição de carbono.

Além das propriedades ácidas e básicas, outras propriedades do suporte podem afetar o desempenho do catalisador. Por exemplo, o suporte pode evitar a sinterização da fase metálica e a desativação do catalisador na reação de reforma a vapor da glicerina, como foi observado com catalisadores baseados em níquel e/ou platina suportado(s) em óxido de lantânio (IRIONDO, 2009). Foi também observado (CUI, 2007) que a presença de óxido de lantânio, como dopante no suporte do catalisador, reduz o tamanho de cristal do metal ativo, aumentando a estabilidade térmica do catalisador, na reforma a vapor da glicerina.

Em outro trabalho (SLAGTERN, 1997), sugeriu-se que a baixa deposição de carbono em catalisadores constituídos por suportes baseados em óxido de lantânio pode ser explicada pela presença de espécies carbonato, oriundas da adsorção de dióxido de carbono, de acordo com a Equação 49. Essas espécies são preferencialmente formadas sobre catalisadores de caráter básico. O carbono formado pode ser removido pela reação com o oxigênio das espécies carbonato (Equação 50).



Esses trabalhos mostraram que a natureza do suporte afeta a estabilidade da fase ativa e, portanto, o desempenho dos catalisadores, na reforma do glicerol. A fim de se alcançar uma fase ativa estável, é necessário que o suporte conduza a fortes interações com a fase ativa, conduzindo a atividades e seletividades mais elevadas (SILVA *et al.*, 2015).

O efeito de diversos dopantes (cério, lantânio, magnésio e zircônio) sobre o desempenho de catalisadores de níquel suportado em alumina, (Ni/Al₂O₃) na

reforma a vapor do glicerol, foi estudado por Iriondo e colaboradores (2008). Eles observaram que esses promotores facilitavam a produção de hidrogênio, uma vez que o magnésio aumentou a exposição da fase ativa (níquel) na superfície do sólido e o zircônio facilitou a ativação do vapor d'água, enquanto o cério e o lantânio promoveram a estabilidade ao catalisador.

Os catalisadores de cobalto também têm mostrado bom desempenho na reforma do etanol para a produção de hidrogênio, como estudado por Haga e colaboradores (1997), que empregaram alumina, sílica, magnésia e carbono, como suportes. Eles observaram que o catalisador contendo alumina apresentou a seletividade a hidrogênio mais elevada (em torno de 67%) e a menor quantidade de coque. Os catalisadores estudados mostraram significativa desativação através de sinterização e desativação da fase ativa. Mesmo assim, os materiais baseados em cobalto têm sido estudados na reforma a vapor do glicerol, devido ao baixo custo desse metal.

Zhang e colaboradores, por exemplo, verificaram que um catalisador de cobalto suportado em óxido de cério (Co/CeO_2) conduziu a baixas concentrações de metano e monóxido de carbono no meio reacional. Além disso, foram observadas apenas pequenas variações nas concentrações desses gases indesejáveis com o aumento da temperatura da reação. Isto significa que esse sólido não catalisa eficazmente reações paralelas, tais como a reação de deslocamento e a reforma a vapor do metano. Além disso, a desidratação do glicerol não foi observada sobre este catalisador, portanto não houve significativa desativação.

Cheng e colaboradores (2010) também estudaram catalisadores baseados em cobalto. Empregando óxido de alumínio, como suporte, eles conduziram a reforma a vapor do glicerol em diferentes pressões. Foram observados valores de conversão de glicerol entre 30 e 65% e uma considerável produção de hidrogênio e dióxido de carbono, além de pequenas quantidades de metano. Por outro lado, o aumento da pressão do sistema conduziu a uma alta deposição de carbono (20 a 24%).

Os catalisadores contendo níquel e cobalto também foram estudados. Sanchez e Comelli (2014), por exemplo, avaliaram catalisadores bimetálicos suportados em óxido de alumínio, obtendo hidrogênio como principal produto da reação (entre 60,7 e 84,0%). O cobalto promoveu a produção de hidrogênio e desfavoreceu a produção de dióxido de carbono, quando a temperatura diminuiu;

além disso, observou-se a formação de metano apenas em temperaturas superiores. Entretanto, os catalisadores com as cargas de cobalto mais baixas produziram maiores quantidades de hidrogênio e dióxido de carbono em temperaturas mais altas, enquanto aqueles com altas cargas de cobalto aumentaram a produção de hidrogênio em temperaturas mais baixas.

Outros catalisadores bimetálicos também foram investigados. Araque e colaboradores (2012), por exemplo, avaliaram o comportamento de catalisadores baseados em cobalto e ródio, atribuindo o elevado desempenho catalítico desses metais às suas propriedades redox, que conduziram a uma elevada produção de hidrogênio por um longo período de tempo. Além disso, a presença simultânea de cobalto e ródio favoreceu a gaseificação do coque depositado durante a reação e permitiu uma ativação da molécula de água no processo.

Foi proposto (TAKANABE *et al.*, 2005) que os catalisadores bimetálicos, em geral, são mais seletivos ao hidrogênio, devido à diminuição da formação de metano, à resistência à oxidação do metal no meio reacional (processo que inativa o catalisador) e à sua resistência à formação de coque. Devido às propriedades oxidativas do cobalto, a sua adição a um catalisador de níquel promoveria uma oxidação mais completa do carbono acumulado na superfície. Dessa forma, em um catalisador bimetálico baseado em cobalto e níquel, a atividade de oxidação do cobalto pode controlar a formação de coque, mantendo a alta atividade do níquel na reação de reforma a vapor do glicerol.

Lima e colaboradores (2014) também estudaram o desempenho de catalisadores bimetálicos. Eles empregaram sólidos baseados em lantânio, níquel e/ou rutênio por dois sistemas: $\text{Ni}_{1-x}\text{-Ru}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{-Ru}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0,1$ e 1) na reação de reforma a vapor do glicerol conduzida sob pressão atmosférica a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, empregando uma razão de alimentação água:glicerol de 9:1. A atividade e seletividade dos catalisadores obtidos variaram com o método de preparação e com a composição dos catalisadores. Quando introduzido no sólido por impregnação, o rutênio diminuiu a atividade do catalisador de níquel, que foi aumentada no sólido oriundo de perovskitas. As conversões variaram entre 68 e 97 % e, em todos os casos, o níquel foi mais ativo que o rutênio. O rendimento a hidrogênio também variou com a presença do rutênio e com o método de preparação dos sólidos. Quando preparados por impregnação, os catalisadores monometálicos conduziram a valores mais elevados de rendimento a hidrogênio, que os sólidos bimetálicos.

Quando obtidos através de precursores tais como as perovskitas, o catalisador isento de níquel conduziu aos mais baixos valores de rendimento, enquanto aquele contendo os dois metais levou ao valor mais elevado. A presença de rutênio diminui a quantidade de coque formado sobre os catalisadores, durante a reforma a vapor da glicerina, apenas quando os sólidos foram obtidos por impregnação. O catalisador oriundo da perovskita bimetálica foi o mais promissor, conduzindo a uma conversão de 97% e rendimento a hidrogênio de 76%.

A Tabela 2.2 mostra alguns exemplos de catalisadores e variáveis do processo, estudados na reforma a vapor do glicerol, bem como os valores de seletividade ou rendimento a hidrogênio. O trabalho desenvolvido por Zhang e colaboradores (2007) empregou temperaturas moderadas (400-500 °C) e baixa razão de alimentação água:glicerol (3:1), sendo observadas conversões de glicerol entre 70 e 100 e seletividade a hidrogênio entre 75 e 94%. Esses resultados evidenciam a alta performance catalítica de níquel e cobalto separadamente na reforma a vapor da glicerina. Por outro lado, os trabalhos de He e parceiros (2010) mostram as vantagens do uso de catalisadores oriundos de hidrotalcitas baseadas em níquel e cobalto. Os catalisadores foram avaliados entre 500 e 850 °C, empregando uma razão de alimentação água:glicerol entre 1:1 e 3:1, conduzindo a 100% de conversão e rendimentos a hidrogênio superiores a 90%. Por outro lado, Sanchez e Comeli (2014) utilizaram catalisadores baseados em níquel e cobalto suportados em alumina que foram avaliados entre 300 e 700 °C, usando uma razão de alimentação água:glicerol de 6:1 e obtendo seletividade a hidrogênio em torno de 80%. Esses dois últimos trabalhos evidenciam um efeito positivo ao se combinar o níquel e cobalto em catalisadores da reforma a vapor da glicerina.

Tabela 2.2. Exemplos de catalisadores estudados na reforma a vapor da glicerina.

Catalisador	T (°C)	Razão água:glicerol	X _{glicerol} (%)	S _{H₂} ou Y _{H₂} (%)	Referência
Ni, Ru, Ir, Co, Pt, Pd, Fe/La ₂ O ₃	500-600	3,3	29,2- 93,4	23-72	Hirai <i>et al.</i> (2005)
Ru/Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂ , La ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃	500-600	3,3	28,5- 100	6-83	Hirai <i>et al.</i> (2005)
Ir, Ni, Co/CeO ₂	400-550	3	70-100	75-94	Zhang <i>et al.</i> (2007)
Ni/TiO ₂ , MgO, CeO ₂	600	4	60-100	28-75	Adhikari <i>et al.</i> (2008)
Co-Ni/Al ₂ O ₃	525	-	70-100	-	Cheng <i>et al.</i> (2010)
Ni/La ₂ O ₃ -SiO ₂	600	3	60-100	46-58	Thyssen <i>et al.</i> (2013)
NiSn/MgO-Al ₂ O ₃	627	12	26-100	60-25	Bobadilla <i>et al.</i> (2014)
Ni/CeZrO	600	24	89-100	76,3-53,3	Shao <i>et al.</i> (2014)
Hidrotalcita Co- Ni	500-850	1-3	100	> 90	He <i>et al.</i> (2010)
Co-Ni/Al ₂ O ₃	300-700	6	-	~ 80	Sanchez e Comeli (2014)
La Ni _{1-x} Ru _x O ₃ e Ni _{1-x} Ru _x /La ₂ O ₃	600	9	68-97	≤ 76	Lima <i>et al.</i> (2014)
NiSn/MgO-Al ₂ O ₃	627	12	26-100	60-25	Bobadilla <i>et al.</i> (2014)

T = temperatura; X_{glicerol} = conversão do glicerol; S_{H₂} = seletividade a hidrogênio; Y_{H₂} = rendimento a hidrogênio.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho estão relacionados na Tabela 3, em que foram incluídas também informações a respeito da pureza e procedência desses materiais.

Tabela 3.1 Materiais e reagentes utilizados neste trabalho e sua pureza e procedência.

Material	Pureza (%)	Procedência
Nitrato de lantânio(III) hexahidratado	99	Fluka
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	97	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobalto(II) hexahidratado	97	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio	25	Sigma-Aldrich
20% de oxigênio em nitrogênio	---	Linde
Nitrogênio	99,9	Linde
5% de hidrogênio em nitrogênio	---	Linde
Ácido nítrico	65	Merck
Ácido clorídrico	32	Merck
Glicerol	99	Synth
Nitrogênio	99,9	AGA
Hélio	99,9	AGA
Oxigênio	99,9	AGA

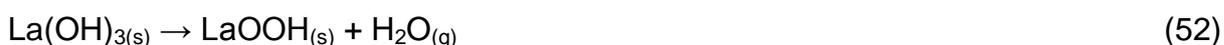
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os métodos de preparação dos catalisadores suportados compreendem, de modo geral, as seguintes etapas: preparação do suporte; impregnação das espécies ativas; secagem; calcinação e ativação *in situ*. É conhecido (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987), que a etapa de calcinação influencia nas propriedades texturais do

sólido, tais como a área superficial específica e o volume de poros. Isto se deve ao fato dessa etapa ser responsável pela transformação da estrutura amorfa, obtida na etapa de secagem, para a estrutura cristalina, seguido da estabilização da fase formada. Dessa forma, a etapa de calcinação afeta diretamente a atividade, a seletividade e a estabilidade do catalisador.

3.2.1 Preparação do Suporte

Neste trabalho, empregou-se o óxido de lantânio como suporte dos catalisadores. Este sólido foi preparado a partir de 250 mL de uma solução aquosa, (1,182 mol L⁻¹) do precursor, nitrato de lantânio (LaNiO₃·6H₂O), que foi misturada lentamente com 250 mL de uma solução a 10% v/v de hidróxido de amônio em quantidades 10% superiores às estequiométricas. Utilizou-se uma bomba peristáltica (8 mL min⁻¹) controlando-se o valor do pH, que foi mantido em torno de 9,0, no decorrer da reação. Após a adição completa dos reagentes, o sistema foi maturado, sob agitação constante, à temperatura ambiente, por 30 min. A suspensão foi, então, centrifugada por 5 min a 2600 rpm e o gel obtido foi lavado com água deionizada, para a remoção dos íons nitrato presentes no meio. Após outra centrifugação, o gel foi tratado termicamente em duas etapas: na primeira delas, o gel foi seco em estufa por 24 h, a 90 °C e o sólido obtido foi triturado e peneirado em 100 mesh. Na segunda etapa, esse material foi aquecido (10 °C min⁻¹), sob fluxo de ar sintético (100 mL min⁻¹) até 650 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 h. As transformações térmicas ocorridas na etapa de calcinação, do hidróxido de lantânio ao óxido de lantânio, estão mostradas nas Equações 51 a 54 (IVANOVA, 2005).



3.2.2 Incorporação da(s) Fase(s) Ativa(s)

Na obtenção dos catalisadores bimetálicos, o processo de incorporação dos metais ao suporte foi conduzido por via úmida através de dois métodos: coimpregnação e impregnações sucessivas. O processo de coimpregnação se baseia em incorporar os metais concomitantemente ao suporte. Por outro lado, o processo de impregnações sucessivas, como o nome indica, se baseia em incorporar os metais isoladamente ao sólido, um após o outro. A Figura 3.1 mostra o esquema experimental utilizado para incorporar a fase ativa nos suportes.

Os catalisadores obtidos, todos com 15% de carga metálica, podem ser representados por: $(100-x)\text{Ni}-(x)\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$, em que variou-se o grau de substituição (x) nos valores 0; 30; 50; 70 e 100. As amostras obtidas estão relacionadas na Tabela 3.2, que também mostra a porcentagem de cada metal presente no sólido e o nome utilizado para designar cada catalisador ao longo deste trabalho.

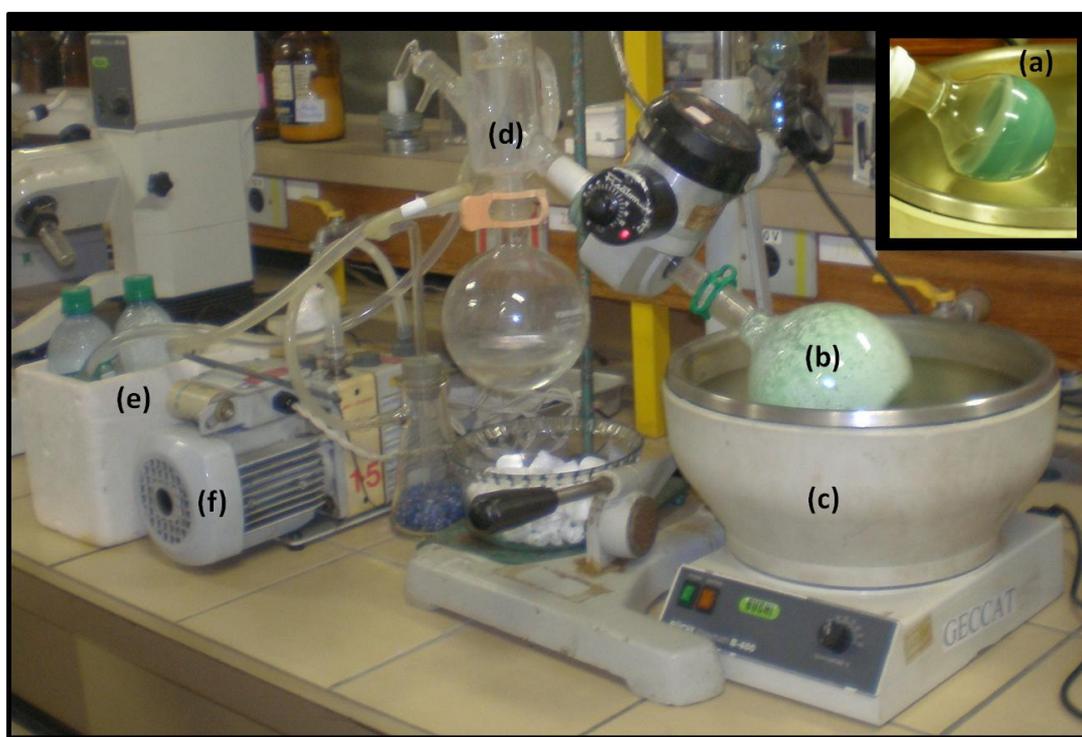


Figura 3.1 Sistema experimental empregado na incorporação da fase ativa ao suporte. (a) ilustração do processo de impregnação da fase ativa no óxido de lantânio; (b) balão; (c) banho térmico; (d) condensador; (e) compartimento de resfriamento de água; (f) bomba.

Tabela 3.2. Composição nominal e nome dos catalisadores obtidos.

Amostra	% Ni	%Co	Nome
100Ni/La ₂ O ₃	15	0	N
100Co/La ₂ O ₃	0	15	C
Método de coimpregnação			
70Ni-30Co/La ₂ O ₃	10,5	4,5	NC3
50Ni-50Co/La ₂ O ₃	7,5	7,5	NC5
30Ni-70Co/La ₂ O ₃	4,5	10,5	NC7
Método de impregnações sucessivas			
70Ni-30Co/La ₂ O ₃	10,5	4,5	NC3IS
50Ni-50Co/La ₂ O ₃	7,5	7,5	NC5IS
30Ni-70Co/La ₂ O ₃	4,5	10,5	NC7IS

3.2.2.1 Método de Coimpregnação

Foram preparadas soluções aquosas dos precursores metálicos, nitrato de níquel e nitrato de cobalto, de acordo com as quantidades estabelecidas previamente, como mostrado na Tabela 3.2. Em seguida, as soluções foram transferidas para um balão de fundo redondo e adicionou-se o suporte (óxido de lantânio) à solução. Os volumes e as concentrações das soluções utilizadas estão descritas na Tabela 3.3. O balão, contendo a mistura, foi levado a um evaporador rotatório, que foi mantido sob vácuo, em um banho térmico a 70 °C, sob agitação constante, até à evaporação total do solvente. Em seguida, o sólido foi seco em estufa por 24 h a 90 °C e o material obtido foi triturado e peneirado em 100 mesh. A calcinação foi conduzida nas mesmas condições do suporte, isto é, o sólido foi aquecido (10 °C min⁻¹), sob fluxo de ar sintético (100 mL min⁻¹), até 650 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 h.

3.2.2.2 Método de Impregnações Sucessivas

O método experimental, empregado nas impregnações sucessivas, envolveu as mesmas condições usadas na coimpregnação, porém incorporou-se inicialmente o níquel. Em seguida, o material foi seco em estufa por 24 h a 90 °C e calcinado nas mesmas condições usadas na preparação do suporte, isto é, foi aquecido (10 °C

min^{-1}), sob fluxo de ar sintético (100 mL min^{-1}), até $650 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 2 h. Foi, então, conduzida a impregnação do cobalto no sólido obtido, que foi seco e calcinado nas mesmas condições anteriores, os volumes e as concentrações das soluções utilizadas estão descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Massa do suporte, volume e concentração das soluções utilizadas na síntese dos sólidos.

Amostra	La_2O_3 (g)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
		Volume (mL)	Concentração (mol/L)	Volume (mL)	Concentração (mol/L)
N	7,3498	120	0,3763	---	---
NC3	7,3501	84	0,3755	36	0,3764
NC3 IS	7,3499	84	0,3755	36	0,3764
NC5	7,3542	60	0,3749	60	0,3766
NC5 IS	7,3550	60	0,3749	60	0,3766
NC7	7,3583	36	0,3765	84	0,3755
NC7 IS	7,3579	36	0,3765	84	0,3755
C	7,3528	---	---	120	0,3762

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1 Análise Química Elementar

A análise química elementar dos catalisadores foi conduzida em fase líquida, através da técnica de reflexão total de espectroscopia de fluorescência de raios X. Esta técnica se baseia na medição das intensidades dos raios X característicos, emitidos individualmente por cada elemento que constitui a amostra. Durante os experimentos, um feixe de raios X atinge a amostra com um ângulo de incidência muito pequeno, minimizando a sua interação com a solução. Desse modo, a radiação emitida é detectada perpendicularmente e bem próxima à amostra, maximizando o número de fótons coletados pelo detector e diminuindo, assim, o limite de detecção da técnica. Na análise conduzida em fase líquida, utiliza-se um

padrão interno, com o objetivo de obter um alto nível de exatidão nas análises. Neste caso, emprega-se uma solução-padrão com uma concentração fixa e definida de um dado elemento, que não deve fazer parte da amostra a ser analisada. A razão das intensidades entre o elemento que está sendo determinado e o padrão interno é a variável analítica (SKOOG, 2009).

A digestão dos sólidos foi conduzida através da adição de 10 mL de uma mistura de ácido clorídrico:ácido nítrico (3:1 v/v) concentrado com alto grau de pureza em uma massa de 0,01 g de amostra e aquecimento a 80 °C por 10 min em banho-maria. A solução obtida foi resfriada à temperatura ambiente e foi avolumada para 25 mL em balão volumétrico.

Na preparação da amostra, coletou-se 500 μL da solução da amostra previamente digerida e adicionou-se 490 μL de água e 10 μL do padrão interno. A solução-padrão utilizada continha o elemento gálio com concentração fixa e definida de 1000 ppm. Desse modo, houve um fator de diluição igual a 2. A solução, contendo a amostra, foi, então, colocada sobre um suporte limpo e opticamente plano de quartzo na forma de um filme depositado. A análise química dos catalisadores foi realizada em um equipamento de fluorescência de raios X Bruker modelo S2 Picofox, utilizando radiação $\text{MoK}\alpha$, filtro de molibdênio, corrente de 600 μA e potência de 40 kV.

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Como as ligações covalentes absorvem frequências de radiação na região do infravermelho (4000 a 670 cm^{-1}) essas absorções podem ser empregadas para a identificação de grupos funcionais, em uma molécula, através da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Neste caso, as absorções variam com o número de onda da radiação, produzindo um espectro cujas bandas dependem da força das ligações covalentes e das massas dos átomos envolvidos nessas ligações (PAVIA, 2009).

A Equação 55 mostra a Lei de Hooke e correlaciona a frequência vibracional na região do infravermelho (ν) com a constante de força da ligação (k) e a massa reduzida (μ). Pode-se observar que a frequência da radiação em que ligação

absorve é diretamente proporcional à força da ligação química e inversamente proporcional à massa das espécies envolvidas na ligação química.

$$\nu = 1/2\pi (k/\mu)^{1/2} \quad (55)$$

Neste trabalho, as amostras foram caracterizadas antes e após a calcinação, através da espectroscopia na região do infravermelho, com o objetivo de identificar a presença de íons nitrato não decompostos durante essa etapa da síntese.

Nos experimentos, a amostra foi misturada com brometo de potássio e homogeneizada, utilizando-se um almofariz e pistilo de ágata. Posteriormente, a mistura foi prensada para produzir pastilhas destinadas à obtenção dos espectros. Em cada espectro obtido, foram realizadas 32 varreduras na região entre 4000 e 400 cm^{-1} utilizando resolução de 4 cm^{-1} em um instrumento Perkin Elmer modelo Spectrum One.

3.3.3 Análise Térmica

As análises térmicas se referem a um grupo de técnicas nas quais uma propriedade, seja química ou física, de uma substância é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob atmosfera controlada, é submetida a um aquecimento programado.

A termogravimetria (TG) é uma dessas técnicas. Ela é um método gravimétrico, isto é, permite determinar a mudança da massa de uma amostra em função do aquecimento, sob uma dada programação de temperatura.

Por outro lado, através da análise térmica diferencial (DTA), pode-se acompanhar diversos processos térmicos, físicos ou químicos, que envolvam variação de energia com ou sem variação de massa. Neste caso, mede-se a diferença de temperaturas da amostra e de um material de referência (termicamente inerte), à medida que ambos são aquecidos com uma programação linear de temperatura (SCHMAL, 2011).

No presente trabalho, os precursores do suporte e dos catalisadores foram analisados por termogravimetria e por calorimetria diferencial de varredura com a

finalidade de acompanhar os eventos de decomposição térmica, durante a etapa de calcinação dos sólidos obtidos após a secagem, para originar os catalisadores. Os precursores dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas foram analisados apenas após a incorporação do cobalto.

Os experimentos, tanto de termogravimetria quanto de calorimetria diferencial de varredura, foram conduzidos em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50. Em cada análise, a amostra (cerca de 6,0 g), foi submetida a um aquecimento de 25 a 1000 °C, empregando-se condições próximas às usadas na etapa de calcinação, isto é, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma mistura gasosa oxidante de 12,5% de oxigênio em nitrogênio sob vazão de 50 mL.min⁻¹.

3.3.4 Difração de Raios X

Uma vez conhecida a composição química dos catalisadores, é necessário determinar a natureza e estrutura das fases formada, que pode ser conduzida por meio da difração dos raios X. Nesta técnica, a amostra é irradiada pelos raios X e difrata esses raios em diferentes direções e intensidade, sendo esse fenômeno típico de cada material cristalino. (FIGUEREDO, 1987).

Para que ocorra a difração de raios X, deverá existir uma interferência construtiva entre o caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é expressa pela Equação 56, conhecida por Lei de Bragg, em λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é a ordem de difração ($n \in \mathbb{N}^*$), d é a distância interplanar da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X. Pela Lei de Bragg, pode-se calcular as distâncias interplanares dos sólidos (FIGUEREDO, 1987).

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (56)$$

A análise das fases cristalinas presentes no suporte e nos catalisadores foi realizada em um difratômetro de raios X Shimadzu modelo XD3A, utilizando radiação incidente $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 1,5418 Å, filtro de níquel,

velocidade de varredura 2° min^{-1} entre 5° e 80° , corrente de 30 mA e potência de 40 kV. A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os dados obtidos com os arquivos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

O tamanho médio dos cristais foi calculado empregando a Equação de Scherrer (Equação 8), em que T corresponde ao tamanho médio do cristal; K é uma constante relacionada à forma do cristal, cujo valor é comumente utilizado como sendo igual a 0,9; λ é o comprimento de onda da radiação empregada ($1,5418 \text{ \AA}$); θ é o ângulo de difração (em radiano) e B é a largura do pico à meia altura (em radiano) (CULLITY e STOCK, 2001).

$$T = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (57)$$

3.3.5 Redução à Temperatura Programada

Utilizou-se a técnica de redução à temperatura programada para estudar as propriedades redutivas dos sólidos, empregando-se uma mistura gasosa contendo um gás redutor, usualmente uma mistura de gás inerte e hidrogênio. O termograma consiste de um ou mais picos, que são obtidos registrando-se o consumo de hidrogênio em função da temperatura, em que, cada pico representa um processo de redução. A área sob o pico é proporcional à quantidade total de hidrogênio consumida na redução da espécie oxidada em questão (SCHMAL, 2011).

A medida do consumo de hidrogênio, ao longo da redução, é realizada por meio de um detector de condutividade térmica (TCD), cujo funcionamento se baseia nas diferenças de condutividade dos gases. Ao ser aquecido, o gás cede calor ao detector com uma velocidade que depende da sua composição. No início da medida, a composição da mistura gasosa não varia e, então, o calor é dissipado no filamento, com velocidade constante. Quando a composição do gás de arraste varia, como consequência do consumo de hidrogênio pela amostra durante o processo de redução, ao longo da análise, a velocidade de perda de calor vai sendo alterada,

mudando assim, a resistência do filamento, gerando o sinal no detector (SCHMAL, 2011).

A redução à temperatura programada foi realizada em um equipamento Micromeritics modelo Auto Chem II. Introduziu-se, em um reator de quartzo do tipo U, uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito, sobre o qual foi depositada a amostra (15 mg). Inicialmente, a amostra foi aquecida ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), sob fluxo de nitrogênio (50 mL min^{-1}), até $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 30 min, com o objetivo de eliminar a água e outros materiais voláteis adsorvidos no sólido. Em seguida, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e, posteriormente, foi aquecida ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo (50 mL min^{-1}) de uma mistura gasosa redutora constituída por 5% H_2/N_2 .

A determinação do consumo de hidrogênio de cada amostra foi realizada nos termogramas através do *software* do equipamento, que integra os picos de redução das amostras em cada etapa e calcula a quantidade total de hidrogênio consumido.

3.3.6 Medida de Área Superficial Específica

Visto que a catálise heterogênea é um fenômeno de superfície, o conhecimento da área superficial específica de um catalisador é importante na interpretação de sua atividade catalítica. A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados ou mássicos (FIGUEIREDO, 1987).

No presente trabalho, as medidas de área superficial específica das amostras foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) usando o equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020. A amostra foi colocada em uma cela, que foi submetida ao vácuo, a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 2 h para a limpeza da superfície. Em seguida, a cela foi transferida para uma unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entrou em contato com a amostra, dando início à análise, com a passagem do gás adsorvato (nitrogênio) na amostra.

3.3.7 Avaliação dos Sítios Metálicos e Ácidos Através da Desidrogenação do Cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano pode ser utilizada como uma reação modelo, que nos permite conhecer parâmetros cinéticos dessa reação e correlacioná-los com as propriedades dos catalisadores (SCHMAL, 2011).

Essa reação ocorre apenas sobre os sítios metálicos transformando o cicloexano em benzeno e hidrogênio, de acordo com a Equação 58.



A reação é insensível à estrutura, o que significa que a taxa de reação é diretamente proporcional à área metálica do catalisador, independente do arranjo e do tamanho dos cristais; desse modo, ela pode ser empregada como reação modelo na caracterização indireta dos sítios metálicos (SCHMAL, 2011).

Por meio da reação de isomerização há formação de metilciclopentano, uma reação típica dos sítios ácidos que é sensível à estrutura, isto é, depende de um arranjo específico de átomos (*ensembles*) para ocorrer; desse modo, ela pode ser empregada como reação modelo na caracterização indireta dos sítios ácidos (SINFELT, 1983).

Neste trabalho, os catalisadores monometálicos (Amostra N e C) e os catalisadores bimetálicos contendo 50% de níquel e 50% cobalto, obtidos por coimpregnação (NC5) e por impregnações sucessivas (NC5 IS) foram avaliados na reação de desidrogenação de cicloexano, com o objetivo de avaliar o desempenho da função metálica. As análises das demais amostras não puderam ser realizadas em tempo hábil.

A reação foi conduzida, durante 60 min, em um reator de quartzo de leito fixo, contendo 0,1 g de catalisador, que foi ativado *in situ* nas mesmas condições do teste catalítico, sob pressão atmosférica e relação molar hidrogênio/cicloexano= 11,2 e $\text{WHSV} = 3,74 \text{ h}^{-1}$. O cicloexano foi alimentado, ao reator, por uma bomba de seringa Cole Palmer à velocidade constante. A temperatura da reação foi ajustada a 300 ° C.

Os experimentos foram realizados no *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE), Santa Fe, Argentina.

3.3.8 Determinação do Teor de Carbono Depositado

Para quantificar o coque depositado sobre os catalisadores, ao longo da reação, determinou-se o teor de carbono de todas as amostras, após cada experimento de avaliação catalítica na reforma do glicerol.

Durante os experimentos, a amostra foi acondicionada em um porta-amostra de estanho, que foi introduzido em um reator vertical de quartzo e aquecido até 1000 °C, sob fluxo constante de hélio aquecido. Os experimentos foram conduzidos em um equipamento Elemental Analyser modelo EA1110 CHNS-O, equipado com coluna Porapak PQS e um detector de condutividade térmica, que permitia determinar as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre nas amostras.

O equipamento empregado pertence ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DA GLICERINA

Na avaliação dos catalisadores, a mistura água/glicerol foi alimentada, através de uma bomba dosadora, até o vaporizador. O vapor gerado foi, então, alimentado a um reator tubular de leito fixo, construído em quartzo, que foi acondicionado em um forno, mantido na temperatura de reação. A mistura efluente do reator passou por um condensador, onde ocorreu a separação da fase líquida e gasosa. A fase líquida foi coletada e acumulada durante a reação, ao final da qual foi analisada. O efluente gasoso atravessou, primeiramente, um filtro empacotado com sílica, com o objetivo de reter vestígios da fase líquida e foi analisado em um cromatógrafo acoplado em linha com o reator.

Os catalisadores (0,15 g) foram aquecidos a 500 °C (exceto o material isento de níquel, que foi aquecido a 600 °C), por 30 min, sob fluxo (30 mL min⁻¹) de uma corrente de hidrogênio. Em seguida, o sistema foi purgado sob fluxo de nitrogênio (30 mL min⁻¹) até alcançar a temperatura de reação (600 °C). Durante a reação,

empregou-se uma razão molar água:glicerol de 9:1 com uma vazão de alimentação de $2,5 \text{ mL h}^{-1}$, obtida com uma bomba dosadora de alta precisão. Cada corrida durou 5 h.

A análise dos produtos gasosos foi conduzida usando um cromatógrafo Varian Chrompack modelo GC-3800, com dois canais: o primeiro, que utilizou duas colunas em série: Porapak-N com 2 m de comprimento, destinada à separação de dióxido de carbono e eteno e Peneira Molecular 13X com 13 m de comprimento, destinada à eluição do nitrogênio, monóxido de carbono e metano, ambas com 1/8" de diâmetro interno e utilizando hélio como gás de arraste. No segundo canal, empregou-se apenas a Peneira Molecular 13X, destinada exclusivamente à separação do hidrogênio, sendo o nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em cada um deles, utilizou-se um detector de condutividade térmica. Na análise desses produtos, foram preparadas curvas analíticas de calibração utilizando padrões de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno.

O rendimento (Y_i) aos produtos foi determinado considerando a razão entre um mol de produto formado (mol_i) por mol de glicerol alimentado ($\text{mol}_{\text{glicerol alimentado}}$), como mostra a Equação 59. A seletividade (S_i) aos produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre um mol de produto formado e um mol de glicerol convertido ($\text{mol}_{\text{glicerol convertido}}$), como mostra a Equação 60.

$$Y_i = (\text{mol}_i / \text{mol}_{\text{glicerol alimentado}}) \cdot 100 \quad (59)$$

$$S_i = (\text{mol}_i / \text{mol}_{\text{glicerol convertido}}) \cdot 100 \quad (60)$$

A quantificação do glicerol não convertido durante a reação foi conduzida preparando-se uma curva de calibração utilizando padrões externos do glicerol, com base na curva analítica. Multiplicando esta concentração pelo volume do efluente coletado, determinou-se a quantidade de matéria do glicerol não reagido, podendo-se calcular a conversão do glicerol (X_{glicerol}), como mostra a Equação 61, em que n_{total} é a quantidade de matéria total alimentada de glicerol e n_{residual} é a quantidade de matéria não reagida de glicerol.

$$X_{\text{glicerol}} = [(n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}) / n_{\text{total}}] \cdot 100 \quad (61)$$

A planta de avaliação dos catalisadores pertence ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

Os resultados de análise química elementar das amostras são mostrados na Tabela 4.1. Pode-se observar que os métodos de impregnação da fase ativa utilizados neste trabalho (coimpregnação e impregnações sucessivas) permitiram a incorporação quantitativa da carga do(s) metal(ais), resultando em valores experimentais de concentração muito próximos dos valores teóricos.

Tabela 4.1. Resultados de análise química elementar dos catalisadores obtidos. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

AMOSTRA	Nominal			Experimental		
	% La	% Ni	% Co	% La	% Ni	% Co
N	72,2	15,0	-	71,6 ± 0,5	15,1 ± 0,6	-
NC3	72,2	10,5	4,5	71,8 ± 0,6	11,0 ± 0,7	4,7 ± 0,8
NC3IS	72,2	10,5	4,5	71,5 ± 0,6	10,7 ± 0,5	4,9 ± 0,6
NC5	72,2	7,5	7,5	71,6 ± 0,4	7,6 ± 0,7	7,7 ± 0,7
NC5IS	72,2	7,5	7,5	71,7 ± 0,7	7,5 ± 0,5	7,7 ± 0,7
NC7	72,2	4,5	10,5	71,6 ± 0,4	4,6 ± 0,6	10,8 ± 0,5
NC7IS	72,2	4,5	10,5	71,8 ± 0,6	4,5 ± 0,4	10,7 ± 0,6
C	72,2	-	15,0	71,5 ± 0,6	-	15,1 ± 0,8

As porcentagens de lantânio, em todos os catalisadores, foram levemente abaixo do valor teórico, o que pode ser atribuído ao possível ganho de massa das amostras devido à sua interação com a água e/ou com o dióxido de carbono da atmosfera. É conhecido (IVANOVA, 2005) que o óxido de lantânio se hidrata em contato com moléculas de água, formando o hidróxido de lantânio. Além disso,

esses sólidos podem quimissorver o dióxido de carbono atmosférico devido às propriedades básicas do óxido de lantânio, formando carbonatos superficiais.

As porcentagens de cobalto e níquel, em todos os catalisadores, foram próximas aos valores teóricos, evidenciando que, tanto o método de coimpregnação, quanto o método de impregnações sucessivas foram eficientes em incorporar os metais no óxido de lantânio.

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier do precursor do suporte (hidróxido de lantânio, $\text{La}(\text{OH})_3$) e do suporte (óxido de lantânio, La_2O_3) estão apresentados na Figura 4.1.

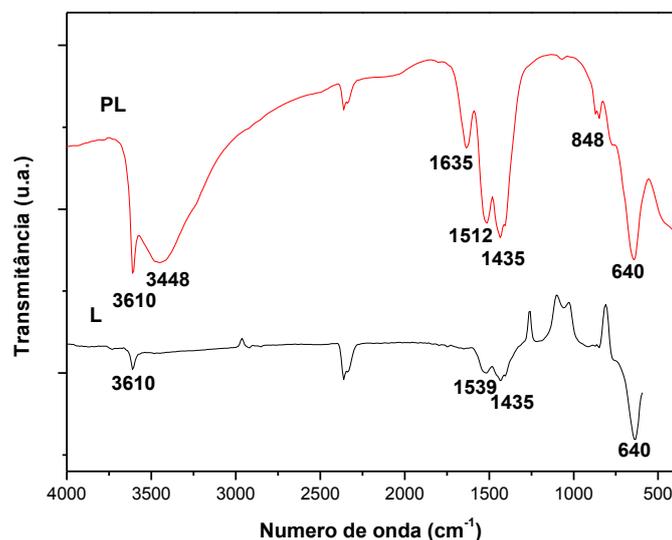


Figura 4.1. Espectros de FTIR do precursor do suporte (Amostra PL) e do suporte (Amostra L).

O espectro do precursor do suporte (sólido obtido após a etapa de lavagem na síntese do suporte) apresentou duas bandas intensas referentes à ligação O-H: uma observada em 3610 cm^{-1} , que pode ser atribuída às espécies hidroxila coordenadas ao cátion lantânio trivalente (XIN *et al.*, 2014) e outra detectada em

3448 cm^{-1} , associada ao estiramento axial da ligação O-H no sólido (NYQUIST e KAGEL, 1971). A banda intensa, observada em 1512 cm^{-1} , é atribuída às espécies carbonato, oriundas da reação ácido-base entre o dióxido de carbono (um ácido de Lewis) e a espécie hidroxila (uma base de Lewis), enquanto a banda em 1635 cm^{-1} indica a presença de espécies bicarbonato resultantes, também, da reação ácido-base entre o dióxido de carbono e as espécies hidroxila superficiais (BINET *et al.*, 1999). Em 1435 cm^{-1} e 848 cm^{-1} , são detectadas duas bandas intensas referentes à ligação N-O das espécies nitrato do precursor metálico, indicando que a etapa de lavagem não foi eficiente para a remoção dessas espécies do sólido (NYQUIST e KAGEL, 1971). Nota-se, também, a presença de uma banda em 640 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação La-O (DAVIDOV *et al.*, 1995).

O espectro do suporte apresentou uma banda fraca em 3610 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico da ligação O-H, que pode ser atribuído às espécies hidroxila coordenadas ao cátion lantânio trivalente. Por outro lado, a banda em 1539 cm^{-1} está relacionada às espécies carbonato, oriundas da reação do dióxido de carbono adsorvido pelo óxido de lantânio. Devido às propriedades superficiais básicas do óxido de lantânio, o dióxido de carbono atmosférico age como um contaminante inevitável, uma vez que essa substância atua como um ácido de Lewis, reagindo com íons O^{2-} superficiais para formar espécies carbonato (BINET *et al.*, 1999). Comparando-se os espectros, observa-se a presença da banda em 1435 cm^{-1} , referente à ligação N-O das espécies nitrato do precursor metálico, indicando que a calcinação, conduzida a 650 °C, não foi suficiente para a remoção dessas espécies do sólido (NYQUIST e KAGEL, 1971). Nota-se, também, a presença da banda em 640 cm^{-1} , em ambos os espectros, referente ao estiramento da ligação La-O (DAVIDOV *et al.*, 1995).

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier dos sólidos obtidos pelo método de coimpregnação, antes e após a etapa de calcinação, estão apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3.

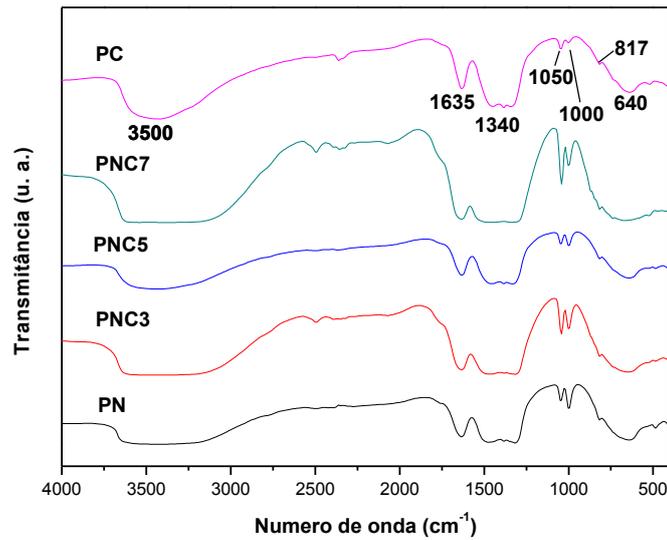


Figura 4.2. Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3, PNC5 e PNC7: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

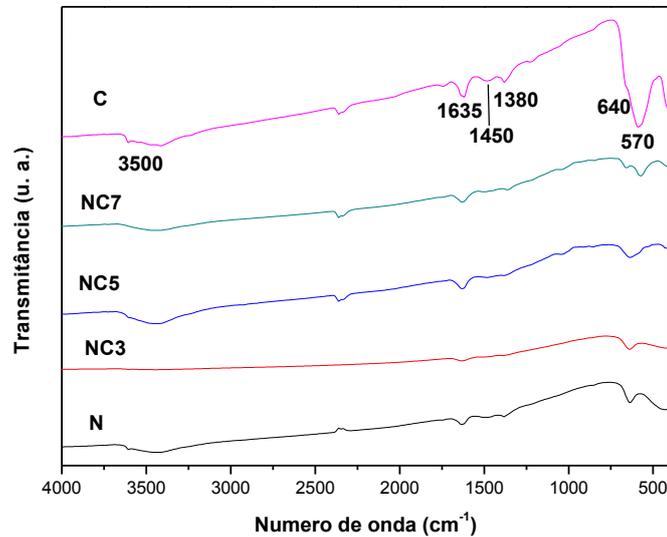


Figura 4.3. Espectros de FTIR dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Todos os espectros dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação, bem como aqueles dos catalisadores monometálicos (Figura 4.2), apresentaram uma banda larga em 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento axial

assimétrico da ligação O-H, proveniente da água adsorvida pelo sólido e/ou da reação ácido-base com o óxido de lantânio (NYQUIST e KAGEL, 1971). Além disso, notou-se uma banda em 1635 cm^{-1} relacionada às espécies bicarbonato, bem como absorções em 1340 , 1050 e 1000 cm^{-1} , referentes às espécies carbonato (BINET *et al.*, 1999). As bandas em 1450 e em 817 cm^{-1} são referentes à ligação N-O das espécies nitrato, provenientes dos precursores metálicos utilizados. Em 640 cm^{-1} há uma banda referente à ligação La-O (NIQUIST e KAGEL, 1971).

Os espectros dos catalisadores (obtidos pelo método de coimpregnação), bem como, os catalisadores monometálicos, mostrados na Figura 4.3, apresentaram uma banda larga em 3500 cm^{-1} referente ao estiramento axial assimétrico da ligação O-H da água adsorvida pelo óxido de lantânio (NYQUIST e KAGEL, 1971). A absorção em 1635 cm^{-1} está relacionada às espécies bicarbonato, enquanto aquela 1380 cm^{-1} se refere às espécies carbonato (NYQUIST e KAGEL, 1971). Apenas os catalisadores monometálicos apresentaram espectros com uma banda em 1450 cm^{-1} , referente à ligação N-O das espécies nitrato proveniente dos precursores metálicos utilizados, indicando que a calcinação conduzida a 650 °C não foi suficiente para a remoção dessas espécies nos sólidos. Isto sugere que o cobalto, quando incorporado pelo método de coimpregnação em catalisadores de níquel, facilita a saída dos íons nitrato do sólido. Na região entre 570 cm^{-1} e 640 cm^{-1} , são observadas bandas referentes à ligação entre metal e oxigênio (M-O).

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier dos sólidos obtidos pelo método de impregnações sucessivas, antes e após a etapa de calcinação, estão apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5.

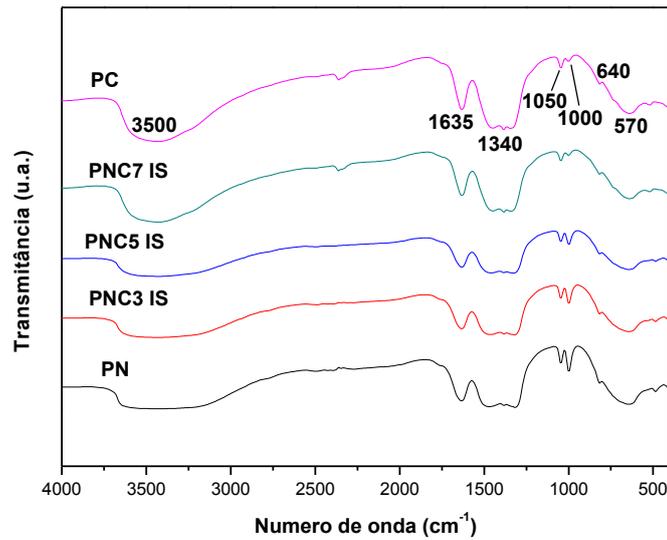


Figura 4.4. Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3, PNC5 e PNC7: precursores dos catalisadores bimetalicos com 4,5; 7,5 e 10,5% de cobalto e 10,5; 7,5 e 4,5 % de níquel, respectivamente, suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15 %) suportado em óxido de lantânio.

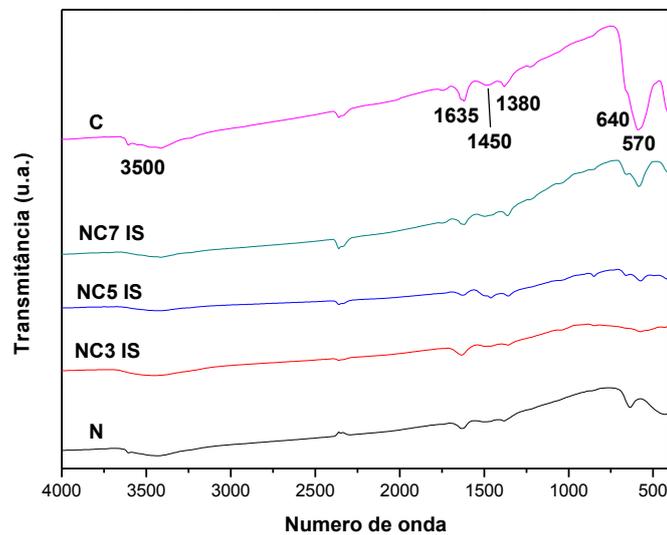


Figura 4.5. Espectros de FTIR dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Os espectros dos precursores dos catalisadores, obtidos pelo método de impregnações sucessivas, apresentaram um perfil semelhante àqueles dos sólidos obtidos por coimpregnação, apresentando as absorções no infravermelho nas mesmas regiões. O mesmo comportamento foi observado com os catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA

É conhecido (OZAWA *et al.*, 2006, MOURA *et al.*, 2007) que a decomposição térmica do hidróxido de lantânio hidratado ocorre em várias etapas, mostradas nas Equações 59 a 62. Pode ocorrer, concomitante a esses processos, a decomposição térmica do hidroxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e do oxicarbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), que podem ser formados a partir da adsorção do dióxido de carbono atmosférico pelo hidróxido de lantânio. Durante o aquecimento, o hidroxicarbonato de lantânio se decompõe para formar o oxicarbonato de lantânio, simultaneamente com a decomposição do hidróxido de lantânio (Equação 60). Por outro lado, o oxicarbonato de lantânio se decompõe em temperaturas acima de 600 °C.



As curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial do precursor do suporte (Amostra PL) estão apresentadas na Figura 4.6. Nas curvas de análise térmica diferencial, os processos exotérmicos aparecerem como curvas com um ponto de mínimo.

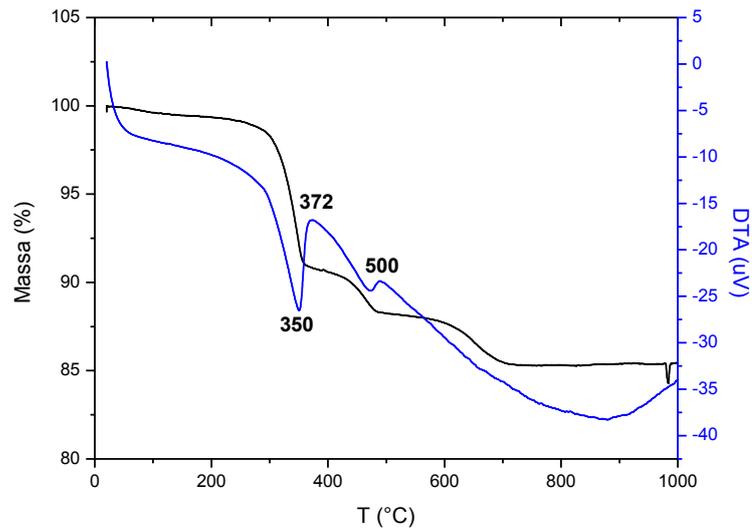


Figura 4.6. Curva de termogravimetria (em preto) e de análise térmica diferencial (em azul) do precursor do suporte. Amostra PL: precursor do suporte (óxido de lantânio).

Analisando-se a curva de análise térmica diferencial, pode-se observar a ocorrência de três picos, relacionados à formação do óxido de lantânio; esses eventos são acompanhados de variações de massa, como mostram as curvas de termogravimetria; neste caso, observa-se uma perda total de 14,6 % de massa. O evento exotérmico, em 350 °C, pode ser relacionado com a formação do óxi-hidróxido de lantânio a partir do hidróxido de lantânio, ocorrendo liberação de água oriunda dessa decomposição (Equação 60), que ocorre simultaneamente com a decomposição térmica do hidroxicarbonato de lantânio, para formar o oxicarbonato de lantânio (OZAWA *et al.*, 2006, MOURA *et al.*, 2007). A água liberada por esses dois processos é responsável pela perda de massa, evidenciada na curva de termogravimetria, que representa uma diminuição de 9,0 % da massa do sólido (ou 61,6 % da perda de massa total). Por outro lado, o processo endotérmico em 372 °C pode ser atribuído à saída de espécies nitrato que, de acordo com a curva de termogravimetria, é acompanhada de uma perda de massa de 3,0%, evidenciando que esses íons não foram eliminados na etapa de lavagem durante a preparação do sólido precursor, como mostrado pela espectroscopia no infravermelho. O pico em 500 °C indica uma reação endotérmica e pode ser atribuído à decomposição do óxi-hidróxido de lantânio para formação do óxido de lantânio hidratado, à decomposição térmica do oxicarbonato de lantânio e à desidratação do óxido de lantânio que

ocorreram concomitantemente (Equações 61 e 62). Os dois últimos eventos são responsáveis pela perda de 2,6 % de massa do sólido, visto que, o processo de decomposição do óxi-hidróxido de lantânio não é acompanhado de perda de massa (Equação 61).

A partir dos resultados de análise térmica, foi estabelecida a temperatura de calcinação do suporte em 650 °C, sob atmosfera oxidante.

As curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial dos precursores dos catalisadores, obtidos pelo método de coimpregnação, estão apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente. Pode-se observar, na curva de termogravimetria dos precursores dos catalisadores monometálicos e naqueles obtidos por coimpregnação, a presença de dois eventos térmicos com perda de massa. O primeiro deles, na região próxima a 70 °C, está associado à eliminação de água e compostos voláteis. O outro, correspondente a uma perda de massa acentuada (cerca de 50%), na região de 330 °C (Tabela 4.2), está relacionado à eliminação dos íons nitrato oriundos dos sais precursores.

A Tabela 4.2 mostra, ainda, que houve um aumento da perda de água e de materiais voláteis nos sólidos contendo cobalto e níquel. Isto indica que a presença de cobalto facilita a dessorção dessas espécies do catalisador.

Tabela 4.2. Temperatura (obtida por análise térmica diferencial) dos eventos térmicos e perda de massa (obtida por termogravimetria) dos precursores dos catalisadores preparados pelo método de coimpregnação. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3, PNC5 e PNC7: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Amostra	Eliminação de água e compostos voláteis		Eliminação dos íons nitrato		Perda total de massa (%)
	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	
PN	17,6	76	32,3	332	49,9
PNC3	17,6	73	33,5	328	51,1
PNC5	19,6	80	26,3	327	45,9
PNC7	22,6	70	29,6	322	52,2
PC	24,6	57	22,1	335	46,7

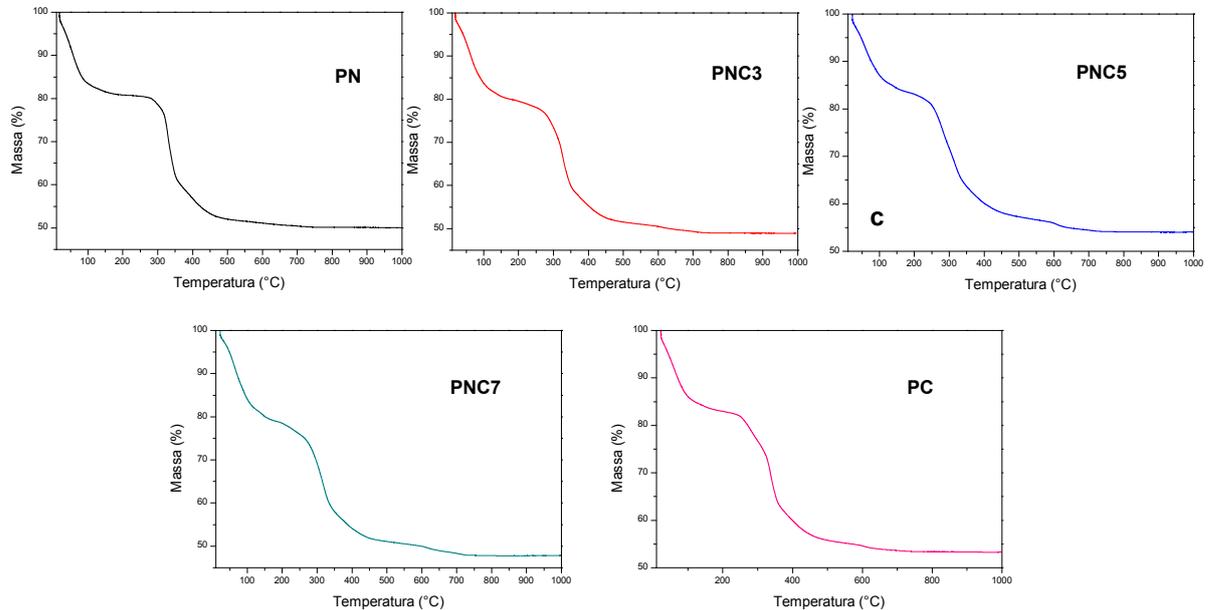


Figura 4.7. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3, PNC5 e PNC7: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5%) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Na curva de análise térmica diferencial, podem ser observados dois eventos relacionados à formação dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação, que são correspondentes aos processos observados por termogravimetria. O primeiro deles é um fenômeno exotérmico com um pico centrado em 70 °C, que pode ser correlacionado com a liberação de água e voláteis adsorvidos no sólido. O segundo evento, associado a um pico centrado em 330 °C, é um processo exotérmico que pode ser atribuído à saída de espécies nitrato, como observado por termogravimetria e por espectroscopia no infravermelho.

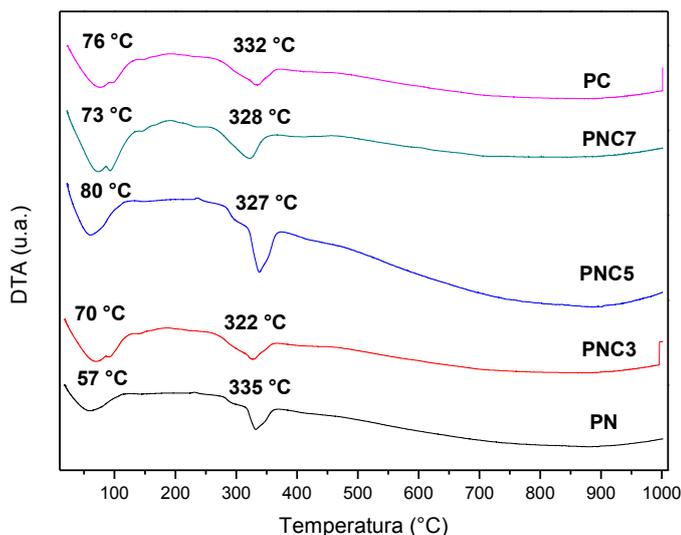


Figura 4.8. Curvas de análise térmica diferencial dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio. Amostras PNC3, PNC5 e NC7: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Observa-se, pela Tabela 4.2, que a temperatura de eliminação da água e de compostos voláteis dos catalisadores de níquel diminuiu com a adição de cobalto pelo método de coimpregnação, exceto no caso da Amostra PNC5. Da mesma maneira, a temperatura da eliminação dos íons nitrato provenientes do precursor metálico foi diminuída, isto é, quando o níquel e cobalto foram incorporados por coimpregnação, a saída dos íons nitrato, durante o tratamento térmico foi facilitada, em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho.

As curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação, após a incorporação do cobalto, estão apresentadas nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. Nas curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas, são observados dois eventos com perda de massa. O primeiro deles relacionado à perda de água e de compostos voláteis (OZAWA *et al.*, 2006, MOURA *et al.*, 2007), que ocorreu em temperaturas inferiores àsquelas do precursor do catalisador baseado em níquel, como pode ser evidenciado na Tabela 4.3. Isto indica que a presença de cobalto facilita a dessorção dessas espécies do catalisador. A mesma tendência foi observada com os catalisadores

sintetizados pelo método de coimpregnação. O segundo evento está associado à eliminação dos íons nitrato (OZAWA *et al.*, 2006, MOURA *et al.*, 2007), oriundos dos sais precursores e ocorreu em temperaturas inferiores às das dos catalisadores monometálicos, como mostrado na Tabela 4.3. Isto indica que a presença simultânea de níquel e cobalto, impregnados sucessivamente, facilita a saída dos íons nitrato dos sólidos.

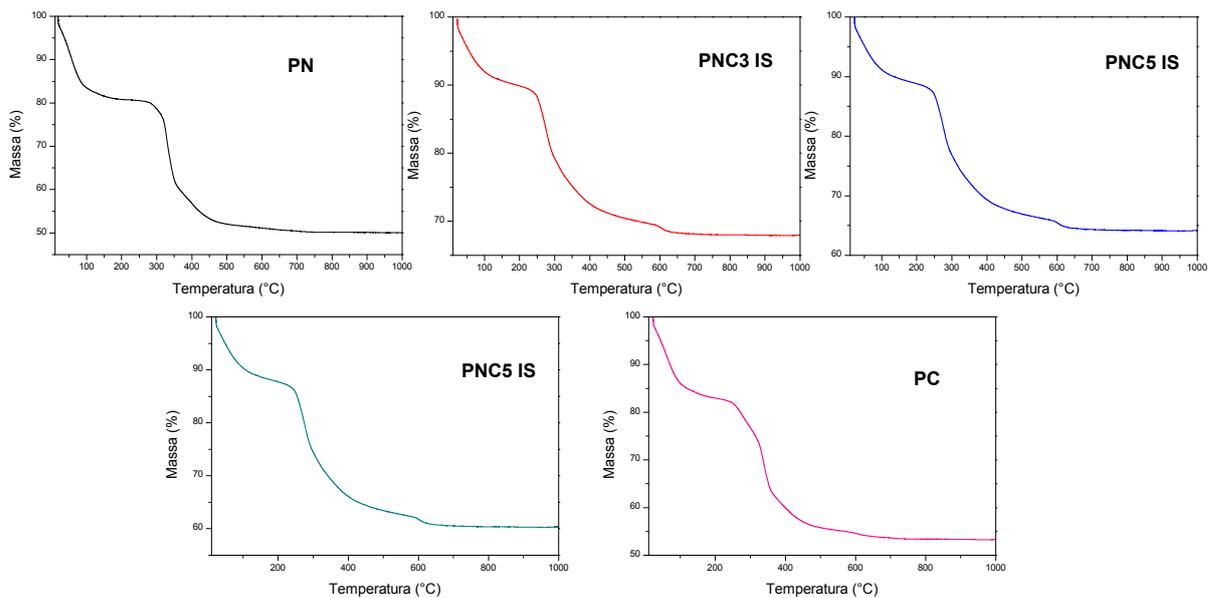


Figura 4.9. Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra PN: precursor de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3 IS, PNC5 IS e PNC7 IS: precursores catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; e Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Em concordância com esses resultados, as curvas de análise térmica diferencial dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas mostraram dois eventos, relacionados às perdas de massa observadas por termogravimetria: o fenômeno exotérmico em torno de 60 °C pode ser correlacionado com a liberação de água e materiais voláteis adsorvidos no sólido. Em 280 °C, ocorreu um processo exotérmico que pode ser atribuído à saída de espécies nitrato.

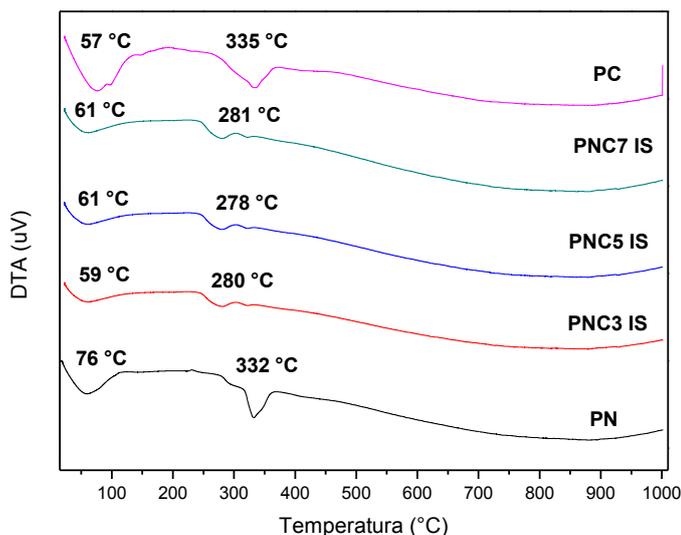


Figura 4.10. Curvas de análise térmica diferencial dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3 IS, PNC5 IS e PNC7 IS: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Tabela 4.3. Temperatura (obtida por análise térmica diferencial) dos eventos térmicos e perda de massa (obtida por termogravimetria) dos precursores dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra PN: precursor do catalisador de níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras PNC3 IS, PNC5 IS e PNC7 IS: precursores dos catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra PC: precursor do catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Amostra	Eliminação de água e compostos voláteis		Eliminação dos íons nitrato		Perda total de massa (%)
	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	
PN	17,6	76	32,3	332	49,9
PNC3 IS	11,7	59	20,3	280	32,0
PNC5 IS	12,8	61	23,1	278	35,9
PNC7 IS	10,6	61	29,1	281	39,7
PC	24,6	57	22,1	335	46,7

Pela Tabela 4.3, nota-se que a adição de cobalto pelo método de impregnações sucessivas, aos catalisadores de níquel, diminuiu a temperatura da eliminação dos íons nitrato provenientes do precursor metálico. Isto indica que a incorporação do níquel e cobalto, por impregnações sucessivas, facilita a saída dos íons nitrato, durante o tratamento térmico, em concordância com os resultados de espectroscopia no infravermelho.

Desse modo, pode-se concluir que, independente do método de incorporação do cobalto aos catalisadores de níquel, a presença desse metal diminui a temperatura de eliminação dos íons nitrato provenientes do precursor metálico.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O difratograma do suporte está apresentado na Figura 4.11 e as distâncias interplanares calculadas pela Lei de Bragg (Equação 56) estão apresentadas na Tabela 4.4. Observa-se a presença das fases óxido de lantânio, La_2O_3 (JCPDS 73-2131), e hidróxido de lantânio, $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 83-2034), ambas apresentando geometria hexagonal primitiva. A presença do hidróxido de lantânio está em concordância com a banda fraca em 3610 cm^{-1} no espectro no infravermelho, referente à deformação axial simétrica da ligação O-H atribuída às espécies hidroxila coordenadas ao cátion lantânio trivalente.

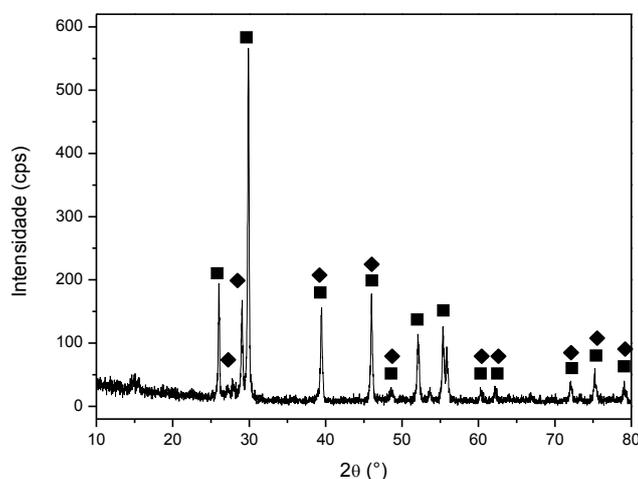


Figura 4.11. Difratograma do suporte baseado em óxido de lantânio (Amostra L). La_2O_3 . ■ La_2O_3 ◆ $\text{La}(\text{OH})_3$.

Tabela 4.4. Distâncias interplanares (d) do suporte (Amostra L) calculadas pela Lei de Bragg.

La ₂ O ₃ d (Å) ± 0,05	La ₃ O ₂	La(OH) ₃	FASE(S)
	JCPDS 73-2141 d (Å) _(h k l)	JCPDS 83-2034 d (Å) _(h k l)	
3,42	3,41 _(1 0 0)	----	La ₂ O ₃
3,28	----	3,27 _(1 1 0)	La(OH) ₃
3,21	----	3,19 _(1 0 1)	La(OH) ₃
3,07	3,06 _(0 0 2)	----	La ₂ O ₃
2,99	2,98 _(0 1 1)	----	La ₂ O ₃
2,28	2,28 _(0 1 2)	2,28 _(2 0 1)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,97	1,97 _(1 1 0)	1,93 _(0 0 2)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,87	1,88 _(1 1 1)	1,87 _(2 1 1)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,76	1,75 _(1 0 3)	----	La ₂ O ₃
1,71	1,71 _(2 0 0)	----	La ₂ O ₃
1,66	1,66 _(1 1 2)	1,66 _(1 1 2)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,65	1,64 _(2 0 1)	1,64 _(2 2 0)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,54	1,53 _(0 0 4)	1,57 _(3 1 0)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,49	1,49 _(2 0 2)	1,51 _(2 2 1)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,31	1,31 _(0 2 3)	1,30 _(2 3 0)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,26	1,26 _(1 2 1)	1,25 _(1 0 3)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃
1,21	1,21 _(1 1 4)	1,22 _(3 1 2)	La ₂ O ₃ ou La(OH) ₃

(h k l): índices de Miller

O cálculo do tamanho dos cristais de óxido de lantânio e de hidróxido de lantânio foi realizado empregando-se a Equação de Scherrer. Foram utilizados os picos em 27,18° (d = 3,28 Å), correspondente ao plano (110) e em 29,90° (d = 2,99 Å), referente ao plano (011), por serem esses os picos mais intensos das fases hidróxido de lantânio e óxido de lantânio, respectivamente. O diâmetro do cristal da fase hidróxido de lantânio obtido foi igual a 28 nm, enquanto o diâmetro do cristal da fase óxido de lantânio foi igual a 76 nm. Isto indica o crescimento do cristal durante a formação do óxido de lantânio.

Os difratogramas dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação estão apresentados na Figura 4.12 e as distâncias interplanares calculadas pela Lei

de Bragg (Equação 56) estão apresentadas na Tabela 9. Observa-se a presença das fases do óxido misto de lantânio e níquel, LaNiO_3 (JCPDS 33-0710), de geometria cúbica primitiva e/ou óxido misto de lantânio e cobalto, LaCoO_3 (JCPDS 84-0848), de geometria cúbica de face centrada e do óxido de lantânio, La_2O_3 (JCPDS 73-2131), de geometria hexagonal primitiva nos sólidos. Os catalisadores baseado em níquel (Amostra N) e aqueles bimetálicos contendo 4,5% (Amostra NC3) e 7,5% de cobalto na fase ativa (Amostra NC5) apresentaram difratogramas com um pico em $43,4^\circ$ ($d = 2,08 \text{ \AA}$) referente à fase óxido de níquel, NiO (JCPDS-0643), de geometria cúbica de face centrada. Por outro lado, apenas o catalisador baseado em cobalto (Amostras LC) e aquele bimetálico contendo 10,5 % de cobalto (Amostra NC7) apresentaram um pico em $36,82^\circ$ ($d = 2,44 \text{ \AA}$) referente à fase óxido de cobalto, Co_3O_4 (JCPDS-1969), de geometria cúbica de face centrada.

Como mostrado na Figura 4.12, o perfil do difratograma do catalisador bimetálico mais rico em níquel (Amostra NC3) se assemelha àquele da Amostra LN, não sendo possível confirmar a presença do óxido de níquel, devido à coincidência dos picos dessa fase com aquelas das fases contendo lantânio (LaNiO_3 e/ou La_2O_3). Por outro lado, a Amostra NC5 é formada pelo óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de lantânio e cobalto (LaCoO_3), não sendo possível confirmar a presença de óxido de níquel (NiO), óxido de cobalto (Co_2O_3) ou óxido de níquel e lantânio (LaNiO_3), devido à coincidência dos picos com aqueles das outras fases. No caso da Amostra NC7, detectou-se a presença do óxido misto de lantânio e cobalto (LaCoO_3) e do óxido de cobalto (Co_2O_3), não sendo possível confirmar a presença de óxido de níquel (NiO), óxido de lantânio (La_2O_3) ou do óxido de níquel e cobalto (LaNiO_3), devido à coincidência dos picos com aqueles das outras fases. A Amostra C, por sua vez, é formada por óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de cobalto (Co_2O_3) e óxido de lantânio e cobalto (LaCoO_3).

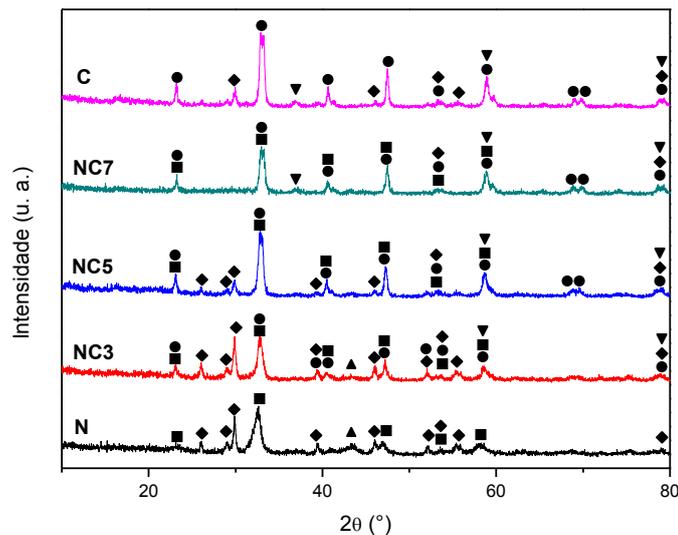


Figura 4.12. Difratoograma dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. ■ LaNiO_3 ; ● LaCoO_3 ; ◆ La_2O_3 ; ▲ NiO ; ▼ Co_3O_4 .

A partir da Tabela 4.5, pode-se observar que as distâncias interplanares referentes às fases LaMO_3 (sendo $M = \text{Ni}$ ou Co) não variaram com a adição do cobalto aos catalisadores de níquel quando incorporado pelo método de coimpregnação, em relação aos valores apresentados pelos sólidos contendo apenas níquel ou cobalto (Amostras N e C, respectivamente).

Empregando a Equação de Scherrer, foram obtidos os valores do diâmetro médio dos cristais de óxido misto de lantânio e níquel presentes no catalisador baseado em níquel (N) e dos cristais de óxido misto de lantânio e cobalto presentes no catalisador baseado em cobalto (C). Foram utilizados os picos em $32,64^\circ$ ($d = 2,74 \text{ \AA}$), correspondente ao plano (110), e em $32,88^\circ$ ($d = 2,72 \text{ \AA}$), também referente ao plano (110), por serem esses os picos mais intensos das fases do óxido misto de lantânio e níquel (LaNiO_3) e do óxido misto de lantânio e cobalto (LaCoO_3), respectivamente. O diâmetro do cristal da fase óxido misto de lantânio e níquel obtido foi igual a 17 nm, enquanto o diâmetro do cristal da fase óxido misto de lantânio e cobalto foi igual a 25 nm. Isto indica que o cristal contendo níquel é menor que o cristal contendo cobalto, como mostrado na Tabela 4.6.

O pico em $68,98^\circ$ ($d = 1,36$), corresponde ao plano (220) do cristal de óxido misto de lantânio e cobalto presente nos sólidos bimetálicos contendo 10,5% (NC7)

e 7,5% (NC5) de cobalto e no sólido baseado em cobalto (C). Usando esse pico, o diâmetro médio dos cristais dessa fase foi igual a 21 nm no sólido monometálico, 35 nm na Amostra NC7 e 67 nm na Amostra NC5. Portanto, à medida que se aumenta a carga de níquel nos sólidos bimetálicos, via coimpregnação, há um aumento do diâmetro médio dos cristais de óxido misto de lantânio e cobalto, como mostrado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação calculadas pela Lei de Bragg. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação. e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

d (Å) ± 0,05					d (Å)				
N	NC3	NC5	NC7	C	LaNiO ₃ JCPDS 33-0710	LaCoO ₃ JCPDS 84-0848	NiO JCPDS 78-0643	Co ₃ O ₄ JCPDS 78-1969	La ₂ O ₃ JCPDS 73-2141
3,85	3,84	3,84	3,83	3,84	3,85 _(1 0 0)	3,82 _(1 1 0)	----	----	----
3,42	3,42	3,42			----	----	----	----	3,41 _(1 0 0)
3,07	3,08	3,08			----	----	----	----	3,06 _(0 0 2)
2,98	2,99	2,99		2,98	----	----	----	----	2,98 _(0 1 1)
			2,44	2,44	----	----	----	2,44 _(3 1 1)	----
2,74	2,73	2,73	2,72	2,72	2,73 _(1 1 0)	2,72 _(1 1 0)	----	----	----
2,28	2,29				----	2,30 _(1 2 0)	----	----	2,28 _(0 1 2)
	2,23	2,23		2,22	2,23 _(1 1 1)	2,22 _(0 2 0)	----	----	----
2,08	2,08	2,08			----	----	2,09 _(2 0 0)	----	----
1,97	1,97	1,97		1,97	----	----	----	----	1,97 _(1 1 0)
1,94	1,92	1,93	1,91	1,91	1,93 _(2 0 0)	1,91 _(2 2 0)	----	----	----
1,76	1,76				----	1,76 _(1 2 0)	----	----	1,75 _(1 0 3)
1,71	1,71	1,72	1,71	1,72	1,73 _(2 1 0)	1,72 _(1 2 1)	----	----	1,71 _(2 0 0)
1,66	1,66	1,66		1,65	----	----	----	----	1,66 _(1 1 2)
1,58	1,58	1,57	1,57	1,57	1,58 _(2 1 1)	1,57 _(2 1 1)	----	1,56 _(5 1 1)	----
		1,36	1,36	1,36	----	1,36 _(2 2 0)	----	----	----
		1,35	1,35	1,35	----	1,34 _(2 2 4)	----	----	----
1,21	1,21	1,21	1,22	1,21	----	1,21 _(3 2 1)	----	1,22 _(6 2 2)	1,21 _(1 1 4)

(h k l): índices de Miller

O pico na região de $29,90^\circ$, correspondente ao plano (011), refere-se à fase óxido de lantânio em todos os sólidos, exceto no catalisador bimetálico contendo 10,5% (Amostra NC7) de cobalto, em que este pico não aparece. O diâmetro médio dos cristais de óxido de lantânio correspondente a esse plano foi calculado anteriormente, resultando em 76 nm. Dessa forma, nota-se que, ao impregnar a fase ativa, houve uma diminuição do diâmetro médio dos cristais. Os catalisadores monometálicos baseados em níquel (N) e cobalto (C) apresentaram valores iguais a 56 e 49 nm, respectivamente, indicando que o cristal presente no catalisador baseado em níquel é maior que o cristal presente no catalisador baseado em cobalto. De modo similar, a Amostra NC3 apresentou diâmetro médio igual a 45 nm, enquanto a Amostra NC5 apresentou um diâmetro médio igual a 40 nm, indicando que, quanto maior a carga de cobalto presente no catalisador bimetálico, menor é o diâmetro médio do cristal de óxido de lantânio presente, como mostrado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Diâmetro médios dos cristais, calculados a partir dos difratogramas de raios X e da Equação de Scherrer, do óxido misto de lantânio e níquel (LaNiO_3), de óxido misto de lantânio e cobalto (LaCoO_3) e de óxido de lantânio (La_2O_3) dos catalisadores obtidos por coimpregnação Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Amostra	Diâmetro médio do cristal (nm)			
	LaNiO_3 (110)	LaCoO_3 (110)	LaCoO_3 (220)	La_2O_3 (011)
N	17	----	----	56
NC3	----	----	----	45
NC5	----	----	67	40
NC7	----	----	35	----
C	----	25	21	49

Os difratogramas dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas estão apresentados na Figura 4.13 e as distâncias interplanares calculadas pela Lei de Bragg (Equação 56) estão mostradas na Tabela 4.6. Os resultados dos catalisadores monometálicos também são apresentados, para fins de comparação. Nos catalisadores bimetálicos, observa-se a presença das fases óxido

misto de lantânio e cobalto, LaCoO_3 (JCPDS 84-0848), de geometria cúbica de face centrada e a fase óxido de cobalto, Co_3O_4 (JCPDS-1969), de geometria cúbica de face centrada, mas não se pode confirmar a presença do óxido misto de lantânio e níquel, LaNiO_3 (JCPDS 33-0710), de geometria cúbica primitiva e do óxido de lantânio La_2O_3 (JCPDS 73-2131), de geometria hexagonal primitiva como fase segregada, devido à coincidência dos picos das diversas fases.

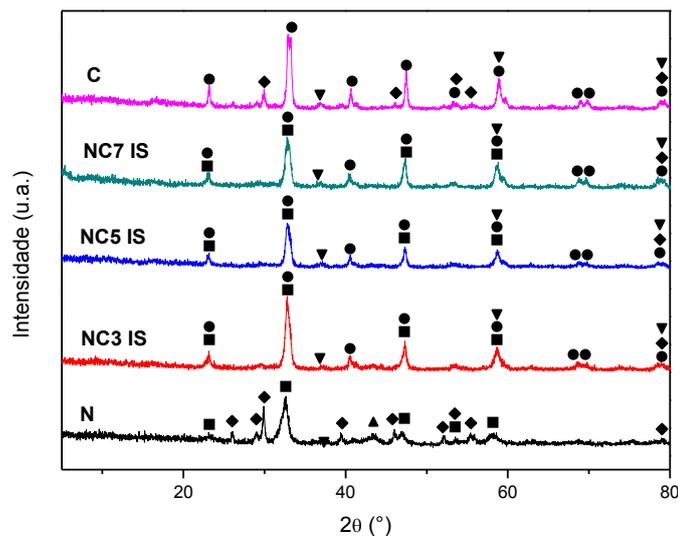


Figura 4.13. Difratograma dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas. Amostra N: catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$; Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio. ■ LaNiO_3 ; ● LaCoO_3 ; ◆ La_2O_3 ; ▲ NiO ; ▼ Co_3O_4 .

Ao comparar os métodos de incorporação da fase ativa, através das Tabelas 4.5 e 4.7, nota-se que não há variações nos valores das distâncias interplanares dos sólidos bimetálicos com mesma composição, mas sintetizados por diferente método de incorporação dos metais.

Apesar de todos os sólidos bimetálicos e o sólido baseado em cobalto apresentarem a fase óxido de cobalto do tipo espinélio (Co_3O_4), com $d \approx 2,44 \text{ \AA}$, correspondente ao plano (311), o diâmetro médio do cristal dessa fase não foi calculado, pois o pico não apresenta um formato gaussiano adequado para obter o valor da largura do pico à meia altura, termo B da Equação de Scherrer (Equação 57).

Tabela 4.7. Distâncias interplanares (d) dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas calculadas pela Lei de Bragg. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

d (Å) ± 0,05					d (Å)				
N	NC3IS	NC5IS	NC7IS	C	LaNiO ₃ JCPDS 33-0710	LaCoO ₃ JCPDS 84-0848	NiO JCPDS 78-0643	Co ₃ O ₄ JCPDS 78-1969	La ₂ O ₃ JCPDS 73-2141
3,85	3,84	3,84	3,86	3,84	3,85 ₍₁₀₀₎	3,82 ₍₁₁₀₎	----	----	----
3,42					----	----	----	----	3,41 ₍₁₀₀₎
3,07					----	----	----	----	3,06 ₍₀₀₂₎
2,98				2,98	----	----	----	----	2,98 ₍₀₁₁₎
2,74	2,73	2,73	2,73	2,72	2,73 ₍₁₁₀₎	2,72 ₍₁₁₀₎	----	----	----
	2,43	2,42	2,46	2,44				2,44 ₍₃₁₁₎	
2,28					----	2,30 ₍₁₂₀₎	----	----	2,28 ₍₀₁₂₎
	2,22	2,22	2,24	2,22	2,23 ₍₁₁₁₎	2,22 ₍₀₂₀₎	----	----	----
2,08					----	----	2,09 ₍₂₀₀₎	----	----
1,97				1,97	----	----	----	----	1,97 ₍₁₁₀₎
1,94	1,92	1,92	1,92	1,91	1,93 ₍₂₀₀₎	1,91 ₍₂₂₀₎	----	----	----
1,76					----	1,76 ₍₁₂₀₎	----	----	1,75 ₍₁₀₃₎
1,71	1,71	1,71	1,73	1,72	1,73 ₍₂₁₀₎	1,72 ₍₁₂₁₎	----	----	1,71 ₍₂₀₀₎
1,66				1,65	----	----	----	----	1,66 ₍₁₁₂₎
1,58	1,57	1,57	1,57	1,57	1,58 ₍₂₁₁₎	1,57 ₍₂₁₁₎	----	1,56 ₍₅₁₁₎	----
	1,37	1,36	1,36	1,36	----	1,36 ₍₂₂₀₎	----	----	----
	1,35	1,35	1,35	1,35	----	1,34 ₍₂₂₄₎	----	----	----
1,21	1,21	1,22	1,22	1,21	----	1,21 ₍₃₂₁₎	----	1,22 ₍₆₂₂₎	1,21 ₍₁₁₄₎

(h k l): índices de Miller

Por outro lado, todos os sólidos bimetálicos obtidos por impregnações sucessivas, e aquele baseado em cobalto (Amostra C), apresentaram o óxido misto de lantânio e cobalto (LaCoO₃) com $d \approx 2,22$ Å, correspondente ao plano (020). A Amostra C apresentou um diâmetro médio de cristal de 61 nm e a Amostra NC7 IS apresentou um diâmetro médio igual a 58 nm, enquanto a Amostra NC5 IS

apresentou diâmetro médio de 55 nm e a Amostra NC3 IS apresentou um valor de 52 nm. Desse modo, observou-se que com o aumento da carga de níquel, houve uma diminuição do diâmetro médio do cristal, como evidenciado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Diâmetros médios dos cristais, calculados a partir da Equação de Scherrer, de óxido misto de lantânio e cobalto (LaCoO_3) nos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação.e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Amostra	Diâmetro médio do cristal de LaCoO_3 (020)
N	---
NC3 IS	52
NC5 IS	55
NC7 IS	58
C	61

4.5 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

A Figura 4.14 exibe os perfis de redução dos catalisadores obtidos por coimpregnação. Os diversos picos, nas curvas, foram atribuídos a diferentes espécies de níquel e/ou cobalto, visto que o óxido de lantânio não se reduz na faixa de temperatura empregada nos experimentos. O perfil de redução do catalisador baseado em níquel (Amostra N) exibiu três picos. O primeiro deles, que se inicia em 150 °C, pode ser atribuído à redução dos íons nitrato, provenientes do material de partida, em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho (SANTOS, 2005). O segundo evento, que se inicia em 295 °C, refere-se à redução das espécies de níquel trivalente (Ni^{3+}), oriundos da fase óxido misto de lantânio e níquel e/ou do óxido de níquel para formar níquel bivalente (Ni^{2+}). Este evento corresponde à formação da espécie $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, produto da redução da espécie LaNiO_3 , como mostrado na Equação 63 (LIMA e ASSAF, 2007). O terceiro

evento, que se inicia em 450 °C, está associado à redução de espécies de níquel bivalente para formação do níquel metálico que se mantém suportado sobre o óxido de lantânio. O óxido de níquel formado como fase segregada, de acordo com a difração de raios X, pode estar sendo reduzido concomitante à espécie $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (LIMA e ASSAF, 2007).

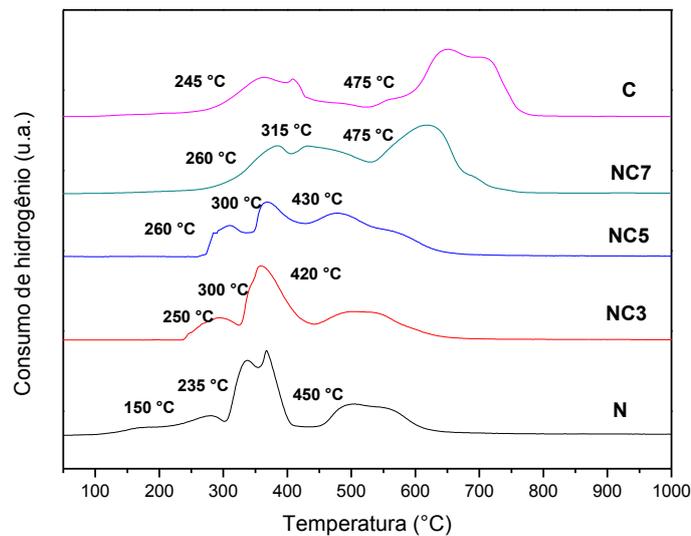


Figura 4.14. Perfis de redução dos catalisadores obtidos por coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

O perfil de redução do catalisador baseado em cobalto (C) exibiu dois picos. O primeiro evento, que se iniciou em 245 °C, se deve à redução das espécies de cobalto trivalente (Co^{3+}) para cobalto bivalente (Co^{2+}), oriundo tanto do óxido misto de lantânio e cobalto, quanto do óxido de cobalto (Co_3O_4), enquanto o segundo evento que se inicia em 475 °C se deve à redução das espécies Co^{2+} para formação do cobalto metálico (Co^0) que permanece suportado ao óxido de lantânio (MOURA *et al.*, 2012). Não foi observado um evento de redução atribuído à redução dos íons nitrato, provenientes do material de partida, detectado por espectroscopia no infravermelho. Isto sugere que essas espécies estejam sendo reduzidas concomitantemente com o cobalto trivalente.

Os catalisadores bimetálicos obtidos por coimpregnação apresentaram curvas com picos em temperaturas intermediárias, indicando que os processos de redução do níquel e cobalto ocorrem simultaneamente.

Nota-se que a adição de cobalto ao catalisador de níquel, pelo método de coimpregnação, deslocou os picos de redução para temperaturas mais baixas, como mostrado na Tabela 4.9, indicando que este dopante facilita a redução do níquel. No caso da Amostra NC7, a adição de cobalto desfavorece a redução do níquel.

Tabela 4.9. Temperatura dos eventos de redução dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação e valores do consumo total de hidrogênio. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Catalisador	1º evento de redução (°C)	2º evento de redução (°C)	3º evento de redução (°C)	Consumo experimental de hidrogênio (cm³ g⁻¹)	Consumo teórico de hidrogênio (cm³ g⁻¹)	Grau de redução (%)
N	150	235	450	133,3	317,4	42
NC3	250	300	420	127,1	316,7	40
NC5	260	300	430	125,7	316,2	40
NC7	260	315	475	121,7	315,7	38
C	245	475	---	107,3	315,0	34

Os valores de hidrogênio, requerido durante a redução dos catalisadores bimetálicos obtidos por coimpregnação, foi mais baixo que aqueles consumidos pelo catalisador de níquel, indicando que a presença do cobalto diminuiu a redutibilidade dos catalisadores baseados em níquel. Além disso, à medida que se adicionou uma carga maior de cobalto nos catalisadores preparados por coimpregnação, houve uma diminuição do hidrogênio requerido, indicando que o grau de redutibilidade dos catalisadores diminuiu com a carga de cobalto.

A Figura 4.15 exhibe os perfis de redução dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas. Os catalisadores bimetálicos obtidos por impregnações sucessivas apresentaram curvas com picos em temperaturas intermediárias, indicando que os processos de redução do níquel e cobalto ocorreram simultaneamente.

Nota-se que a adição de cobalto ao catalisador de níquel, preparado pelo método de impregnações sucessivas, deslocou os picos de redução para temperaturas mais altas, como mostrado na Tabela 4.10. Isto indica que esse dopante dificulta a redução do níquel. O consumo total de hidrogênio diminuiu com a adição do cobalto aos catalisadores de níquel, podendo-se inferir que a presença do cobalto diminui a redutibilidade dos catalisadores baseados em níquel.

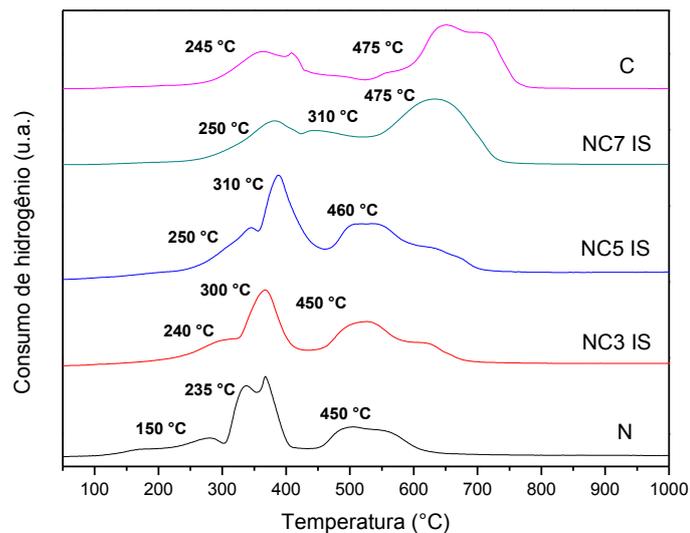


Figura 4.15. Perfis de redução dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Tabela 4.10. Temperatura dos eventos de redução dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas e valores do consumo total de hidrogênio. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Catalisador	1° evento de redução (°C)	2° evento de redução (°C)	3° evento de redução (°C)	Consumo total de hidrogênio (cm ³ g ⁻¹)	Consumo teórico de hidrogênio (cm ³ g ⁻¹)	Grau de redução (%)
N	150	235	450	133,3	317,4	42
NC3 IS	240	300	450	130,4	316,7	41
NC5 IS	250	310	460	122,8	316,2	39
NC7 IS	250	310	475	120,0	315,7	38
C	245	475	---	107,3	315,0	34

O consumo total de hidrogênio requerido pelos catalisadores bimetálicos obtidos por impregnações sucessivas foi mais baixo que o valor obtido pelo catalisador de níquel, indicando que a presença do cobalto diminuiu a redutibilidade dos catalisadores baseados em níquel. À medida que se adicionou uma carga mais alta de cobalto, aos catalisadores preparados por coimpregnação, houve uma diminuição do consumo de hidrogênio, indicando que o grau de redutibilidade dos catalisadores diminuiu com a carga de cobalto.

Nota-se que a adição de cobalto ao catalisador de níquel, pelo método de coimpregnação, deslocou os picos de redução para temperaturas mais baixas, indicando que este dopante facilita a redução do níquel, exceto no caso da Amostra NC7. Por outro lado, observou-se que a adição de cobalto, ao catalisador de níquel, pelo método de impregnações sucessivas, deslocou os picos de redução para temperaturas mais altas, indicando que este dopante dificulta a redução do níquel. Isto indica que o método de incorporação do níquel e do cobalto influencia na redução desses metais.

Ao comparar os valores do consumo total de hidrogênio requerido pelos catalisadores com mesma composição, mas sintetizados por métodos diferentes (coimpregnação, mostrados na Tabela 4.9 e impregnações sucessivas, mostrados na Tabela 4.10), nota-se que o consumo foi mais alto com os catalisadores obtidos por coimpregnação, indicando que esses sólidos são mais redutíveis.

4.6 MEDIDA DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

O óxido de lantânio, que foi o suporte catalítico utilizado neste trabalho, apresentou uma área superficial específica igual a $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor está de acordo com aquele obtido por Moura e colaboradores (2007), que empregaram os mesmos materiais de partida e método de preparação.

As áreas superficiais específicas dos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação estão apresentadas na Tabela 4.11. Nota-se que houve uma diminuição da área superficial específica dos catalisadores obtidos por coimpregnação em relação àquela do suporte. Além disso, observou-se uma diminuição da área superficial específica dos catalisadores bimetálicos em relação ao catalisador monometálico de níquel, indicando que a adição de cobalto, pelo

método de coimpregnação, aos catalisadores de níquel diminuiu a área superficial específica desses sólidos. Pode-se observar que o aumento da carga de cobalto presente não alterou a área superficial específica dos catalisadores bimetálicos.

Tabela 4.11. Valores de área superficial específica dos catalisadores obtidos por coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Amostra	S_g ($m^2 g^{-1}$)
N	14
NC3	10
NC5	10
NC7	11
C	12

S_g = área superficial específica

As áreas superficiais específicas dos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas estão apresentadas na Tabela 4.12. Nota-se que houve uma diminuição da área superficial específica dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas, em relação àquela do suporte. Observou-se, também, um aumento da área superficial específica dos catalisadores bimetálicos em relação ao sólido baseado em níquel, indicando que a adição de cobalto, pelo método de impregnações sucessivas, aos catalisadores de níquel aumentou a área superficial específica. Entretanto, o aumento da carga de cobalto nos sólidos não alterou a área superficial específica dos catalisadores bimetálicos.

Tabela 4.12. Valores de área superficial específica dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Amostra	S_g ($m^2 g^{-1}$)
N	14
NC3 IS	20
NC5 IS	18
NC7 IS	18
C	12

S_g = área superficial específica

Dessa forma, nota-se que há uma dependência do valor área superficial específica dos catalisadores bimetálicos com o método de impregnação dos metais. Ao se comparar as áreas superficiais específicas dos catalisadores bimetálicos com mesma composição, mas obtidos por métodos diferentes (Tabela 4.11 e 4.12), observa-se que os sólidos obtidos pelo método de impregnações sucessivas apresentam valores mais elevados de área superficial específica.

4.7 AVALIAÇÃO DOS SÍTIOS METÁLICOS E ÁCIDOS ATRAVÉS DA DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO

A Tabela 4.13 mostra os valores da conversão do cicloexano sobre os catalisadores obtidos, produzindo benzeno como único produto de desidrogenação. Pode-se observar que o catalisador monometálico de níquel produziu a maior quantidade de benzeno, indicando que ele possui a maior quantidade de átomos metálicos expostos, seguido pelos catalisadores bimetálicos preparados por coimpregnação e por impregnações sucessivas e pelo sólido baseado em cobalto.

A Tabela 4.13 também mostra a quantidade de metilciclopentano formado, através da reação de isomerização, uma reação típica dos sítios ácidos. Os resultados obtidos mostram que todos os catalisadores praticamente não possuem sítios ácidos suficiente para promover reações de isomerização. A adição do promotor cobalto favoreceu diminuiu ainda mais a atividade do catalisador na isomerização, que, assim como as reações formadoras de coque, são sensíveis à estrutura, que requerem um arranjo específico de átomos (*ensembles*) para ocorrer (SINFELT, 1983).

Tabela 4.13. Conversão do cicloexano a benzeno e a metilciclopentano (%) sobre os catalisadores monometálicos e bimetálicos obtidos por coimpregnação ou impregnações sucessivas. Amostra N: níquel suportado em óxido de lantânio; Amostras NC5 e NC5 IS: catalisadores contendo 7,5% de cobalto e 7,5% de níquel suportados em óxido de lantânio, obtido por coimpregnação (C) impregnações sucessivas (IS) e Amostra C: cobalto suportado em óxido de lantânio.

Amostra	Conversão a cicloexano (%)	Conversão a metilciclopentano (%)
N	13	1,2
NC5	3,7	0,3
NC5IS	3,0	0,1
C	2,0	0,0

4.8 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DA GLICERINA

A Tabela 4.14 apresenta os valores de conversão do glicerol obtidos sobre os catalisadores preparados por coimpregnação e o volume de efluente líquido coletado ao final da reação de reforma a vapor da glicerina. Nota-se que todos os catalisadores conduziram a conversões do glicerol superiores a 89%. O catalisador bimetalico com 70% de cobalto na fase ativa (Amostra NC7) conduziu à conversão de glicerol mais elevada (98%). Comparando-se os catalisadores monometálicos, nota-se que aquele baseado em cobalto levou a uma conversão de glicerol mais elevada que aquele baseado em níquel, indicando que o cobalto é mais ativo que o níquel, na reforma do glicerol.

Tabela 4.14. Efluente líquido coletado e conversão do glicerol conduzida pelos catalisadores obtidos pelo método de coimpregnação na reação de reforma a vapor da glicerina por 5 h a 600 °C numa razão de alimentação água:glicerol de 9:1. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Catalisador	Efluente líquido (mL)	Conversão do glicerol (%)
N	6,9	89
NC3	7,4	89
NC5	7,5	94
NC7	7,0	98
C	9,0	97

Observa-se que a adição de cobalto, pelo método de coimpregnação, aumentou a atividade dos catalisadores de níquel, conduzindo ao valor máximo de 98% de conversão sobre o catalisador bimetalico mais rico em cobalto (Amostra NC7). Além disso, a conversão do glicerol aumentou com a carga do cobalto. Por outro lado, a presença de cobalto nos catalisadores bimetalicos aumentou a quantidade de líquido coletado ao final da reação em relação ao catalisador de níquel. Esses produtos líquidos não são desejáveis, pois são oriundos de reações secundárias ou são produtos intermediários presentes no mecanismo reacional ou correspondem a glicerina e/ou água que não reagiram. Isto significa que a adição de

cobalto pelo método de coimpregnação, aos catalisadores de níquel, aumentou a atividade, mas aumentou a formação de produtos indesejáveis.

A Tabela 4.15 apresenta os valores de conversão do glicerol conduzida pelos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas e o volume de efluente líquido coletado ao final da reação de reforma a vapor da glicerina. Nota-se que todos os catalisadores conduziram a conversões de glicerol superiores a 89%. O catalisador bimetalico com 30% de cobalto na fase ativa (Amostra NC3 IS) conduziu à conversão de glicerol mais elevada (100%), sendo o catalisador mais ativo.

Tabela 4.15. Efluente líquido coletado e conversão do glicerol conduzida pelos catalisadores obtidos pelo método de impregnações sucessivas na reação de reforma a vapor da glicerina por 5 h a 600 °C numa razão de alimentação água:glicerol de 9:1. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Catalisador	Efluente líquido (mL)	Conversão do glicerol (%)
N	6,9	89
NC3 IS	4,8	100
NC5 IS	8,0	98
NC7 IS	7,0	96
C	9,0	97

Pode-se notar que a adição de cobalto, por impregnações sucessivas, aumentou a atividade dos catalisadores de níquel, conduzindo ao valor o máximo de 100% de conversão sobre aquele mais rico em níquel (Amostra NC3 IS). A atividade dos catalisadores diminuiu com o aumento do teor de cobalto nos sólidos. Entretanto, a presença de cobalto aumentou a quantidade de líquido coletado ao final da reação, em relação ao catalisador de níquel, com exceção do catalisador NC3IS. Isto significa que a adição de cobalto aos catalisadores de níquel, pelo método de impregnações sucessivas, aumentou a conversão, mas também aumentou a formação de produtos indesejáveis, com exceção do catalisador bimetalico com 30% de cobalto na fase ativa (Amostra NC3 IS) que foi o mais ativo da série e aquele que conduziu à menor produção de efluente líquido.

A comparação da conversão do glicerol obtida sobre catalisadores bimetalicos com mesma composição, mas obtidos por métodos diferentes (Tabela 4.14 e 4.15), mostra que os sólidos sintetizados por impregnações sucessivas foram os mais

ativos, exceto aqueles mais ricos em cobalto (Amostras NC7 e NC7 IS); neste caso, aquele obtido por coimpregnação foi o mais ativo.

Considerando a reação de reforma a vapor da glicerina (Equação 11), a razão H_2/CO teórica seria de aproximadamente 2,3 (mol/mol). Do mesmo modo, seria esperado um valor maior ou igual a 1,0 (mol/mol) da razão CO_2/CO , uma vez que, pela reação de deslocamento (Equação 9), o equilíbrio levaria a um valor da razão CO_2/CO teórico igual a 1,0 (mol/mol). Na reação de deslocamento, o monóxido de carbono formado durante a reação é convertido em dióxido de carbono e hidrogênio.

A seletividade média a produtos gasosos formados na reforma a vapor da glicerina e a formação de carbono por hora de reação sobre os catalisadores obtidos por coimpregnação são apresentados na Tabela 4.16. A razão H_2/CO foi analisada com o objetivo de se determinar a seletividade a hidrogênio, objetivo do trabalho, em detrimento da obtenção de gás de síntese, mistura de hidrogênio e monóxido de carbono.

Tabela 4.16. Seletividade média a produtos gasosos (mol produto/mol glicerol convertido), razão H_2/CO (mol/mol) e carbono (mmol/h) dos catalisadores obtidos por coimpregnação. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3, NC5 e NC7: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por coimpregnação e Amostra C: cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2/CO	C (mmol/h)
N	3,1	0,1	1,4	2,9	2,2	0,44
NC3	2,8	0,2	2,3	2,2	1,2	0,12
NC5	1,3	0,1	0,6	1,3	2,2	0,10
NC7	5,2	0,0	0,7	1,2	7,4	0,10
C	2,9	0,3	2,3	2,6	1,3	0,12

Ao comparar as seletividades dos catalisadores obtidos por coimpregnação e a monóxido de carbono dos catalisadores monometálicos (Tabela 4.14), percebe-se que ambos produziram altas concentrações de monóxido de carbono, especialmente aquele baseado em cobalto. Embora o catalisador baseado em níquel seja menos ativo, ele é mais seletivo a hidrogênio do que aquele baseado em cobalto. Esse resultado está em concordância com aquele obtido por Hirai e colaboradores (2005).

Observa-se, através da Tabela 4.16, que a razão H_2/CO obtida com os catalisadores bimetálicos foi mais alta apenas sobre a Amostra NC7. Dessa forma, a adição de cobalto (10,5%), ao catalisador de níquel, acarretou em uma melhoria na seletividade a hidrogênio em detrimento da seletividade a monóxido de carbono. Nota-se, também, que apenas a Amostra NC7 não foi seletiva a metano, um produto indesejável. Esse resultado está de acordo com o trabalho de Sanchez e Comelli (2014), de acordo com o qual a presença do cobalto, em catalisadores de níquel suportado em óxido de alumínio, em determinadas proporções, eleva a seletividade a hidrogênio e diminui a seletividade a monóxido de carbono e a metano, na reforma da glicerina em fase vapor. Da mesma forma que Mousinho e colaboradores (2011) ao estudar o desempenho catalítico de perovskitas baseadas em lantânio, níquel e/ou rutênio na reação de reforma do glicerol em fase líquida, percebeu que a adição de rutênio conduziu à formação de catalisadores mais ativos e contribuiu para aumentar a seletividade do catalisador a hidrogênio, produzindo quantidades insignificantes de metano, etano e eteno e diminuindo a produção monóxido de carbono.

Notou-se, também, que a adição de cobalto, em qualquer proporção estudada, diminuiu expressivamente a produção de coque sobre o catalisador nas condições da realização do teste catalítico, como mostra a Tabela 4.16. Esse resultado está de acordo com aqueles obtidos na avaliação dos sítios ácidos, através da desidrogenação do cicloexano, que mostrou que a adição de cobalto diminuiu a atividade do catalisador na isomerização e, portanto, reduz a acidez dos sólidos, desfavorecendo a formação de coque. Além disso, a adição de cobalto por coimpregnação, a partir de 50%, conduziu à mesma razão H_2/CO e à mesma seletividade a metano, em relação ao catalisador baseado em níquel (Tabela 4.16). Entretanto, o catalisador monometálico tem potencialmente uma vida útil mais curta, devido à deposição de coque que pode conduzir à sua desativação.

A partir desses resultados, pode-se inferir que a Amostra NC7 é o catalisador mais promissor, entre aqueles obtidos por coimpregnação, devido à sua elevada atividade e seletividade a hidrogênio, baixa seletividade a monóxido de carbono e inatividade a metano, além produzir uma baixa quantidade de coque. Este comportamento pode ser relacionado à dificuldade de redução das partículas metálicas, como observado por redução termoprogramada, devido à formação de óxidos mistos de lantânio e cobalto ou níquel, como detectado por difração de raios

X. É conhecido (LIMA et al., 2008) que a redução lenta de níquel conduz à formação de partículas metálicas menores e mais ativas

A seletividade média a produtos gasosos formados na reforma a vapor da glicerina e a formação de carbono por hora de reação dos catalisadores obtidos por coimpregnação são apresentados na Tabela 4.17. Observa-se, que os valores da razão H_2/CO obtidos sobre os catalisadores bimetálicos foram mais altos que aquele obtido sobre o catalisador baseado em níquel, isto é, a adição de cobalto aos catalisadores de níquel, obtidos por impregnações sucessivas, levou a um aumento na seletividade a hidrogênio em detrimento da seletividade a monóxido de carbono, um produto indesejável. Nota-se, também, que partir da adição de 30% de cobalto aos catalisadores de níquel por impregnações sucessivas há uma diminuição da seletividade indesejável a metano, visto que há uma diminuição da sua produção, como mostrado na Tabela 4.17. Esse resultado também está de acordo com o trabalho de Sanchez e Comelli (2014) em que a presença do cobalto, em catalisadores de níquel suportado em alumina, eleva a seletividade a hidrogênio e diminui a seletividade a monóxido de carbono e a metano na reação de reforma a vapor da glicerina. Da mesma forma que Mousinho e colaboradores (2011) ao estudar o desempenho catalítico de perovskitas baseadas em lantânio, níquel e/ou rutênio na reação de reforma do glicerol em fase líquida, observou que a adição de rutênio conduziu à formação de catalisadores mais ativos e contribuiu para aumentar a seletividade do catalisador a hidrogênio, produzindo quantidades insignificantes de metano, etano e eteno e diminuindo a produção monóxido de carbono.

Tabela 4.17. Seletividade média a produtos gasosos (mol produto/mol glicerol convertido), razão H_2/CO (mol/mol) e carbono (mmol/h) dos catalisadores obtidos por impregnações sucessivas. Amostra N: níquel (15%) suportado em óxido de lantânio; Amostras NC3 IS, NC5 IS e NC7 IS: catalisadores contendo níquel (10,5; 7,5 e 4,5 %) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio e obtidos por impregnações sucessivas; Amostra C: catalisador de cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio.

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2/CO	C (mmol/h)
N	3,1	0,1	1,4	2,9	2,2	0,44
NC3 IS	5,9	0,1	0,8	1,4	7,4	0,07
NC5 IS	2,4	0,0	0,4	0,5	6,0	0,09
NC7 IS	6,1	Traços	0,7	1,5	8,7	0,09
C	2,9	0,3	2,3	2,6	1,3	0,12

A adição de cobalto, nas proporções estudadas, diminuiu expressivamente a produção de coque sobre os catalisadores de níquel, nas condições da realização do teste catalítico, como mostra a Tabela 4.17.

Esses resultados mostram que a adição de cobalto, em qualquer proporção a catalisadores de níquel, através de impregnações sucessivas, conduz a um aumento da razão H_2/CO e da seletividade a metano e diminui a formação de coque, aumentando potencialmente a sua vida útil. A diminuição da formação de coque está de acordo com os resultados da avaliação dos sítios ácidos, através da desidrogenação do cicloexano, que mostrou que a adição do cobalto diminuiu a acidez e, portanto, o potencial de formar coque. A Amostra NC7 IS é o catalisador mais promissor, devido à sua elevada seletividade a hidrogênio e baixa seletividade a monóxido de carbono e metano, além de formar uma baixa quantidade de coque. Isto pode ser associado à dificuldade de redução das partículas metálicas, como mostrado por redução termoprogramada, como consequência da formação de óxidos mistos de lantânio e cobalto ou níquel, como observado por difração de raios X, em concordância com trabalho anterior (LIMA *et al.*, 2008).

A Amostra NC3 IS também se apresenta como um catalisador promissor, uma vez que apresenta um desempenho próximo à Amostra NC7 IS, com a vantagem de apresentar uma carga de níquel mais baixa, reduzindo os custos de fabricação.

Comparando-se os valores das razões H_2/CO dos catalisadores com mesma composição, mas sintetizados por métodos diferentes (Tabela 4.16 e 4.17), nota-se que os catalisadores obtidos por impregnações sucessivas conduziram a valores mais elevados. Isto pode estar relacionado às áreas superficiais específicas mais elevadas desses sólidos, bem como à formação de poucas fases segregadas, levando a sólidos mais homogêneos.

As Figuras 4.16 e 4.17 exibem o rendimento dos produtos gasosos ao longo da reação, conduzida sobre os catalisadores monometálicos. Os catalisadores de níquel e de cobalto apresentaram perfis similares de rendimento a hidrogênio, ao longo da reação, sofrendo uma queda acentuada na primeira hora da reação e, em seguida, mantendo-se estáveis até o final da reação. Isto pode estar associado à deposição de coque sobre o sólido durante a primeira hora de reação, sendo essa queda mais acentuada no catalisador baseado em níquel, sobre o qual foi produzida a maior quantidade de coque.

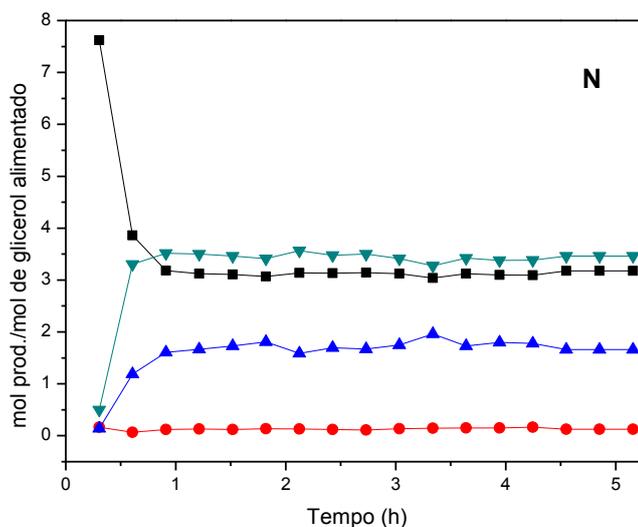


Figura 4.16. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra N (níquel (15%) suportado em óxido de lantânio). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono.

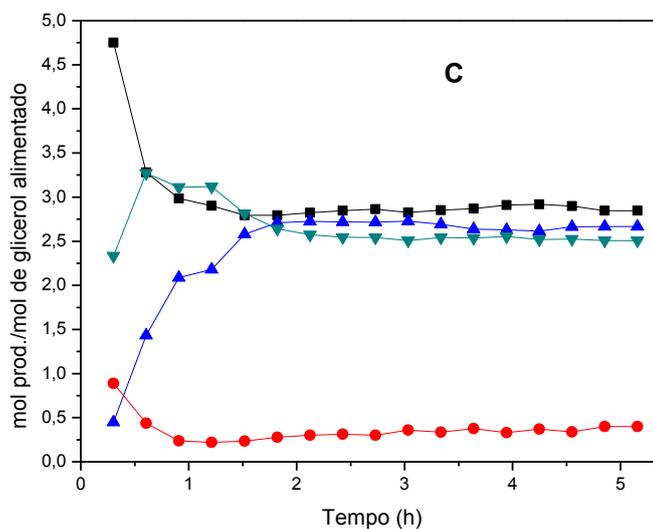


Figura 4.17. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra C (cobalto (15%) suportado em óxido de lantânio). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono.

O catalisador baseado em níquel conduziu a um rendimento superior a dióxido de carbono em detrimento à produção de hidrogênio, após a primeira hora de reação. A quantidade de hidrogênio inicialmente produzido pode estar sendo consumido por alguma reação secundária para formar algum produto líquido, visto o

rendimento dos outros produtos gasosos não foi afetado. O catalisador baseado em cobalto conduziu, inicialmente, a um rendimento mais elevado a dióxido de carbono em detrimento à produção de hidrogênio. A elevada produção de monóxido de carbono e de efluente líquido coletado no final da reação (Tabela 4.15) mostrou que o catalisador baseado em cobalto conduziu à conversão do glicerol através da reação de pirólise (Equação 1), pois esse processo aumenta o rendimento a monóxido de carbono e não converte a água, levando a um elevado volume elevado de líquido.

As Figuras 4.18 a 4.20 exibem o rendimento dos produtos gasosos ao longo da reação dos catalisadores bimetálicos obtidos por coimpregnação. Observa-se um baixo rendimento a hidrogênio sobre as Amostras NC3 e NC5. A Amostra NC3 (Figura 4.18) apresentou uma diminuição acentuada do rendimento a hidrogênio e a dióxido de carbono, no início da reação, acompanhada de um aumento do rendimento a monóxido de carbono, indicando a ocorrência da reação reversa de deslocamento (Equação 9). Após esse período, os valores de rendimento permanecem estáveis. O rendimento a metano permaneceu baixo, ao longo da reação.

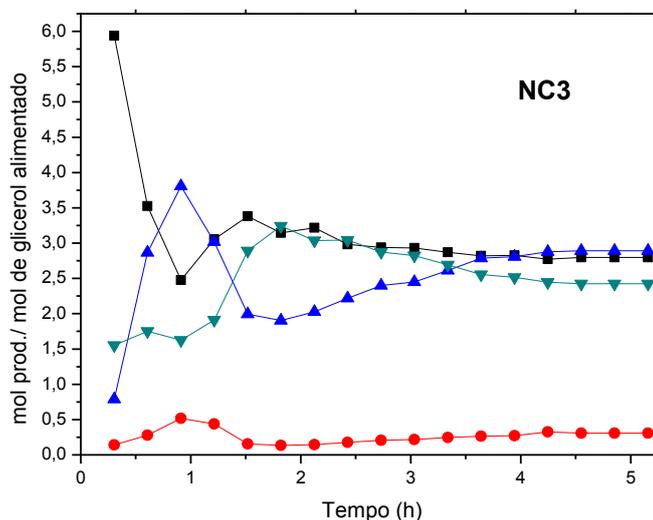


Figura 4.18. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC3 (catalisador bimetálico contendo 4,5% de cobalto e 10,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por coimpregnação). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono.

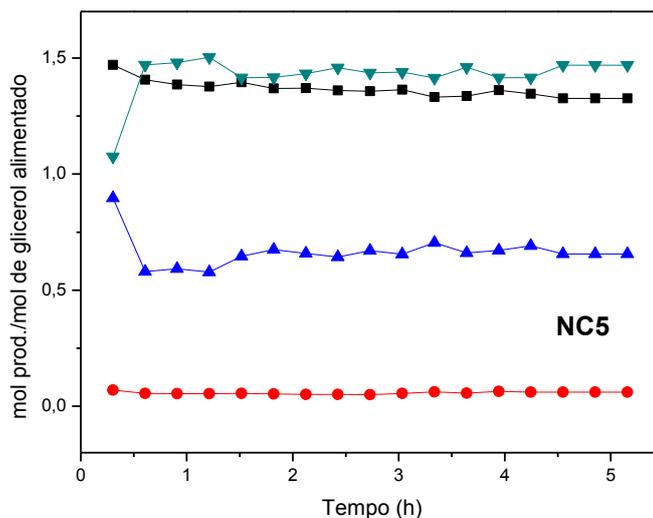


Figura 4.19. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC5 (catalisador bimetálico contendo 7,5% de cobalto e 7,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por coimpregnação). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono.

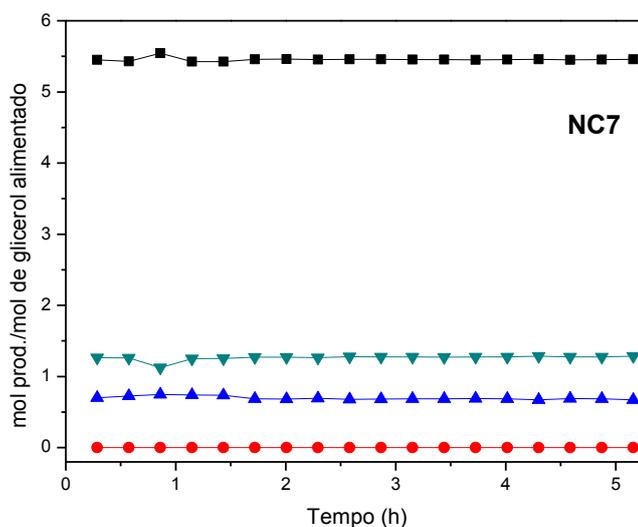


Figura 4.20. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC7 (catalisador bimetálico contendo 10,5% de cobalto e 4,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por coimpregnação). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono.

A Amostra NC5 (Figura 4.19) apresentou um comportamento similar, com a ocorrência da reação reversa de deslocamento, porém apenas nos primeiros minutos de reação, o que pode ser atribuído ao teor mais baixo de cobalto no sólido. Neste caso, foram observados a rendimentos a hidrogênio e a dióxido de carbono elevados, ao longo da reação.

Por outro lado, a Amostra NC7 (Figura 4.20) apresentou elevado rendimento a hidrogênio desde o início da reação, em proporção próxima à estequiométrica (7 mols de hidrogênio por mol de glicerina alimentado). Além disso, foram observados baixos valores de rendimento a monóxido e dióxido de carbono e metano.

As Figuras 4.21 a 4.23 exibem o rendimento dos produtos gasosos ao longo da reação dos catalisadores bimetálicos obtidos por impregnações sucessivas. Pode-se observar que os valores de rendimento a hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e metano mantiveram-se estáveis ao longo da reação, em todos os casos. As Amostras NC3 IS e NC7 IS conduziram a rendimentos a hidrogênio muito próximos ao estequiométrico e com baixos rendimentos aos outros produtos. Entretanto, apesar de o catalisador NC5 IS apresentar uma estabilidade na reação, ele conduziu a uma produção de hidrogênio inferior àquela sobre o catalisador baseado em níquel (Figura 4.16), mas sem diminuição acentuada do rendimento.

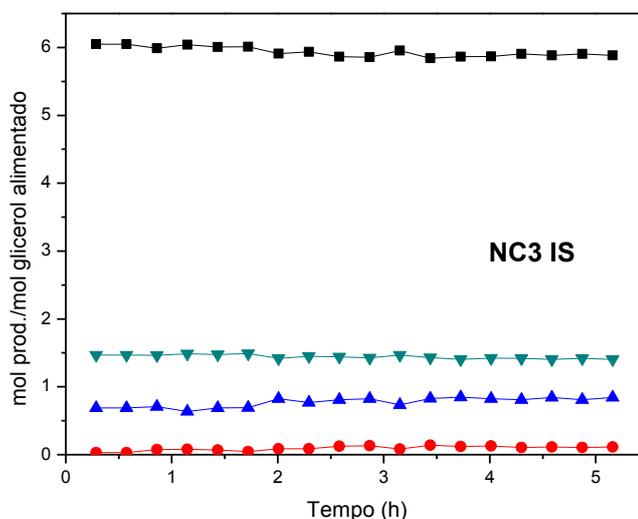


Figura 4.21. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC3 IS (catalisador bimetálico contendo 4,5% de cobalto e 10,5% de níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por impregnações sucessivas). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono.

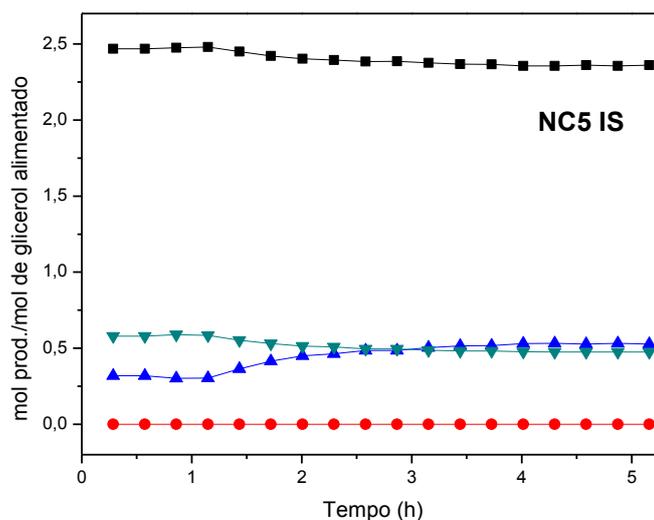


Figura 4.22. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC5 IS (catalisador bimetálico contendo 7,5% de cobalto e 7,5% em níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por impregnações sucessivas). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono.

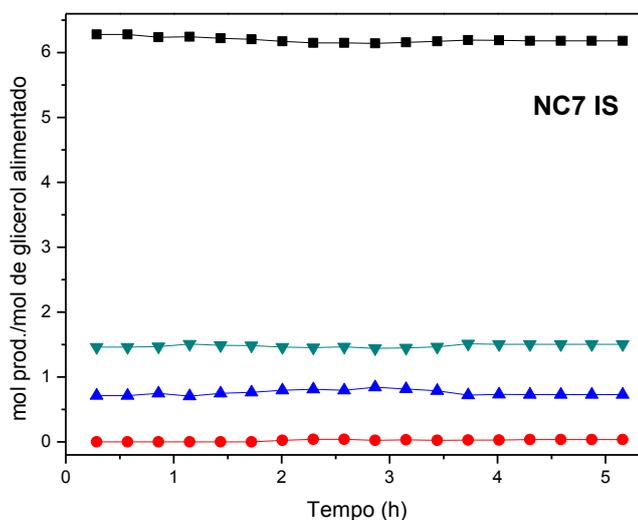


Figura 4.23. Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reforma a vapor da glicerina sobre a Amostra NC7 IS (catalisador bimetálico contendo 10,5% de cobalto e 4,5% em níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por impregnações sucessivas). ■: hidrogênio; ◆: metano; ▲: monóxido de carbono; ▼: dióxido de carbono.

Ao comparar os catalisadores bimetálicos com mesma composição, mas sintetizados por métodos diferentes, percebe-se que o método de impregnações sucessivas gera catalisadores mais estáveis na reação de reforma a vapor da glicerina, bem como, catalisadores mais seletivos e mais ativos. Desse modo, é o método mais eficiente para se adicionar cobalto aos catalisadores de níquel. De

modo geral, os catalisadores obtidos por impregnações sucessivas apresentam menor segregação de fases e áreas superficiais específicas mais elevadas, em relação àqueles obtidos por coimpregnação e com mesma composição, podendo levar a dispersões metálicas mais elevadas.

5 CONCLUSÕES

5.1 Catalisadores de níquel ou cobalto (15%) ou contendo os dois metais (10,5; 7,5 e 4,5%) suportados em óxido de lantânio, ativos na reforma a vapor do glicerol, podem ser preparados tanto por coimpregnação quanto por impregnações sucessivas, a partir de nitratos metálicos. Independente do método de incorporação do cobalto, aos catalisadores de níquel, a presença do cobalto facilita a remoção dos íons nitrato dos sólidos, durante a calcinação.

5.2 Empregando-se o método de coimpregnação, na obtenção de catalisadores de níquel ou cobalto (15%) ou contendo os dois metais (10,5; 7,5 e 4,5%) suportados em óxido de lantânio, são obtidos sólidos formados por óxidos mistos de lantânio e níquel (LaNiO_3), de lantânio e cobalto (LaCoO_3) e/ou óxido de lantânio (La_2O_3). O catalisador monometálico de níquel e aqueles contendo 10,5 e 7,5% de níquel contém, também, óxido de níquel (NiO) enquanto apenas o sólido monometálico de cobalto e aquele bimetalico com 10,5% de cobalto contém óxido de cobalto (Co_3O_4). Usando o método de impregnações sucessivas, são obtidos sólidos contendo óxido misto de lantânio e níquel, óxido misto de lantânio e cobalto e/ou óxido de lantânio, além do óxido de cobalto. De modo geral, o tamanho médio dos cristais, calculado pela Equação de Scherrer, de óxidos misto de lantânio e níquel e/ou cobalto dos catalisadores de mesma composição é menor nos sólidos obtidos pelo método de impregnações sucessivas.

5.3 A adição de cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%) ao catalisador de níquel (10,5; 7,5 e 4,5%), pelo método de coimpregnação, facilita a redução do níquel. Por outro lado, a adição de cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%) ao catalisador de níquel (10,5; 7,5 e 4,5%), pelo método de impregnações sucessivas, dificulta a redução desse metal.

5.4 As áreas superficiais específicas de catalisadores de níquel (10,5; 7,5 e 4,5%) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%), suportados em óxido de lantânio, variam com o método de impregnação dos metais no suporte. Quando se emprega o método de impregnações sucessivas, são obtidos sólidos com valores mais elevados, quando comparados àqueles preparados por coimpregnação dos metais.

5.5 Catalisadores de níquel ou cobalto (15%) ou contendo os dois metais (10,5; 7,5 e 4,5%), suportados em óxido de lantânio, apresentam diferentes quantidades de átomos expostos na superfície, em função do método de incorporação de cobalto, nos sólidos. O catalisador de níquel possui maior quantidade de átomos metálicos expostos, seguido pelos sólidos preparados por coimpregnação e por impregnações sucessivas, sendo aquele baseado em cobalto o catalisador que apresenta a menor quantidade de átomos metálicos expostos. Todos os catalisadores praticamente não possuem sítios ácidos suficientes para promover reações de isomerização, mostrando um baixo potencial de formação de coque, sobre o suporte.

5.6 O efeito do método de preparação sobre a atividade de catalisadores de níquel e cobalto suportados em óxido de lantânio, na reforma a vapor do glicerol, depende da composição dos sólidos. O método das impregnações sucessivas produz os catalisadores mais ativos quando se preparam catalisadores contendo quantidades superiores ou iguais de níquel (10,5 e 7,5%), em relação ao cobalto (4,5 e 7,5%). Por outro lado, o método da coimpregnação produz o catalisador mais ativo, quando se emprega uma composição de 4,5% de níquel e 10,5% de cobalto.

5.7 Catalisadores de níquel (10,5; 7,5 e 4,5%) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%) suportados em óxido de lantânio, preparados pelo método impregnações sucessivas, conduzem a valores das razões hidrogênio/monóxido de carbono mais (H_2/CO) mais elevados, quando comparados aos sólidos obtidos por coimpregnação.

5.8 Na obtenção de catalisadores de níquel (10,5; 7,5 e 4,5%) e cobalto (4,5; 7,5 e 10,5%) suportados em óxido de lantânio, o método de impregnações sucessivas gera catalisadores mais ativos e seletivos a hidrogênio. Desse modo, é o método mais adequado para se adicionar cobalto aos catalisadores de níquel. O catalisador contendo 10,5% de cobalto e 4,5% em níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por impregnações sucessivas foi o mais ativo e mais seletivo a hidrogênio, entre as amostras estudadas, sendo o mais promissor para a reforma a vapor da glicerina.

6 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos pode-se propor os seguintes estudos como trabalhos futuros:

6.1 Estudar o comportamento dos catalisadores de níquel e cobalto suportados em óxido de lantânio na reação de reforma a vapor do glicerol, variando-se os parâmetros da reação, tais como, a razão água/glicerol, a temperatura e tempo de reação.

6.2 Avaliar o efeito da substituição parcial dos íons lantânio pelo cério na atividade dos catalisadores obtidos, com o objetivo de gerar vacâncias de oxigênio.

6.3 Realizar um estudo cinético da reação da reforma a vapor da glicerina, sobre o catalisador mais ativo: contendo 10,5% de cobalto e 4,5% em níquel suportados em óxido de lantânio e obtido por impregnações sucessivas.

6.4 Estabelecer a relação entre o método de preparação do suporte e as propriedades dos catalisadores baseados em níquel e cobalto, na reforma a vapor da glicerina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ADHIKARI S.; FERNANDO S. D.; TO, S. D. F.; BRICKA R. M.; STEELE P. H.; HARYANTO A. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalyts. **Energy & Fuels**, 22, 1220-1226, 2008.

ADHIKARI, S.; FERNANDO S.; HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming glycerol over alumina-supported metal catalyts. **Catalysis Today**, 129, 355-364, 2007.

ANP – Produção de biodiesel (metros cúbicos). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=8740>>. Acesso em: 02 fev. 2015.

ARAQUE, M.; MARTINEZ, L.M.; VARGAS, J.C.; CENTENO, M.A.; ROGER, A. C. Effect of the active metals on the selective H₂ production in glycerol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, 125, 556-566, 2012.

ARMAROLI, N; BALZANI, V. The hydrogen issue. **ChemSusChem**, 4, 21-36, 2001.

ATONG, D.; AUSADASUK, S.; SRICHAROENCHAUKUL, V. Fuel gas production by gasification of glycerol waste over perovskite type oxide catalyts. **Internacional Journal Chemical Reactor Engineering**. 8, 20, 2010.

BARBOSA, RONALD LEITE. Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e mistura de biodiesel. **Ciências Agrotecnológicas**, Lavras, 32, 5, 1588-1593, 2008.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, 34, 306-319, 2011.

BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. **Catalysis Today**. 50, 207-225, 1999.

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

CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. Glycerol steam reforming over bimetallic Co-Ni/Al₂O₃. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 49, 10804-10817, 2010.

CHENG, C. K.; FOO, S. Y, ADESINA, A. A. Carbon deposition on bimetallic Co-Ni/Al₂O₃ catalyst during steam reforming of glycerol. **Catalysis Today**. 164, 268-274, 2011.

CHIODO, V.; FRENI, S.; GALVAGNO, A.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. **Applied Catalysis A: General**. 38, 1-7, 2010.

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

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. Diffraction III: real samples. In: _____ **Elements of X Ray Diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001, 5, 167.

DAVIDOV, A. A.; SHEPOTICO, M. L.; BUDINEVA, A. A. Basic sites on the oxides surfaces: their effect on the catalytic methane coupling. **Catalysis Today**. 24, 225-230, 1995.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**. 50, 14-34, 2009.

DUFOUR, A.; GIRODS, P.; MASSON, E.; ROGAUME, Y.; ZOULALIAN, A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution. **International Journal of Hydrogen Energy**. 34, 1726-1734, 2009.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONNDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**. 75, 145-155, 2002

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

GHIASI, M.; MALEKZADEH, A. Synthesis, Characterization and photocatalytic properties of lanthanum oxy-carbonate, lanthanum oxide and lanthanum hydroxide nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**. 77, 295-304, 2015.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Catalytic properties of supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol. **Catalyst Letter**, 48, 223-227, 1997.

HARYANTO, A. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. **Energy fuels**, 19, 2098-2106, 2005.

HIRAI, T.; IKENAGA, N.; MIYAKE, T.; SUZUKI, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. **Energy & Fuels**, 19, 1761-1762, 2005.

HE, L.; PARRA, J. M. S.; BLEKKAN, E. A.; CHEN, D. Towards efficient hydrogen production from glycerol by sorption enhanced steam reforming. **Energy Environmental Science**. 3, 1046-1056, 2010.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GÜEMEZ, M. B.; NAVARRO R. M. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La. **Topics in Catalysis**. 49, 46-58, 2008.

IRIONDO, A.; BARRIO, L.; CAMBRA, F.; ARIAS, L.; GUEMEZ, B.; NAVARRO, M.; SANCHEZ-SANCHEZ, C.; FIERRO, G. Influence of La₂O₃ modified support and Ni

and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. **Catalysis Communications**, 10, 1275-1278, 2009.

IVANOVA, A.S. Structure, Texture, and Acid-Base properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Oxides, and Binary Oxides Systems. **Kinetics and Catalysis**. 46, 620-633, 2005.

KIM, S. M.; WOO, S. I. Sustainable production of syngas from biomass-derived glycerol by steam reforming over highly stable Ni/SiC. **ChemSusChem**. 5, 1513-1522, 2012.

LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de perovskitas $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 , **Química Nova**. 30, 2, 298-303, 2007.

LIMA, J. B.; RANGEL, M. C. **Obtenção de catalisadores baseados em lantânio, níquel e/ou rutênio para a reforma a vapor da glicerina**. 2015. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

LIMA, S. P.; RANGEL, M. C.; VICENTINI, V.; FIERRO, J. L. G. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts. **Catalysis Today**, 133-135, 925-930, 2008.

LIN, Y. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 2678-2700, 2013.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A. GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. **Química Nova**, 32, 3, 639-648, 2009.

MOURA, J. S.; SOUZA, M. O. G.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M.; OPPORTUS, M.; REYES, P.; RANGEL, M. C. Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, 3213-3224, 2012.

MOURA, J. S.; SOUZA, M. O. G.; RANGEL M. C. Efeito da adição de magnésio nas propriedades texturais de catalisadores à base de níquel e óxido de lantânio. **Revista Matéria**, 12, 29-38, 2007.

MOUSINHO, P. M. A.; RANGEL, M. C. **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em perovskitas**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Infrared Spectra of Inorganic Compounds**. Academic Press, Orlando, 1971, 495.

OZAWA, M.; ONOE, R.; KATO, H. Formation and decomposition of some rare earth (RE = La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**. 408, 556-559, 2006.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena**. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 880.

PRAKASH, D. V.; ALIRIO, E. R. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering & Technology**, 117, 39-49, 2006.

PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals. **International Journal of Hydrogen Energy**. 34, 5049-5060, 2009.

RENNARD, D. C.; KRUGER, J. S.; MICHAEL, B. C.; SCHMIDT, L. D. Longtime behavior of the catalytic partial oxidation of glycerol in an autothermal reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 49, 8424-8432, 2010.

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

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados á reação de reforma a vapor do etanol. **Química Nova**, 28, 4, 587-590, 2005.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011, 358.

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

SINFELT, J. H. **Bimetallic catalysts: Discoveries, concepts, and applications**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1983, 164.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 1056.

SLAGTERN, A; SCHUURMAN, Y.; LECHERCQ, C.; VERYKIOS, X.; MIRODATO, C. Specific features concerning the mechanism of methane reforming by carbon dioxide over Ni/La₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, 172, 118-126, 1997.

TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, 232, 268-275, 2005.

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

WANG, W. Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production. **Fuel Processing Technology**. 91, 1401-1408, 2010

XIN, S.; WANG, L.; LI, H.; HUANG, K.; LI, F. Synthesis of diethyl carbonate from urea and ethanol over lanthanum oxide as a heterogeneous basic catalyst. **Fuel Processing Technology**. 126, 453-459, 2014.

XU, Z.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Bound-state Ni species – a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**. 210, 45-53, 2001.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. 32, 2367-2373, 2007.