



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



POLIANA MOUSINHO MAGALHÃES DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR
DA REFORMA EM FASE LÍQUIDA DO
GLICEROL SOBRE CATALISADORES
BASEADOS EM PEROVSKITAS**

**Salvador
2011**

POLIANA MOUSINHO MAGALHÃES DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR
DA REFORMA LÍQUIDA DO GLICEROL
SOBRE CATALISADORES BASEADOS
EM PEROVSKITAS**

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

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

**Salvador
2011**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde e determinação para concluir este trabalho.

A minha mãe pelo apoio, amizade e compreensão nos momentos de ausência.

Ao meu pai, pelos ensinamentos e incentivo nos momentos difíceis.

A Sarah pela amizade e apoio incondicional.

À Professora Dr^a. Maria do Carmo Rangel pelas sugestões, orientação, confiança e oportunidade de crescimento profissional, no desenvolvimento da minha dissertação.

Ao Professor Dr. Marco André Fraga pela receptividade, oportunidade de crescimento profissional e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza por ceder o laboratório de graduação da UNEB para preparação dos catalisadores.

À Professora Zênis pelo empréstimo de materiais para execução de experimentos, que foi de extrema importância para iniciar a parte experimental do trabalho.

Ao Professor José Roque pelo apoio e auxílio no decorrer do mestrado.

A Márcio Luís O. Ferreira pela companhia, amizade, dedicação e contribuição na etapa inicial deste trabalho.

A todos os meus colegas do GECCAT, principalmente Phillip, Leonardo, Lindaura, Jadson, André e Peterson pelo companheirismo e troca de idéias.

Aos colegas do INT, Renata, Priscila, Marcus Vinícius nas caracterizações das amostras; a Elise por ter dado continuidade aos testes catalíticos; a Suzette que foi bastante receptiva. A toda a equipe do DCAP que me recebeu muito bem.

Aos Professores que participaram da banca examinadora.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram no desenvolvimento desse trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
1.0. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
1.1. INTRODUÇÃO	01
1.2. OBJETIVOS	
1.2.1. Geral	04
1.2.2. Específicos	04
2.0. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	05
2.1. IMPORTÂNCIA E PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL.....	05
2.1.1. Importância do emprego do biodiesel.....	05
2.1.2. Processo de obtenção do biodiesel.....	08
2.2. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA GLICERINA	13
2.3. REFORMA DA GLICERINA	18
2.3.1. Reforma a vapor da glicerina.....	18
2.3.2. Reforma líquida da glicerina.....	23
3.0. ESTRUTURA DAS PEROVSKITA	30
3.1. Papel dos cátions nas posições A e B	33
3.2. Estrutura das perovskitas não estequiométricas	37
3.3. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS PEROVSKITAS	39
3.3.1. Método do estado sólido (ou mistura de óxidos).....	40
3.3.2. Método de co-precipitação.....	40
3.3.3. Processo sol-gel.....	41

3.3.4. Método do precursor polimérico.....	42
3.3.5. Método de complexação de cátions (citrato amorfo).....	43
4. PARTE EXPERIMENTAL	
4.1. Procedência dos materiais utilizados	47
4.2. Preparação das amostras	48
4.2.CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	
4.2.1. Análise térmica	50
4.2.2. Difração de raios X	51
4.2.3. Medidas da área superficial específica	51
4.2.4. Redução à temperatura programada	52
4.2.5. Dessorção termoprogramada de dióxido de carbono com espectrometria de massas	52
4.2.6. Dessorção termoprogramada de hidrogênio com espectrometria de massas.....	53
4.3 Medidas da atividade catalítica.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
5.1. Termogravimetria	58
5.2. Difração de raios X	63
5.3. Medidas de área superficial específica	68
5.4. Redução à temperatura programada.....	69
5.5. Dessorção de dióxido de carbono à temperatura programada..	72
5.6. Dessorção de hidrogênio à temperatura programada.....	76
5.7. Avaliação do desempenho catalítico.....	78
6. CONCLUSÃO	83
7. PERSPECTIVAS	85
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

RESUMO

Nos últimos anos, a crescente preocupação com a preservação ambiental conduziu à busca por novas fontes alternativas de energia renovável, em substituição aos combustíveis fósseis. Isto levou ao rápido desenvolvimento de novos combustíveis, tais como o biodiesel, resultando em um aumento de sua produção e o conseqüente aumento do excedente do seu co-produto, a glicerina, no mercado mundial. Como esse aumento tende a se tornar cada vez maior, é necessário buscar novas alternativas para a utilização do glicerol. Uma possibilidade promissora é utilizá-lo na produção de hidrogênio, que vem sendo considerado como o combustível do futuro. O hidrogênio pode ser obtido a partir do glicerol, através da reforma em fase líquida e em fase vapor, em presença de vapor d'água. A reforma em fase líquida tem a vantagem de ser conduzida em baixas temperaturas, em torno de 230 °C, minimizando as reações de indesejáveis de decomposição dos compostos oxigenados e favorecendo a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*); dessa forma, é possível gerar uma corrente gasosa rica em hidrogênio e dióxido de carbono, com baixa concentração de monóxido de carbono. Nesse contexto, o presente trabalho descreve a preparação e caracterização de precursores de catalisadores com estrutura perovskita do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2$ e 1), visando a desenvolver catalisadores alternativos para a produção do hidrogênio de alta pureza, a partir da reforma do glicerol em fase líquida. As amostras foram preparadas pelo método do citrato amorfo e calcinadas a 1000 °C, por 7 h. Antes da calcinação, as amostras foram caracterizadas por termogravimetria e, após a calcinação, foram caracterizadas por difração de raios X, medidas de área superficial específica, redução a temperatura programada e dessorção termoprogramada de dióxido de carbono e hidrogênio com espectrometria de massas. Os catalisadores foram reduzidos com hidrogênio e avaliados na reforma líquida do glicerol, conduzida a 225 °C e 24 atm. Observou-se que as perovskitas obtidas apresentaram áreas superficiais específicas tipicamente baixas ($2,4\text{--}4,8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e diferentes graus de redução; a facilidade de redução diminuiu na ordem: $\text{LaRuO}_3 > \text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$. A dispersão metálica também variou com a composição dos sólidos, seguindo a ordem: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3 > \text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3 > \text{LaRuO}_3 > \text{LaNiO}_3$. Os catalisadores obtidos foram ativos na reforma líquida do glicerol e seletivos a hidrogênio. A adição do níquel conduziu à formação de catalisadores mais ativos, com rendimento mais elevado a hidrogênio; por outro lado, o rutênio contribuiu para aumentar a seletividade do catalisador a hidrogênio. O catalisador mais promissor foi aquele obtido pela redução da perovskita $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, que apresentou conversão e rendimento a hidrogênio mais elevados, produzindo quantidades insignificantes de metano, etano e eteno e não produzindo monóxido de carbono.

ABSTRACT

In recent years, the growing concern about environmental preservation has led to the search for new alternative sources of renewable energy to replace fossil fuels. This caused the rapid development of new fuels such as biodiesel, resulting in an increase in its production and the consequent increase in the surplus of its co-product, glycerin, into the world market. As this increase tends to become increasingly larger, it is necessary to search new alternatives to the use of glycerol. One promising possibility is its use for hydrogen production, which has been pointed out as the fuel of the future. Hydrogen can be obtained from glycerol by liquid phase reforming or steam reforming. The liquid phase reforming has the advantage of being performed at low temperatures, around 230 °C, minimizing the undesirable reactions of decomposition of oxygenates and favoring the water gas shift reaction (WGSR); thus, it is possible to generate a gas stream rich in hydrogen and carbon dioxide with low concentrations of carbon monoxide. In this context, this work describes the preparation and characterization of precursors of catalysts with perovskite-type $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ and 1), aiming to develop alternative catalysts for the production of high pure hydrogen by the liquid phase reforming of glycerol. Samples were prepared by amorphous citrate method and calcined at 1000 °C, for 7 h. Before calcination, the samples were characterized by thermogravimetry and after calcination they were characterized by X-ray diffraction, specific surface area measurements, temperature programmed reduction and thermoprogrammed desorption of carbon dioxide and hydrogen, coupled to mass spectrometry. The catalysts were reduced with hydrogen and evaluated in the liquid phase reforming of glycerol, carried out at 225 °C and 24 atm. It was observed that the specific surface areas of the samples were typically low (2.4 to 4.8 m^2g^{-1}) and different degrees of reduction were obtained; the ease of reduction decreased in the order: $\text{LaRuO}_3 > \text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaNi}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$. The metallic dispersion also varied with the composition of solids, in the following order: $\text{LaNi}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3 > \text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3 > \text{LaRuO}_3 > \text{LaNiO}_3$. The catalysts were active in liquid phase reforming of glycerol and selective to hydrogen. The addition of nickel resulted in the formation of more active catalysts, with higher yield to hydrogen; on the other hand, ruthenium increased the selectivity of the catalyst in hydrogen. The most promising catalyst was that obtained by the reduction of the perovskite $\text{LaNi}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$, which showed the highest conversion and hydrogen yield, produced negligible amounts of methane, ethane and ethylene and did not produce carbon monoxide.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

LaNiO_3 – Amostra contendo níquel, não substituída.

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ – Amostra com substituição parcial do níquel pelo rutênio.

TG – Termogravimetria.

DRX – Difração de raios X.

BET – Modelo de Brunnauer, Emmett e Teller de medidas de área superficial específica.

TPR – Redução à temperatura programada.

TPD – Dessorção à temperatura programada com espectrometria de massas.

Sg – Área superficial específica.

ÍNDICE DE TABELAS

Relação das amostras de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ obtidas neste trabalho.	49
Volume utilizado no preparo das soluções	50
Concentração das soluções dos reagentes utilizados na síntese das perovskitas.	50
Temperatura e perda de massa determinadas por termogravimetria.	59
Valores de localização dos picos (2θ), distância interplanar (d) e intensidade dos picos (I) obtidos através do difratograma das amostras calcinadas.	66
Valores de localização dos picos (2θ), distância interplanar (d) e intensidade dos picos (I) obtidos através do difratograma das amostras reduzidas.	68
Valores de área superficial específica obtidos pelo método B.E.T. das perovskitas obtidas.	69
Quantidade de matéria (n_{H_2}) de hidrogênio consumido durante os experimentos de redução termoprogramada (experimental) e número de mols calculado considerando-se a redução total dos metais (níquel e rutênio).	74
Quantidade de matéria de dióxido de carbono desorvidos pelos catalisadores, obtidos a partir dos experimentos de TPD/ CO_2 .	77
Número de mols de hidrogênio desorvido pelos catalisadores durante os experimentos de desorção de hidrogênio.	80
Valores de conversão do glicerol em função da massa do catalisador obtidas nos testes catalíticos de avaliação do limite difusional.	81

Conversão de glicerol na reação de reforma em fase líquida, conduzida a 225 °C sobre catalisadores baseados em perovskitas.	83
Composição molar no efluente da fase gasosa da reforma líquida do glicerol, conduzida a 225 °C, sobre catalisadores baseados em perovskitas.	84
Rendimento de hidrogênio na reação de reforma em fase líquida, conduzida a 225 °C sobre catalisadores baseados em perovskitas.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Potencialidade brasileira de óleos vegetais e animais.	6
Fluxograma do processo de produção do biodiesel e da fase glicerínica.	10
Representação da reação de transesterificação.	11
Fluxograma do processo de produção da glicerina purificada.	12
Principais aplicações do glicerol.	14
Produtos químicos proveniente do glicerol.	15
Representação de reações que ocorrem no processo de reforma em fase líquida do glicerol	27
$\Delta G^\circ/RT$ na reação de reforma a vapor de alcanos e composto oxigenado (etilenoglicol) e deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGS). As linhas tracejadas correspondem à reforma líquida e as linhas contínuas correspondem à reforma a vapor	28
Taxa de: ruptura da ligação C-C (branco); reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (cinza) e metanação (preto)	29
Comparação da performance catalítica dos metais do Grupo VIII suportados em sílica na reforma do etilenoglicol a 210 °C	30
Estrutura cúbica ideal da perovskita $\text{A} \text{BO}_3$. Cátion B, arranjo octaédrico BO_6 e o cátion A no centro, com arranjo dodecaédrico	32
Esquema da distorção estrutural da perovskita. f é o fator de tolerância e θ é o ângulo de ligação	34
Estrutura cúbica da perovskita e o octaedro BO_6 .	35
Representação dos cinco orbitais d	36
Desdobramento dos cinco orbitais d em t_{2g} e e_g devido ao campo octaédrico.	37

Esquema mostrando a migração de oxigênio através da estrutura AO_3 . O átomo de oxigênio vizinho pode migrar de dentro da lacuna, movendo-a para outro lugar	39
Representação das reações envolvidas no método Pechini, método dos precursores poliméricos: complexação (quelação) entre cátions metálicos e o ácido cítrico e polimerização do quelato, com a formação de uma rede polimérica estável (etilenoglicol)	44
Representação da estrutura do ácido cítrico.	46
Representação das reações que ocorrem durante a decomposição térmica dos complexos metal–citrato formados durante a síntese	47
Arranjo experimental empregado na síntese das perovskitas: (a) reator cilíndrico de vidro pyrex; (b) cinta de aquecimento; (c) controle da temperatura da cinta de aquecimento; (d) trap; (e) bomba 1; (f) bomba 2; (g) aspecto da amostra $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, durante a síntese.	51
Fotografia do arranjo experimental da reforma de glicerol (a) linha de gás, (b) válvula que permite a passagem do nitrogênio, (c) tanque-pulmão de nitrogênio ultra puro, (d) linha de gás que conecta o tanque-pulmão ao reator, (e) válvula que realiza a purga, (f) válvula de despressurização, (g) reator autoclave, (h) manta térmica, (i) agulha de coleta do gás gerado.	56
Curvas termogravimétricas de decomposição dos precursores de perovskitas do tipo (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ e (d) LaRuO_3 , obtidas sob fluxo de ar sintético.	58
Curvas de decomposição termogravimétrica da perovskita: $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, sob fluxo de ar sintético.	62
Difratogramas das amostras calcinadas: LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$,	63

LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃ e LaRuO₃. P = perovskita do tipo LaNiO₃ ; * RuO₃; • LaOCl.

Difratogramas das amostras reduzidas: LaNiO₃, LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, 67

LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃ e LaRuO₃, respectivamente * RuO₃; •LaOCl; ▼Ru⁰; ◇Ni⁰;

◆La₂O₃.

Perfil de redução à temperatura programada das Amostras LaNiO₃, 71

LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃ e LaRuO₃.

Perfil de TPD-CO₂ dos catalisadores: LaNiO₃, LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃ 75

e LaRuO₃.

Perfil de TPD-H₂ dos catalisadores LaNiO₃, LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃ e 79

LaRuO₃.

Representação de algumas reações envolvidas na reforma líquida do 82
glicerol

1.0. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A maior parte da energia consumida no mundo deriva do petróleo, do carvão e do gás natural, correspondendo a aproximadamente 80 % da energia primária, proveniente de fontes naturais e utilizáveis sem qualquer processo de conversão. Essas fontes, além de serem limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, provocam sérios efeitos negativos no meio ambiente, intensificando assim a busca por fontes de energia renováveis [ARAÚJO *et al*, 2010]. Neste contexto, as propriedades e as aplicações da biomassa têm recebido cada vez mais atenção, por parte da comunidade científica e tecnológica, como uma nova e promissora fonte de energia renovável [IKENAGA *et al*, 2005].

Uma das fontes de energia alternativa mais promissoras é o biodiesel, cuja produção mundial vem crescendo anualmente. Diante dessa produção, os elevados volumes de glicerina, co-produto proveniente da produção de biodiesel, vêm se tornando um gargalo na cadeia produtiva do biodiesel. Assim, criar novas alternativas de uso da glicerina vem sendo um objetivo de interesse crescente [KNOTHE *et al*, 2006], gerando uma demanda por novos processos, que permitam o aproveitamento desse produto [IKENAGA *et al*, 2005].

Uma possibilidade de emprego da glicerina é como fonte de hidrogênio ou de gás de síntese, que pode ser obtido através da reforma em fase líquida [SHABAKER *et al*, 2004]. Esse processo tem a vantagem de ser conduzido a baixas temperaturas, em torno de 230 °C, minimizando as reações indesejáveis de decomposição dos compostos oxigenados e favorecendo a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas*

shift reaction), que também é favorecida em baixas temperaturas; dessa forma, torna-se possível gerar uma corrente gasosa rica em hidrogênio e dióxido de carbono, com baixa concentração de monóxido de carbono [HUBER *et al*, 2006].

Diversos catalisadores foram avaliados na reforma líquida de compostos oxigenados, como o etanol, glicerol, sorbitol, acetol e etilenoglicol. Um estudo foi feito por SHABAKER e colaboradores, utilizando o etilenoglicol, nas temperaturas de 483 e 498 K e pressões de 22,4 e 29,3 bar sobre catalisadores de platina suportada em óxidos de titânio (TiO_2), de alumínio (Al_2O_3), de silício (SiO_2), de zircônio (ZrO_2), de cério (CeO_2) e de zinco (ZnO), preparados por impregnação. Observou-se uma forte influência dos suportes na taxa de formação de hidrogênio; os catalisadores baseados em titânio e alumínio apresentaram as mais altas atividades [SHABAKER *et al*, 2004]. Nesse tipo de reação foram utilizados catalisadores suportados, monometálicos, que apresentaram a seguinte ordem de atividade: Pt>Ni>Ru>Rh>Pd>Ir. Os catalisadores de platina e paládio apresentaram seletividade a hidrogênio mais elevadas, enquanto o ródio, rutênio e níquel apresentaram seletividade mais alta aos alcanos. Entre os catalisadores bimetálicos, a platina apresentou a mais alta seletividade, quando associada ao níquel, cobalto ou ferro [WAWRZETZ, 2008].

Por outro lado, os catalisadores de níquel, empregados convencionalmente nos processos de reforma a vapor do gás natural, são também usados na gaseificação de compostos de alcatrão e na reforma seca e parcial do gás natural [ARAÚJO *et al*, 2005; ARAÚJO *et al*, 2008; WANG *et al*, 1998]. Embora os metais nobres, tais como rutênio e ródio, sejam mais efetivos que o níquel e menos susceptíveis à formação de coque, o níquel é o metal mais utilizado, devido ao seu baixo custo. [TRIMM, 1997]. O emprego do lantânio também é

benéfico, já que conduz a um aumento da estabilidade dos catalisadores de níquel e diminui a formação de carbono [CHOUDHARY *et al*, 1998]; além disso, durante a redução de catalisadores baseados em lantânio, são produzidos sólidos com o metal em alto estado de dispersão, com elevada atividade e seletividade.

Considerando esses aspectos, neste trabalho, foram estudados catalisadores de níquel, baseados em estruturas de perovskitas de lantânio, com o metal parcialmente substituído pelo rutênio, destinados à reforma da glicerina em fase líquida. Estes óxidos possuem a fórmula ABO_3 , em que A é o cátion de tamanho maior, responsável pela resistência térmica do catalisador, enquanto B é o cátion associado com a atividade catalítica. O uso desses materiais, como catalisadores, deve-se principalmente ao fato deles possuírem oxigênio com alta mobilidade e apresentaram elevada estabilidade estrutural. Estas características tornam esses catalisadores adequados ao seu emprego em diversas reações, tais como aquelas de reforma a vapor, parcial e seca de metano e outros hidrocarbonetos [ARAÚJO *et al*, 2005; ARAÚJO *et al*, 2008].

1.2. OBJETIVO

1.2.1. Geral

Desenvolver catalisadores baseados em perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, para a reforma da glicerina, que sejam mais ativos, seletivos a hidrogênio e estáveis que aqueles normalmente empregados nesse processo.

1.2.2 Específicos

1.2.2.1 Desenvolver catalisadores preparados a partir de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2$ e 1) pelo método do citrato amorfo, destinadas à reforma em fase líquida do glicerol.

1.2.2.2 Estudar o efeito da substituição do níquel pelo rutênio em perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2$ e 1) sobre as propriedades texturais, estruturais e catalíticas dos sólidos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. IMPORTÂNCIA E PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

2.1.1 Importância do emprego do biodiesel

A biomassa tem atraído muita atenção, nas últimas décadas, por se tratar de uma fonte de energia renovável e por não provocar danos ao meio ambiente [RAMOS, 2008]. Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados, por representarem uma alternativa para a geração descentralizada de energia [RAMOS *et al*, 2003].

Dentro deste contexto, destaca-se o biodiesel, combustível renovável, facilmente disponível, biodegradável e competitivo do ponto de vista técnico e econômico [MURUGESAN, 2009]. O biodiesel é constituído por alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais [TORRES *et al*, 2006]. As principais fontes de produção do biodiesel são sementes oleaginosas como, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, semente de girassol, soja, mamona, milho, grão de amendoim, amêndoa do coco de babaçu, semente de canola, semente de maracujá, semente de linhaça, semente de tomate, pinhão manso, dentre outros vegetais; além de gorduras residuais (óleo de fritura) [TORRES *et al*, 2006] e gorduras animais (sebo bovino, óleos de peixe, óleo de mocotó e a banha de porco) [VIANNA, 2006].

No Brasil, as pesquisas relacionadas ao biodiesel têm sido intensificadas a cada ano, pois o País vem sendo apontado como futuro líder na produção desse combustível, devido às suas excelentes condições de clima, solo e

imensa extensão territorial. A Figura 1 apresenta as principais culturas consideradas como as mais promissoras para a produção do biodiesel. Observa-se que, na região Norte, a palma (ou dendê) é a principal oleaginosa, enquanto na região Nordeste destacam-se o babaçu e a mamona. O girassol e o amendoim se sobressaem nas regiões Sul e Sudeste, enquanto a soja se destaca na região Centro-oeste [VIANNA, 2006].

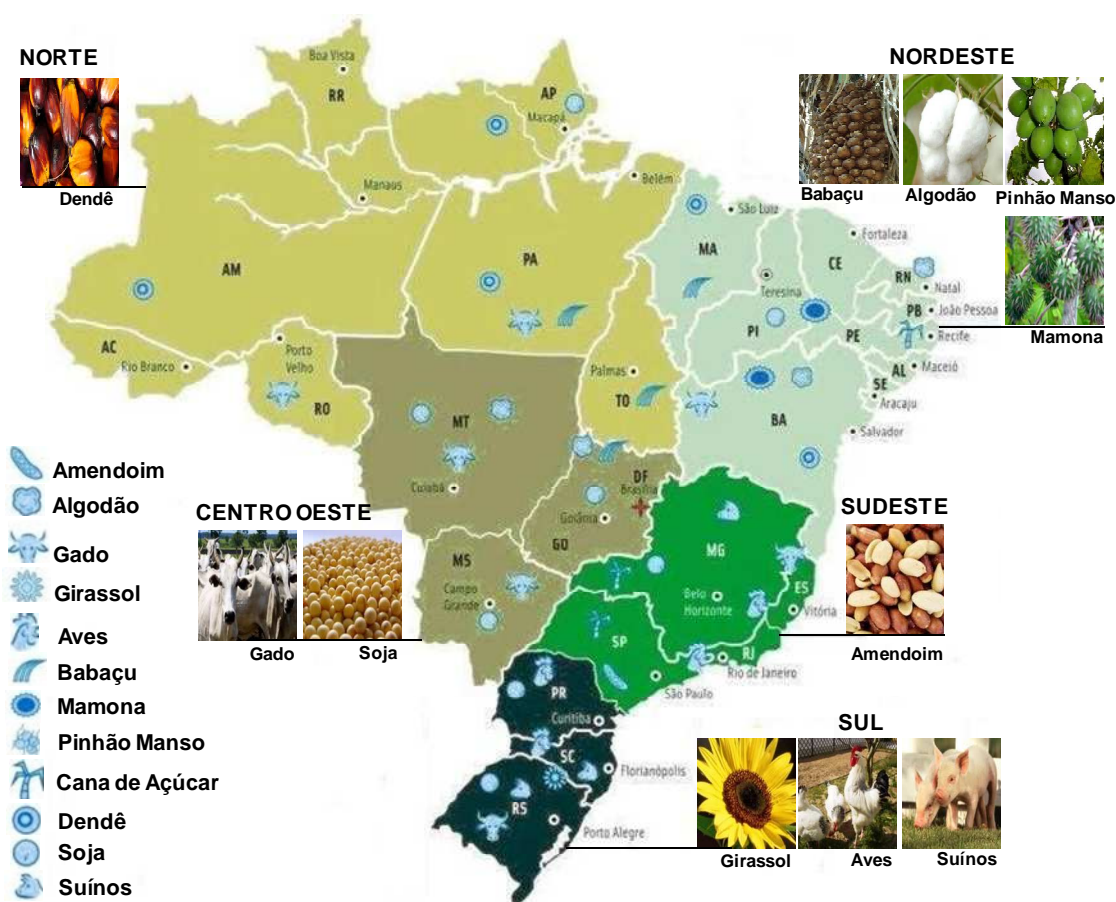


Figura 1. Potencialidade brasileira de óleos vegetais e animais (adaptado de [FLEXOR, 2010]).

Produzir biodiesel no Brasil torna-se ainda mais vantajoso do ponto de vista ambiental, pois, ao contrário dos países europeus que fazem uso do metanol para reagir com o óleo vegetal, aqui se utiliza o etanol, que é um álcool menos tóxico e de fonte renovável. Além disso, o país já é produtor de etanol, dispondo de tecnologia já desenvolvida e de um mercado consolidado [VIANNA, 2006].

O Brasil apresenta uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel (Figura 1). No entanto, a viabilidade de emprego de cada matéria-prima depende de sua competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, assim como de importantes aspectos agronômicos, tais como: (a) teor em óleos vegetais; (b) produtividade por unidade de área; (c) equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados ao ciclo de vida da planta; (d) atenção aos diferentes sistemas produtivos; (e) ciclo da planta (sazonalidade) e (f) sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo às diferentes condições de solo e clima [VIANNA, 2006].

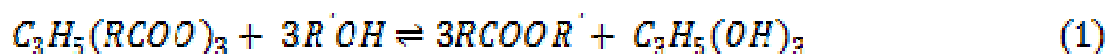
Avaliações como essas têm sido consideradas fundamentais para a compilação da análise do ciclo de vida (ACV) do biodiesel, que é de grande importância para um país que pretende explorar os seus recursos naturais (biomassa), de forma comprovadamente sustentável, para aplicações no setor energético [RAMOS *et al*, 2003].

Da mesma forma como foram definidos alguns aspectos agronômicos, essenciais para que um determinado óleo vegetal apresente competitividade como matéria-prima para a produção de biodiesel, importantes aspectos tecnológicos também precisam ser atendidos, que estão relacionados a: (a) a complexidade exigida no processo de extração e tratamento do óleo; (b) a

presença de componentes indesejáveis no óleo; (c) o teor de ácidos graxos poli-insaturados; (d) o tipo e teor de ácidos graxos saturados e (e) o valor agregado dos co-produtos [RAMOS *et al*, 2003].

2.1.2 Processo de obtenção do biodiesel

O processo químico, empregado na produção do biodiesel, é o da transesterificação ou alcoolise, no qual óleos vegetais ou gordura animal (triglicerídeos) reagem com alcoóis (metanol ou etanol), em presença de um catalisador ácido ou básico (homogêneo ou heterogêneo), produzindo ésteres de ácido graxo (biodiesel) e glicerol como subproduto [ABREU *et al*, 2004]. A reação pode ser representada pela Equação 1 [FUKUDA *et al*, 2001].



Por ser uma reação reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido do produto desejado, visando ao aumento do rendimento da conversão e permitindo a posterior separação dos ésteres do glicerol [RAMOS *et al*, 2003].

Por outro lado, a utilização de catalisadores heterogêneos, tais como zeólitas, hidróxidos duplos lamelares, porfirinas e resinas de troca iônica, permite uma redução significativa do número de etapas de purificação do biodiesel, facilita a reutilização do catalisador e, conseqüentemente, reduz o custo de produção [CHOUDARY *et al*, 2000; ARANDA, 2005; HANNA, 1999]. Além disso, eles facilitam significativamente a purificação da glicerina e a

reutilização do álcool utilizado, em excesso, na síntese. Existe um consenso de que essas rotas tecnológicas apresentam vantagens sobre a catálise homogênea, mas a sua viabilidade econômica ainda não foi demonstrada.

Os processos de transesterificação de alcoóis são conduzidos em presença de catalisadores alcalinos, que é a rota tecnológica predominante, no meio industrial, para a produção do biodiesel. Esta via tecnológica prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais, devido à sua maior rapidez e simplicidade [PARENTE, 2003; AULD, 1983]. As reações de transesterificação catalisadas por bases são mais rápidas do que aquelas conduzidas em meio ácido [PARENTE, 2003]. Além disto, o catalisador alcalino é menos corrosivo e exige razões molares entre o álcool e o óleo vegetal mais baixas. Nesse sentido, muitas rotas tecnológicas têm sido propostas, através do uso de catalisadores como carbonato de sódio e potássio e alcóxidos, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio [SCHUCHARDT *et al*, 1998; BONDIOLI *et al*, 1995]. Entretanto, o hidróxido de sódio e de potássio são os mais comumente empregados, por apresentarem vantagens econômicas sobre os respectivos alcóxidos. Embora a conversão dos triglicerídeos em ésteres seja mais rápida com o emprego de hidróxido de sódio, o uso de hidróxido de potássio, como catalisador da transesterificação, pode proporcionar benefícios ambientais. Utilizando hidróxido de potássio como catalisador da reação, e ácido fosfórico na etapa de neutralização, é gerado um sal, fosfato de potássio, que pode ser usado como fertilizante [KNOTHE *et al*, 2006].

O processo de produção do biodiesel envolve diversas etapas, as quais são representadas na Figura 2 [RAMOS, 2008]. Os procedimentos relativos à

preparação da matéria-prima visam a criar as melhores condições para a ocorrência da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão.

Em princípio, se faz necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através da lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e das condições da matéria-prima [RAMOS, 2008].

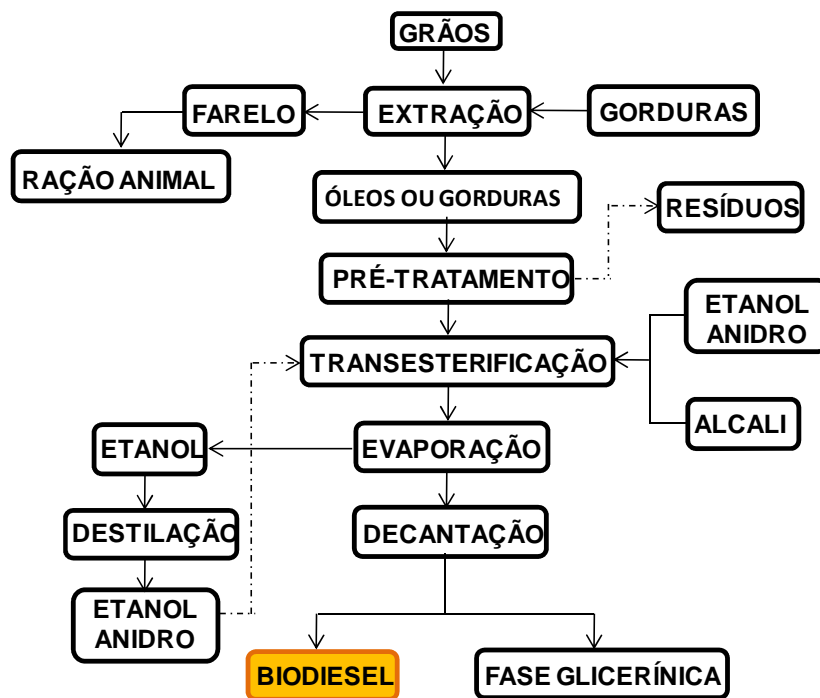


Figura 2. Fluxograma do processo de produção do biodiesel e da fase glicerínica [RAMOS, 2008].

O processo industrial inicia-se com o esmagamento e a extração do óleo. Após passar por processos de secagem, para a remoção de umidade e limpeza, o grão é triturado e prensado em pequenas lâminas; em seguida, o grão é lavado e posteriormente é feita a separação, por evaporação. A massa restante,

após secagem e tostagem, resulta no farelo; o destino do farelo é a alimentação animal, diretamente ou através das misturas feitas pelas fábricas de ração; o óleo é o produto desejado [STRASS, 2008].

A reação de transesterificação é a etapa da conversão propriamente dita do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel. A reação pode ser representada na Figura 3.

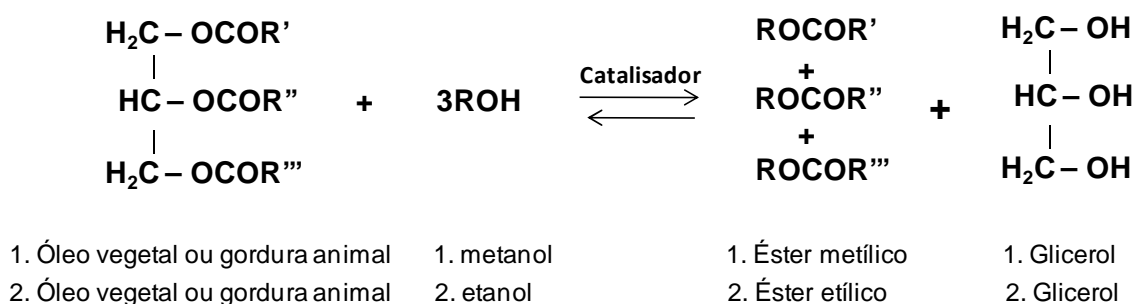


Figura 3. Representação da reação de transesterificação [TORRES, 2006].

Quando se utiliza o metanol (álcool metílico), conforme representado na Figura 3, como agente de transesterificação, obtém-se como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel e o glicerol (glicerina). Quando se utiliza o etanol (álcool etílico), como agente de transesterificação, obtém-se o biodiesel, representado por ésteres etílicos e glicerol. Essas reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades similares como combustíveis, sendo ambos considerados como biodiesel [TORRES, 2006].

Após a reação de transesterificação, que converte a matéria-prima em ésteres (biodiesel), há a formação de duas fases: a fase superior, formada pelos ésteres de ácido graxos que constituem o biodiesel, impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas, e a fase inferior, composta pela glicerina

bruta, impregnada dos reagentes utilizados em excesso, tais como álcool, água e impurezas, inerentes à matéria-prima, que podem ser separadas por decantação e/ou por centrifugação [CHOUDARY *et al*, 2000]. A fase pesada, contendo água e álcool, é então submetida a um processo de evaporação, eliminando-se a água e os constituintes voláteis.

A glicerina bruta, oriunda do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui um subproduto comercial. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, quando o seu valor é realçado. A purificação da glicerina bruta é conduzida por destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada. O produto de fundo da destilação da glicerina bruta, cerca de 10 – 15 % da sua massa, pode ser denominado de “glicerina residual”.

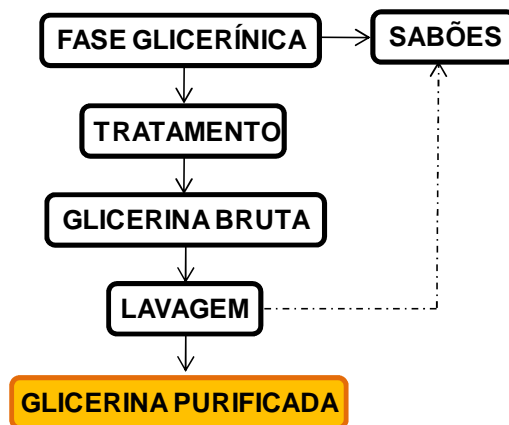


Figura 4. Fluxograma do processo de produção da glicerina purificada [RAMOS, 2008].

2.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA GLICERINA

O glicerol, inicialmente recuperado em sua forma bruta por processos de decantação, deve ser considerado um co-produto de alto valor agregado, pois existem importantes aplicações nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos [ZAGONEL, 2000; ZHANG *et al*, 2003].

Atualmente, a maior parte da glicerina comercializada no mercado internacional é proveniente da produção de biodiesel, através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou animais; o restante é produzido por meio de processos de fermentação. Portanto, a produção de biodiesel em larga escala deve aumentar substancialmente a oferta de glicerina, com conseqüente desvalorização no mercado internacional [UNIAMERICA, 2006].

Diante dessa produção crescente em nível mundial, os elevados volumes de glicerina vêm se tornando um gargalo na cadeia produtiva do biodiesel. Assim, criar novas alternativas de uso da glicerina vem sendo um objetivo de interesse crescente [KNOTHE *et al*, 2006]. Embora a glicerina seja usada na fabricação de uma variedade de produtos tais como 1,3 propanodiol, ácido succínico, poliésteres, ácido láctico, poligliceróis, medicamentos, cosméticos e como agente adoçante, a sua demanda mundial é limitada [IKENAGA *et al*, 2005; ADHIKARI *et al*, 2008], como mostra a Figura 5, gerando uma demanda por novos processos, que permitam o aproveitamento desse produto.

Portanto, torna-se necessário o desenvolvimento de processos de recuperação e reaproveitamento da glicerina, com o objetivo de agregar valor a esse produto [LOUZEIRO, 2007]. Dessa forma, há uma demanda pela busca de novos empregos do glicerol. Nesse sentido, os processos catalíticos oferecem

diversas alternativas de conversão do glicerol em produtos químicos de valor agregado, incluindo reações de oxidação, redução, desidratação, halogenação, eterização, esterificação, pirólise, fermentação e reforma, como mostra a Figura 6.

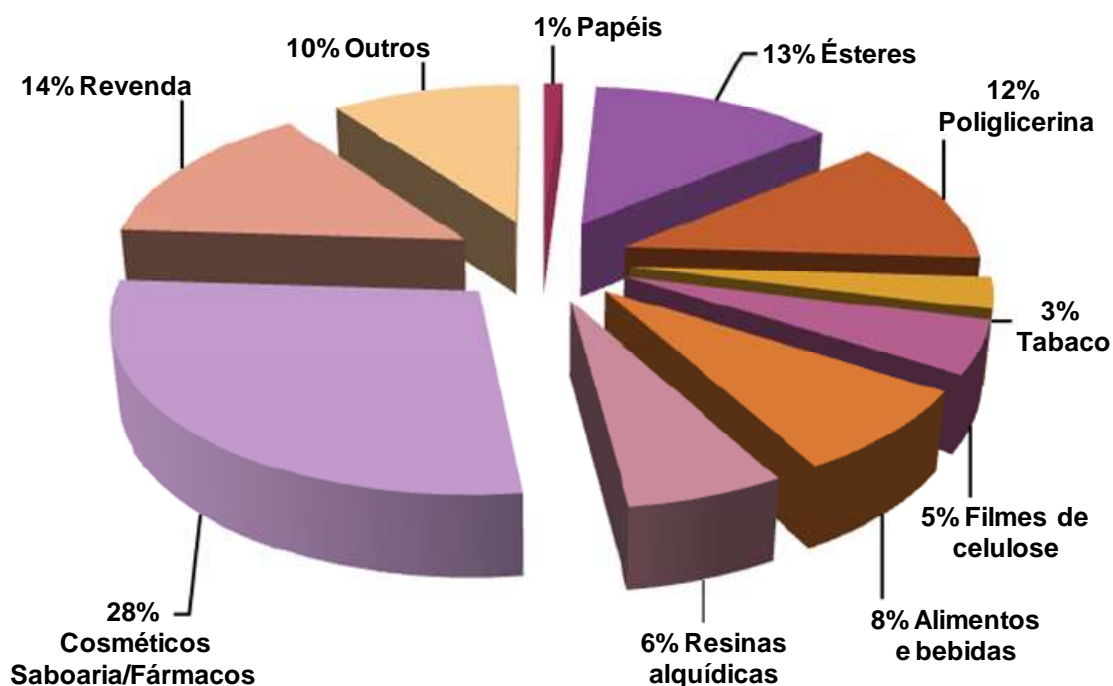


Figura 5. Principais aplicações do glicerol (adaptado de [MOTA *et al*, 2009]).

Na oxidação do glicerol, são utilizados agentes oxidantes como ar sintético, oxigênio ou peróxido de hidrogênio, que permitem obter uma série de novos derivados utilizando catalisadores, tais como óxidos suportados, ou métodos eletroquímicos. O processo requer um rigoroso controle das condições de reação (temperatura, pH) e do tamanho da partícula do metal para minimizar a formação de subprodutos indesejáveis [ZHENG *et al*, 2008; PAGLIARO *et al*, 2007].

Por outro lado, a hidrogenação do glicerol ocorre em presença de catalisadores metálicos (níquel, rutênio, cobre, ródio, irídio e outros) e de hidrogênio. O glicerol pode ser hidrogenado para 1,2 - propanodiol, 1,3 - propanodiol ou etilenoglicol [YUGUO *et al*, 2008].

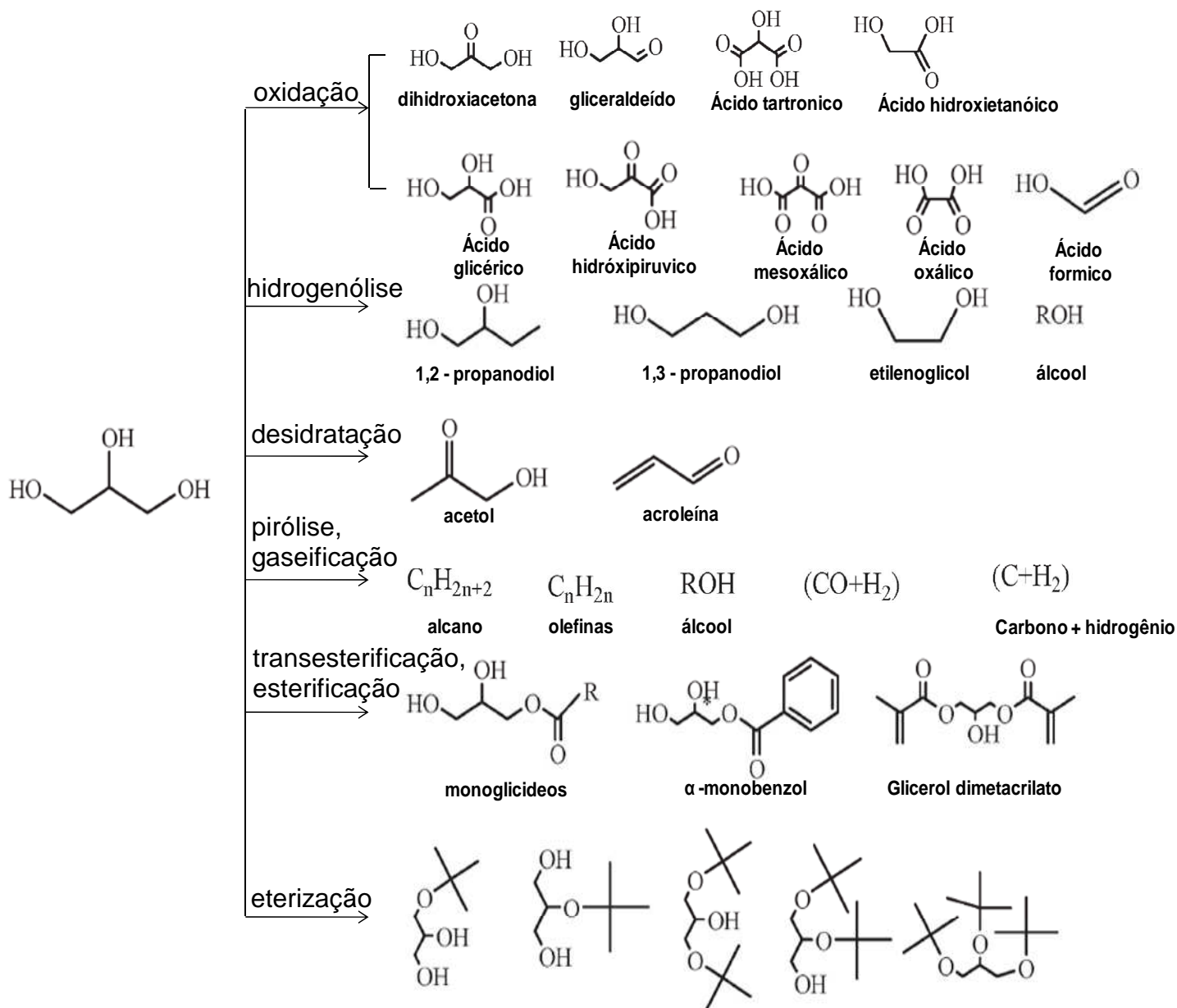


Figura 6. Produtos químicos provenientes do glicerol [CHUN-HUI *et al*, 2007].

No caso da desidratação do glicerol, o processo pode ocorrer através de reação iônica ou radicalar, que podem ser controladas por ajustes de

temperatura e pressão. A reação iônica ocorre abaixo da temperatura crítica (estado líquido) e a reação radicalar ocorre na região supercrítica [YUGUO *et al*, 2008]. Os dois produtos químicos que são obtidos diretamente da desidratação do glicerol, são a acroleína e o 3-hidroxiopropanaldeído. Esta reação envolve o grupo OH central ou o terminal do glicerol, que resulta na formação de dois intermediários, que sofrem rearranjos rápidos e instáveis, formando 3-hidroxiopropanaldeído. Isso resulta em uma nova etapa de desidratação para a produção da acroleína [YUGUO *et al*, 2008].

Na halogenação do glicerol, a reação se processa em duas etapas; na primeira há a cloração do glicerol, formando o 1-cloropropanodiol e água juntamente com o 2-cloropropanodiol; na segunda cloração, há a formação do 1,3-dicloropropanol e do 1,2-dicloropropanol, como coproduto [YUGUO *et al*, 2008].

Na reação de eterização, o glicerol reage com isobutileno em presença de um catalisador ácido. O rendimento é maximizado conduzindo a reação em duas fases, sendo a primeira rica em glicerol (contendo o catalisador ácido) e a segunda contendo olefina, formando éteres que podem ser facilmente separados [PAGLIARO *et al*, 2007].

A reação de esterificação de glicerol pode ser dividida em três tipos: esterificação com ácido carboxílico, carboxilação e nitração. A esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos, em geral, resulta em uma mistura de isômeros, além da formação de di e triglicerídeos [KHARCHAFI *et al*, 2006]. Na carboxilação, a reação pode ocorrer com o carbonato de etileno ou carbonato de dialquila ou realiza-se uma reação de glicerina com dióxido de carbono e oxigênio, em presença de uma zeólita como catalisador. Na nitração, a primeira

etapa envolve a nitração de epicloridrina, seguido por uma segunda etapa, na qual o nitrato formado é ciclizado com uma base para formar nitratos glicídicos, que é polimerizado através de polimerização catiônica [YUGUO *et al*, 2008].

A pirólise é um processo relacionado com a gaseificação, mas a maior diferença entre os dois processos é que a gaseificação é realizada em presença de oxigênio [FERREIRA, 2010]. Na pirólise do glicerol, utiliza-se um reator de fluxo laminar variando-se a temperatura na faixa de 923 a 973 K. Os maiores constituintes dos compostos formados na decomposição térmica do glicerol são o monóxido de carbono, o hidrogênio e o dióxido de carbono. A mistura gasosa resultante desse processo também contém compostos como o metano e os alcoóis de cadeia curta como o metanol e o etanol, em pequenas proporções [CHUN-HUI *et al*, 2007; FERREIRA, 2010].

O glicerol também tem sido usado como substrato de fermentação na obtenção de outros produtos, como o etanol, em um processo de duas etapas. Na primeira delas, ocorre uma desidratação havendo a conversão do glicerol em 3-hidropropilaldeído (3-HPA) e água. Na segunda etapa, o composto 3-HPA é reduzido para 1,3-propanodiol por nicotiamida adenina dinucleotídeo (NAD⁺) [YUGUO *et al*, 2008; PAGLIARO *et al*, 2007].

A reforma do glicerol pode ser conduzida em fase vapor ou em fase líquida. No primeiro caso, a glicerina pode ser fácil e completamente gaseificada produzindo um gás rico em hidrogênio e água, além de haver a formação de produtos secundários, tais como: monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrocarbonetos, alcoóis e ácidos; a presença do catalisador tem pouco efeito sobre a composição do gás, havendo uma baixa produção de monóxido de carbono e um rendimento elevado de hidrogênio. A reação pode ser conduzida

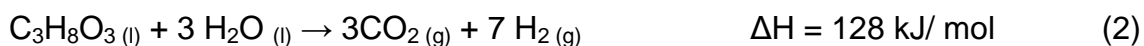
sob pressão atmosférica, em um reator de leito fixo convencional [CHUN-HUI *et al*, 2007].

A reforma líquida deve ser conduzida sob alta pressão, havendo uma baixa desativação do catalisador. Ela pode ser realizada em pressões de 25, 35 ou 45 MPa, na faixa de temperatura de 622-748 K, utilizando reatores tubulares [CHUN-HUI *et al*, 2007] e reatores em batelada [MANFRO *et al*, 2011].

2.3. REFORMA DO GLICEROL

2.3.1. Reforma a vapor do glicerol

A reforma a vapor do glicerol pode ser uma forma de utilizar o excesso de glicerol na produção de hidrogênio. Esse processo envolve uma série de reações complexas, resultando na formação de vários compostos intermediários e co-produtos, que afetam a pureza final do hidrogênio [VALLIYAPPAN 2008]. A produção de hidrogênio, a partir do glicerol é potencialmente atrativa, considerando que a razão de hidrogênio por molécula de glicerina é 7:1, como representado na Equação 2.



A reação é endotérmica, sendo necessário o fornecimento de energia para a conversão da glicerina em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Através de estudos termodinâmicos do processo de reforma a vapor do glicerol, concluiu-se que a produção de hidrogênio poderia

ser maximizada e a formação de produtos indesejáveis minimizada, conduzindo-se a reação em altas temperaturas e baixas pressões [YANG, 2011].

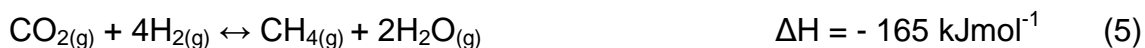
Atualmente, o hidrogênio e o gás de síntese são obtidos principalmente a partir da reforma a vapor do metano. Entretanto, esse processo apresenta algumas desvantagens, entre as quais a grande quantidade de energia exigida para o processo. A produção do vapor superaquecido (em excesso), envolve um custo elevado e a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água produz concentrações significativas de dióxido de carbono no produto gasoso [MARTINELLI, 2007], o que contribui para o efeito estufa. Além disso, o metano não é uma fonte renovável havendo, portanto, a necessidade de encontrar novas fontes para a geração de hidrogênio.

Por outro lado a reforma a vapor do etanol tem sido extensamente estudada e, diferente da reforma do metano, apresenta uma grande vantagem por ser um processo que envolve um recurso renovável. Porém, a reação de reforma compete com o uso do etanol como combustível, em substituição à gasolina ou misturado à gasolina. A adição do etanol à gasolina reduz a concentração de monóxido de carbono e óxido de nitrogênio, nos gases de exaustão, que são muito nocivos à saúde e ao meio ambiente. Dessa forma, a busca por uma fonte alternativa de produção de hidrogênio é essencial, nos dias de hoje.

Contraopondo-se a essas desvantagens, a reforma a vapor do glicerol apresenta-se como uma alternativa promissora para a produção do hidrogênio, visto que é um subproduto da produção de biodiesel, que é obtido a partir de fontes renováveis e que contribui para um impacto nulo de dióxido de carbono [CZERNIK *et al*, 2002]. Além disso, o glicerol não é tóxico, possui temperatura de

ebulição elevada e, devido à alta demanda da produção de biodiesel no mercado mundial, a quantidade de glicerol gerada é muito alta, o que provoca uma diminuição do seu preço. Portanto, o processo de reforma a vapor da glicerol torna-se atrativo do ponto de vista ambiental e econômico.

A reação global de reforma a vapor do glicerol é representada pela Equação 2. Porém, outras reações ocorrem paralelamente, como representado nas Equações 3 a 5.



A Equação 2 representa a decomposição do glicerol em presença de água; após a desidrogenação, há a ruptura da ligação C-C ($\Delta H = 347 \text{ kJmol}^{-1}$), resultando na formação de monóxido de carbono adsorvido. Em seguida, ocorre a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*), como representado pela Equação 3, indicando que o monóxido de carbono produzido na etapa anterior reage com o vapor d'água, de forma a obter dióxido de carbono e hidrogênio.

As reações paralelas que podem ocorrer são mostradas nas Equações 4 e 5. Elas estão presentes no processo industrial de produção de hidrogênio e são favorecidas por baixas temperaturas, sendo pouco afetadas por variações de pressão; na Equação 6, a reação é reversível nas temperaturas do processo de reforma e visa transformar o monóxido de carbono em dióxido de carbono

[VASCONCELOS, 2008]. Essas equações mostram que é possível a produção de metano como produto intermediário. A sua formação é indesejável, sendo que sua concentração diminui quando a temperatura e razão em quantidade de matéria vapor de água/glicerol aumenta ou quando a reação de WGS é favorecida [ADHIKARI *et al*, 2007; PRAKASH *et al*, 2009].

Após a desidrogenação do glicerol, pode também haver, de forma não desejada, a ruptura da ligação C-O ($\Delta H = 358 \text{ kJ/mol}$), resultando na formação de álcoois e alcanos mais leves. Pode ocorrer também o rearranjo, durante a desidrogenação, produzindo alcenos e ácidos carboxílicos [PRAKASH *et al*, 2009]. Esses processos são acompanhados de reações paralelas, que levam à formação de coque (depósitos de carbono) sobre a superfície catalítica.

A partir destas informações, pode-se observar que os vários subprodutos intermediários interferem no processo da reforma a vapor da glicerina e afetam a pureza do hidrogênio produzido.

A estequiometria da reação, representada pela Equação 2, sugere que são necessários três mols de água por mol de glicerol; contudo, um excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador [MARTINELLI, 2007]. As reações que podem ser atribuídas à formação de carbono são representadas nas Equações 6 a 9. O carbono formado se deposita sobre o catalisador, levando à obstrução dos sítios ativos e, conseqüentemente, à sua desativação [MARTINELLI, 2007].



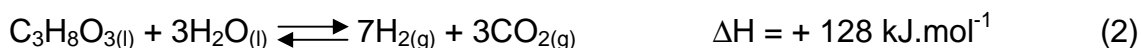


Existem dificuldades para impedir a formação de carbono e muitos esforços têm sido realizados para diminuí-la. Atualmente, contorna-se o problema através da alimentação de excesso de vapor, embora exista uma tendência a se diminuir a razão de alimentação $\text{H}_2\text{O/glicerol}$ para reduzir o consumo de vapor e, conseqüentemente, o consumo de energia. Para isso, é evidente a necessidade do desenvolvimento de catalisadores mais estáveis para o processo [MARTINELLI, 2007].

Muitos catalisadores foram estudados com objetivo de produzir elevadas conversões no processo de reforma a vapor do glicerol. Os catalisadores mais investigados foram aqueles baseados em níquel, cobalto, platina, rutênio e ródio [ADHIKARI *et al*, 2008; HIRAIR *et al*, 2005; KALE *et al*, 2010; IULIANELLI *et al*, 2010]. Foi proposto que, durante a reforma catalítica, a molécula do glicerol é dissociativamente adsorvida sobre o sítio metálico através de átomos de carbono e/ou de oxigênio (por exemplo, platina facilita a formação de uma ligação metal-carbono), enquanto a molécula de água é adsorvida sobre o suporte. O hidrogênio é, então, produzido via (i) a desidrogenação do glicerol adsorvido e (ii) a reação com fragmentos moleculares oriundos do glicerol com grupos hidroxila, que migram do suporte para os cristais do metal na sua interface com o suporte que pode sofrer reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água ou metanação, representado pela Equação 3 ou 4 [ADHIKARI *et al*, 2007; PRAKASH *et al*, 2009].

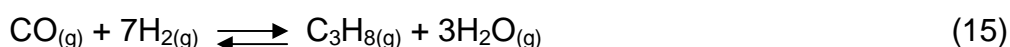
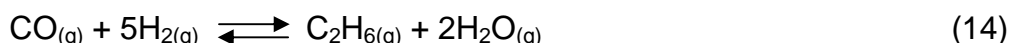
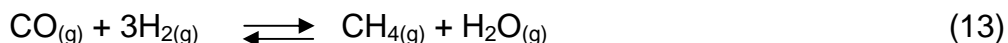
2.3.2. Reforma em fase líquida do glicerol

A reação global da reforma em fase líquida do glicerol está representada na Equação 2, que corresponde à soma da Equação 11, decomposição do glicerol e da Equação 3, reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. Quando o glicerol estiver parcialmente carbonizado, a reação é endotérmica, como mostra a Equação 11. Quando o monóxido de carbono for removido e convertido a dióxido de carbono, a reação é exotérmica, sendo que ambas ocorrem paralelamente.



A primeira etapa da reforma é a desidrogenação do glicerol. O hidrogênio produzido pode ser consumido por hidrogenação de compostos intermediários, como monóxido de carbono e hidróxidos e por reações de desidratação [WAWRZETZ, 2008]. A clivagem do glicerol pode ocorrer de duas formas: por meio da ligação C-C ou da ligação C-O, conforme representado na Figura 7. Na clivagem da ligação C-C há a formação dos produtos desejados, hidrogênio e dióxido de carbono [DAVDA *et al*, 2005] e a formação do monóxido de carbono, que pode sofrer reações indesejáveis, tal como a hidrogenação do monóxido de carbono, levando à formação de alcanos. A quantidade de hidrogênio consumida determina o tipo de alcano formado, representado pelas Equações 13 a 15. A baixa concentração de monóxido de carbono no reagente é resultado de alta atividade do catalisador utilizado para induzir a reação de deslocamento

de monóxido de carbono com vapor d'água [WAWRZETZ, 2008]. Porém, alguns metais têm tendência a favorecer a clivagem da ligação C-O que, seguida de hidrogenação, produz um álcool intermediário que pode continuar a reagir na superfície do metal para formar alcanos.



A reforma em fase líquida pode levar à formação de intermediários oxigenados por diversas reações, incluindo a desidratação, hidrogenação e rearranjo de ligações C-O, como representado na Figura 7. Além das reações catalisadas pelo metal, podem ocorrer reações indesejadas por meio da combinação de metal, suporte e solução. As reações tais como a hidrogenação, levam à desidratação de alcoóis e desidrogenação que provocam rearranjos formando ácidos. Esses intermediários podem reagir com a solução ou com o catalisador e formar um alcano [WAWRZETZ, 2008].

Para obter elevada seletividade na produção do hidrogênio, o catalisador deve ser ativo na clivagem da ligação C-C, facilitar o deslocamento do monóxido de carbono com o vapor d'água da superfície do metal, a baixas temperaturas, e desfavorecer a clivagem da ligação C-O, a metanação e a síntese de Fischer-Tropsch (Equações 13 a 15) [WAWRZETZ, 2008; DAVDA *et al*, 2005]. O catalisador não deve favorecer a clivagem de ligação C-O ou promover rearranjos que permitam a formação de ácidos ou soluções ácidas, nas quais pode ocorrer reação de desidratação, levando à formação de alcanos.

Estas reações indesejáveis podem ocorrer via três rotas, como representado na Figura 7. A rota II envolve a desidratação do glicerol e a hidrogenação do composto intermediário via clivagem da ligação C-O, havendo a formação de álcoois (dióis): na rota III, há a desidrogenação do glicerol, seguida da clivagem da ligação C-H, havendo desidrogenação ou desidratação/desidrogenação do produto intermediário, onde ocorre a formação de ácidos. Na rota IV, há a desidratação do glicerol, hidrogenização e hidrogenização/desidratação dos compostos intermediários, formando álcool [WAWRZETZ, 2008].

A energia de ativação necessária para romper a ligação C-C em hidrocarbonetos oxigenados é baixa, se comparado a um alcano; então, a clivagem C-C é mais fácil em hidrocarbonetos oxigenados que em um alcano, sendo possível converter o hidrocarboneto oxigenado em hidrogênio e dióxido de carbono em uma única etapa do processo catalítico, uma vez que a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água é favorável em temperaturas baixas [DAVDA *et al*, 2005].

Fazendo uma breve comparação entre reforma a vapor e a reforma em fase líquida do glicerol, pode-se observar, de acordo com a Figura 8, que a reação de reforma a vapor é favorável a elevadas temperaturas enquanto que a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água é favorável em baixas temperaturas; então, a reação de reforma a vapor ocorre em duas etapas. Por outro lado, na reforma em fase líquida, tanto a reação de reforma quanto a de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água são favoráveis a baixas temperaturas; dessa forma, as duas reações ocorrem simultaneamente minimizando as reações indesejáveis, gerando uma corrente

rica de hidrogênio e dióxido de carbono com baixa concentração de monóxido de carbono [DAVDA *et al*, 2005].

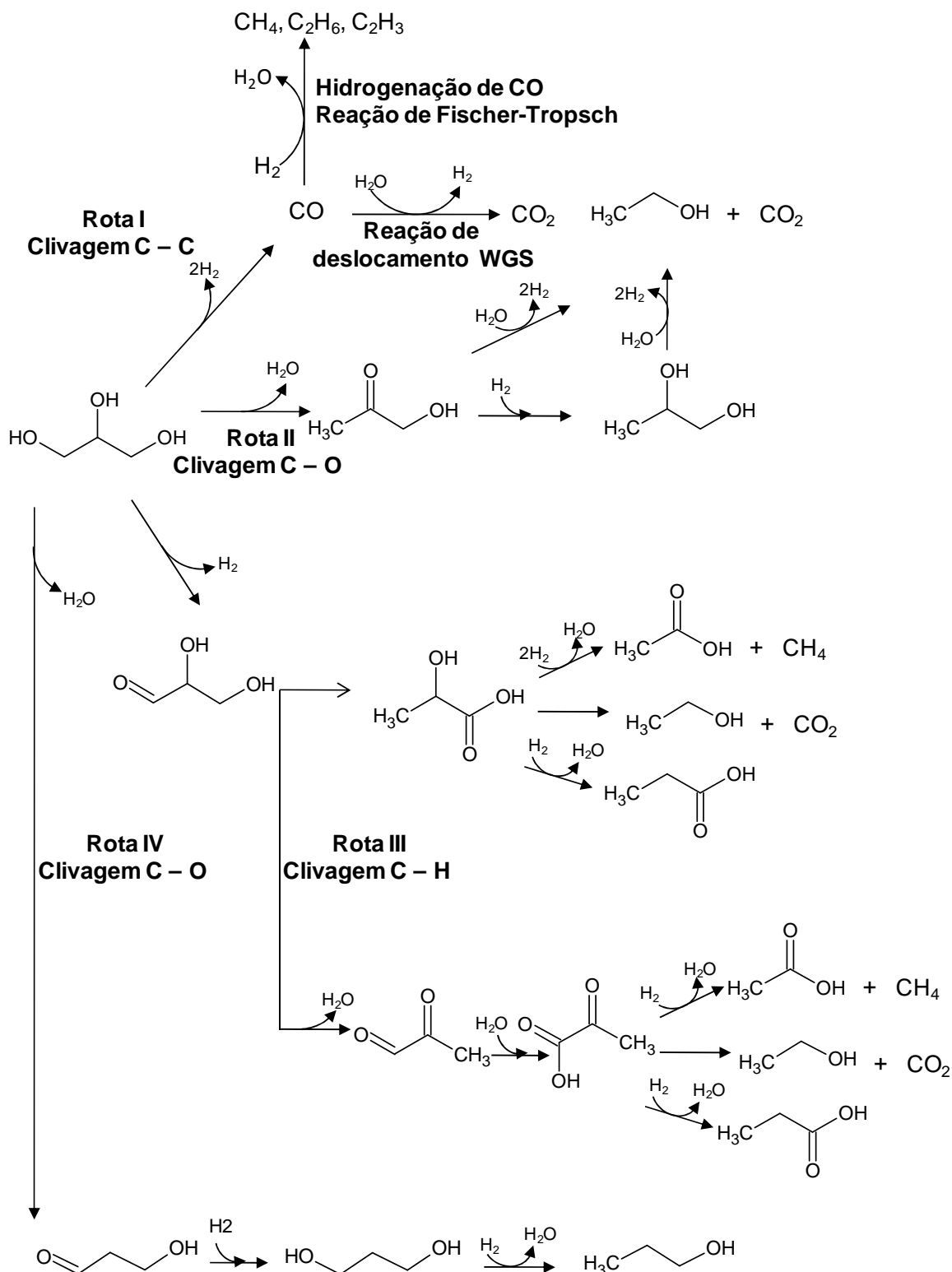


Figura 7. Representação de reações que ocorrem no processo de reforma em fase líquida do glicerol [WAWRZETZ, 2008]

Os metais do grupo VIII apresentam uma alta atividade catalítica na ruptura da ligação C-C [DAVDA *et al*, 2005]. A Figura 9 mostra que a platina apresenta atividade catalítica na ruptura da ligação C-C, embora não tão elevada quanto os metais, rutênio, níquel, irídio e ródio. Para apresentar uma elevada seletividade na produção de hidrogênio, o catalisador não deve facilitar as reações colaterais indesejáveis, tais como a metanação de monóxido de carbono e a síntese de Fischer-Tropsch.

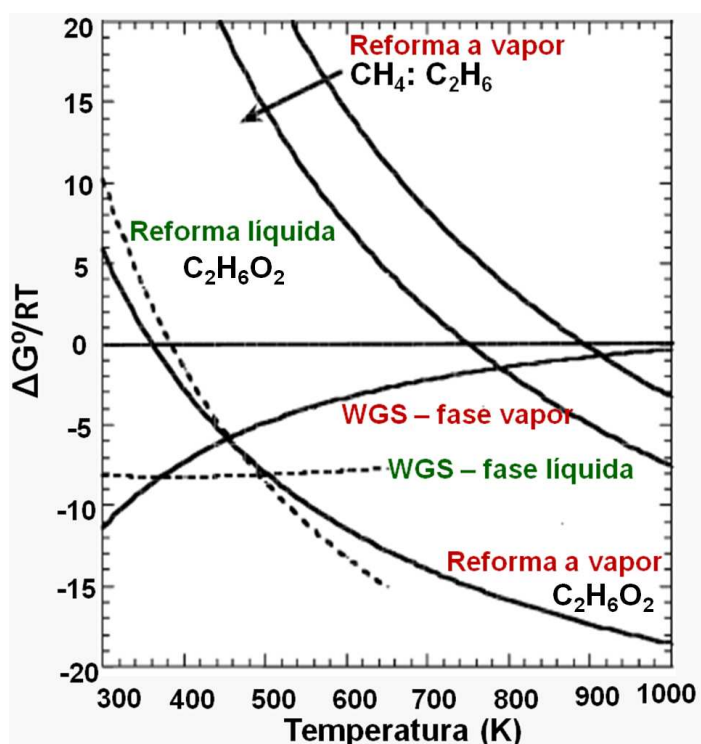


Figura 8. $\Delta G^\circ/RT$ na reação de reforma a vapor de alcanos e composto oxigenado (etilenoglicol) e deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGS). As linhas tracejadas correspondem à reforma líquida e as linhas contínuas correspondem à reforma a vapor (Adaptado de [DAVDA *et al*, 2003; DAVDA *et al*, 2005]).

Os índices relativos da reação de metanação catalisada por metais diferentes em suporte de sílica são mostrados na Figura 9. Pode-se observar que o rutênio, ferro e cobalto foram mais ativos na reação de metanação, enquanto a platina, irídio e paládio apresentaram atividades catalíticas mais baixas na metanação. Assim, ao se comparar a atividade catalítica de vários metais, a platina e o paládio seriam os mais adequados para a produção de hidrogênio através da reforma de hidrocarbonetos oxigenados, pois mostram atividade catalítica e seletividade a hidrogênio elevadas, sendo capazes de romper as ligações C-C e de catalisar a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, além de serem pouco ativos na metanação [DAVDA *et al*, 2005].

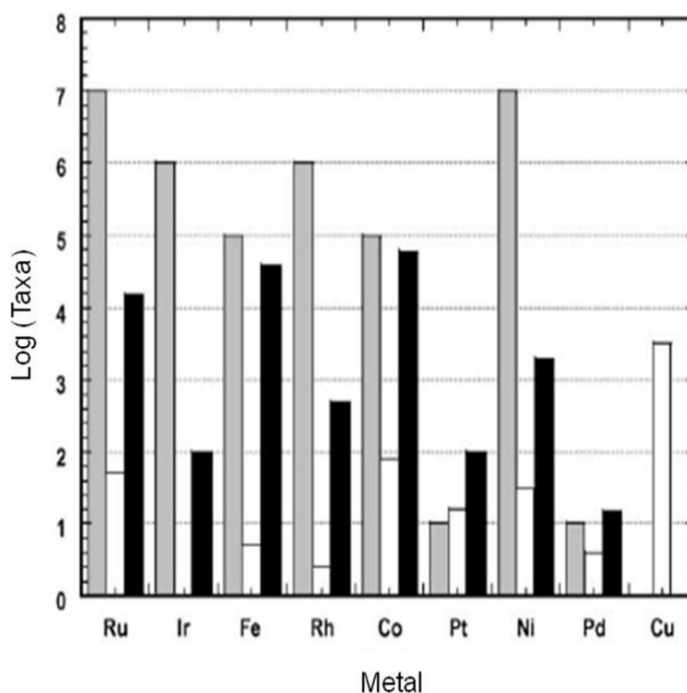


Figura 9. Taxa de: ruptura da ligação C-C (branco); reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (cinza) e metanação (preto) [DAVDA, 2002].

A Figura 10 mostra uma comparação da performance catalítica dos metais do Grupo VIII suportados em sílica na reforma do etilenoglicol a 210 °C. Os catalisadores foram comparados em termos de produção de hidrogênio. Os metais como rutênio e ródio apresentaram baixa seletividade a hidrogênio e alta seletividade a alcanos [DAVDA *et al*, 2005]. Embora os catalisadores de níquel e rutênio tenham apresentado alta atividade na reação de deslocamento de monóxido de carbono por vapor d'água na reforma do etilenoglicol, apenas aqueles de platina, paládio e níquel foram mais seletivos a hidrogênio.

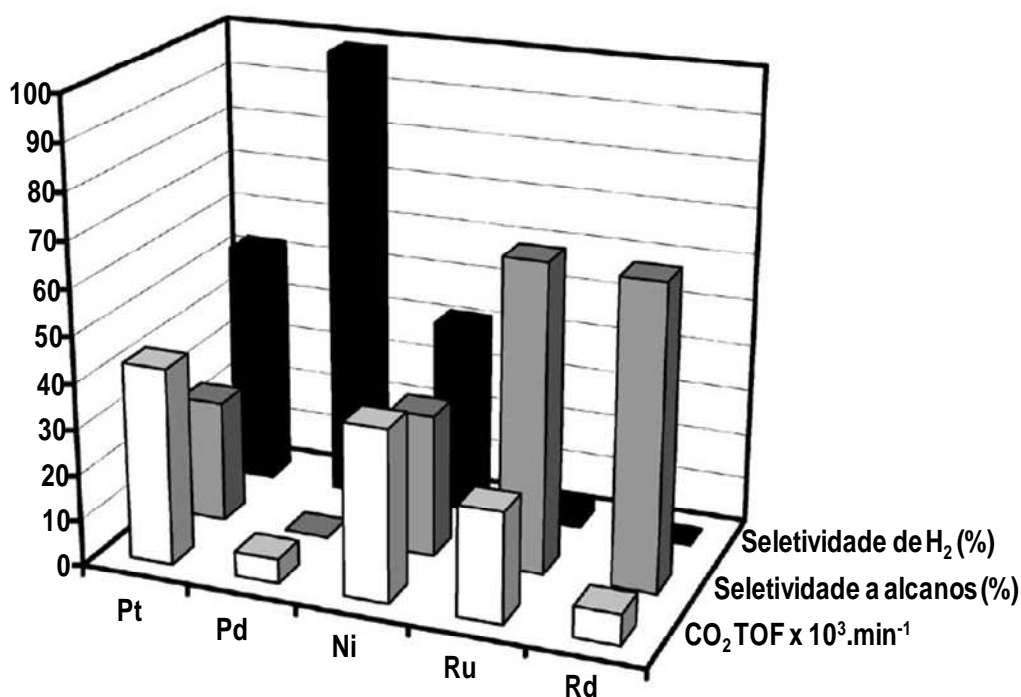


Figura 10. Comparação da performance catalítica dos metais do Grupo VIII suportados em sílica na reforma do etilenoglicol a 210 °C [DAVDA *et al*, 2005].

É importante ressaltar que catalisadores bimetálicos apresentam atividade significativamente mais elevada do que os monometálicos, na produção de hidrogênio. Ao se adicionar um metal apropriado, a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água é favorecida, pois

diminui o calor de adsorção do monóxido de carbono e hidrogênio. Por outro lado, os suportes exibem uma forte influência na taxa de formação do hidrogênio devido às diferentes propriedades ácido-base que promovem a reação da clivagem da ligação C-O [WAWRZETZ, 2008].

3.0. ESTRUTURA DAS PEROVSKITAS

As perovskita são óxidos cerâmicos mistos com estrutura ideal pertence ao grupo espacial cúbico e possui fórmula química ABO_3 , em que as espécies A e B são cátions metálicos. A espécie A pode ser monovalente, divalente ou trivalente (tal como os metais alcalinos, os metais alcalinos-terrosos e as terras-raras) e a espécie B pode ser trivalente, tetravalente ou pentavalente (tais como metais de transição com subníveis 3d, 4d e 5d) [PERÉZ, 2000]. As perovskitas mais comuns são aquelas em que a espécie A é um cátion em estado de oxidação 3+ e B um metal de transição no mesmo estado de oxidação.

A célula unitária típica da perovskita pode ser visualizada na Figura 11. Às vezes é conveniente visualizar a estrutura em termos dos octaedros BO_6 compartilhando os vértices, como mostra a Figura 11; neste caso, os octaedros possuem seus eixos orientados em direção às arestas da célula e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional que possui grandes vacâncias que são preenchidas por cátions A. Esta espécie ocupa o centro da célula unitária, é cercada por doze átomos de oxigênio, situados no sítio dodecaédrico da estrutura (NC = 12), enquanto o cátion B, de menor raio, está cercado por seis oxigênio e quatro cátions A, que se situam na estrutura octaédrica (NC = 6) [FU, 1995].

A perovskita ocorre freqüentemente distorcida, principalmente nas simetrias mais baixas, hexagonal, tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica [MAGYARI-KOPE *et al*, 2001]. Tais distorções podem ser geradas (i) pelo efeito Jahn-Teller; (ii) pela inclinação ou rotação dos octaedros, gerada pela substituição dos íons do sítio A por íons de raio iônico diferente e (iii) pelo deslocamento dos íons no sítio B. Estes diferentes tipos de distorção podem ocorrer separadamente ou em combinação [PEREZ, 2000; HOWARD *et al*, 2003; SILVA, 2004; VILLEGAS, 2006].

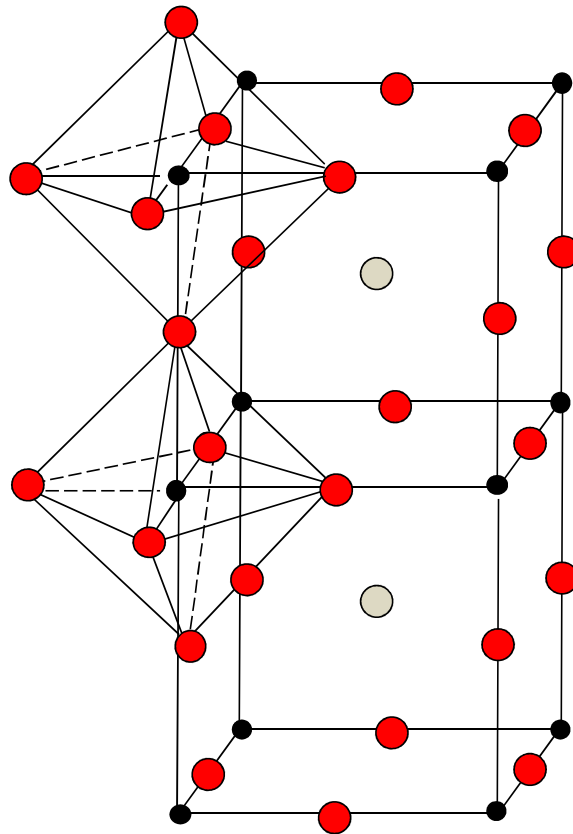


Figura 11. Estrutura cúbica ideal da perovskita ○A ●B ●O. Cátion B, arranjo octaédrico BO_6 e o cátion A no centro, com arranjo dodecaédrico (adaptado de [FIERRO *et al*, 2001]).

A estabilidade da estrutura do tipo perovskita apresenta alguns requisitos para garantir sua estabilidade: o cátion do sítio B deve possuir preferência pela coordenação octaédrica e o cátion do sítio A deve possuir coordenação dodecaédrica. Para isso, o raio iônico do cátion A deve ser maior que 0,9 Å e o cátion B maior que 0,51 Å, para que os metais sejam estáveis neste arranjo [SPINICCI *et al*, 2001].

Para avaliar a estabilidade da estrutura da perovskita, usa-se uma faixa do fator de tolerância (f), definido pela Equação 16, em que r é o raio do íons A, B ou oxigênio.

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (16)$$

Geralmente, o fator de tolerância encontra-se no intervalo $0,8 < f < 1$ porém, isto não é uma condição suficiente, porque os cátions A e B devem ser estáveis, em coordenação dodecaédrica e octaédrica. Na estrutura da perovskita ideal (simetria cúbica), o fator de tolerância é igual a 1 ($f = 1$). Quando o fator de tolerância é menor que 1, o ângulo da ligação B–O–B diminui, levando a uma mudança no grupo espacial, de Pm-3m (cúbica) para R3c (romboédrica), ocorrendo uma pequena deformação da simetria cúbica, como mostra a Figura 12. Esta mudança ocorre devido à rotação ou inclinação dos octaedros, correspondente ao ângulo romboédrico $\alpha = 60,80^\circ$, onde os cátions A e B estão em posições fixas e os ânions (O^{2-}) estão deslocados nos planos (111) da cela cúbica. Logo, o ângulo da ligação (B–O–B) varia linearmente com o fator de tolerância f . Em valores ainda menores de f , ocorre a mudança no

grupo espacial para um outro, de mais baixa simetria, de $Pm3m$ para $Pnma$ (ortorrômbica) [ATTFIELD, 2003].

Além da relação entre os raios iônicos, outra condição fundamental para se alcançar a estabilidade da estrutura perovskita é a eletroneutralidade, isto é, a soma das cargas dos íons A e B deve ser igual ao total de cargas dos ânions O^{2-} . Isto é alcançado pela distribuição de cargas da seguinte forma: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$. Por outro lado, a substituição parcial dos íons A e B para formar óxidos complexos é possível, desde que se mantenha a estrutura perovskita. A estrutura ideal se encontra, em muitos poucos casos, com fatores de tolerância muito próximos a unidade e temperatura de calcinação elevadas. Em outras condições, aparecem distorções da estrutura. As distorções mais conhecidas e estudadas são a ortorrômbica e a romboédrica [ALVAREZ, 1999].

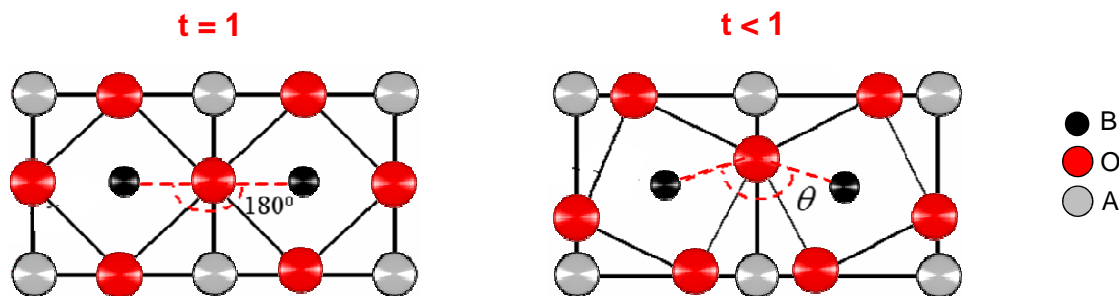


Figura 12. Esquema da distorção estrutural da perovskita. t é o fator de tolerância e θ é o ângulo de ligação (adaptado de [VILLEGAS, 2006]).

3.1 Papel dos cátions nas posições A e B

Nas perovskitas, os íons A são geralmente inativos cataliticamente, enquanto os ativos íons na posição B estão dispostos a uma distância relativamente

grande (ca. 0,4 nm) um do outro, de modo que uma molécula de reagente só interaja com um único sítio. O metal de transição B é particularmente ativo na catálise de oxidação, se ele pode assumir dois estados estáveis de oxidação [SPINICCI *et al*, 2001].

A atividade catalítica dos compostos ABO_3 é afetada pela natureza do cátion na posição B. Para explicar esse fato, considera-se o estado eletrônico dos elétrons d do cátion na posição B [NITADORI *et al* 1988], a energia de ligação B-O [WELLER, 1983] e a energia de estabilização do campo cristalino [NITADORI *et al*, 1988].

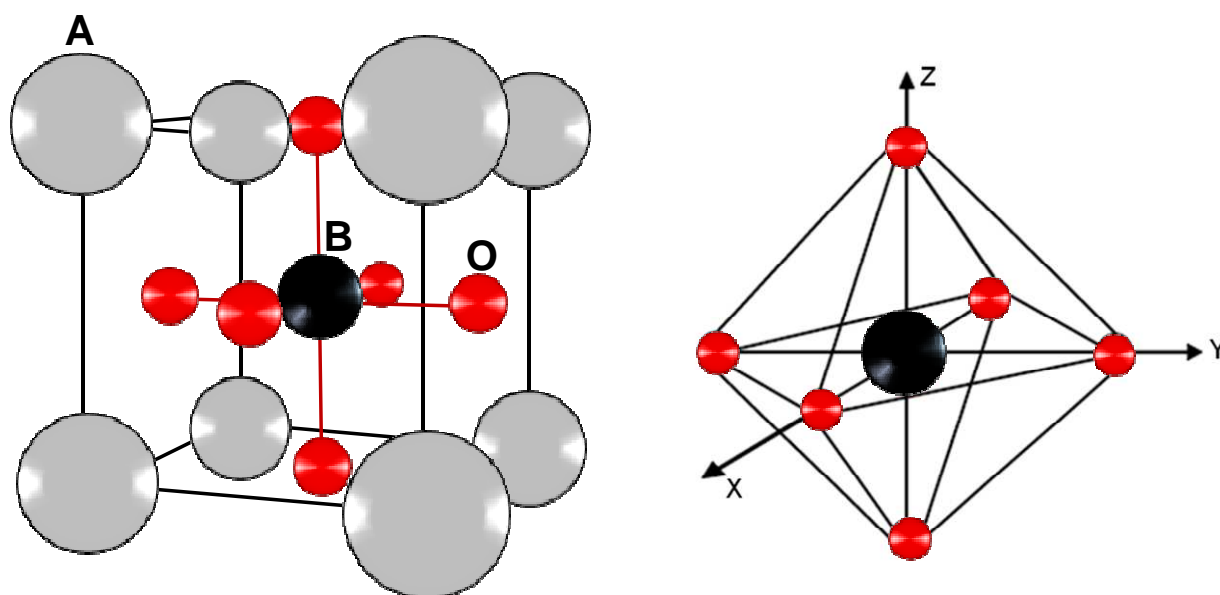


Figura 13. Estrutura cúbica da perovskita e o octaedro BO_6 (adaptado de [MALAIVELUSAMY, 2010]).

Os íons B com elétrons d se encontram em um sítio octaédrico na estrutura perovskita cúbica com seis ânions de oxigênio vizinhos, ao longo dos eixos X, Y e Z, como mostrado na Figura 13. Os cinco orbitais d, d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 , mostrados na Figura 14, são degenerados em uma simetria cúbica do cristal.

Em presença do campo octaédrico simétrico, estes orbitais se desdobram, pois os elétrons d sofrem uma repulsão, devido aos ânions que estão próximos. Em uma coordenação octaédrica, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 estão direcionados para os ligantes ao longo do eixo Z e dos eixos X e Y, respectivamente. Os outros três orbitais d, d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , são direcionados entre os ligantes. Como resultado, os elétrons nos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 são mais fortemente repelidos pelos elétrons do ligante, do que aqueles nos orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} . Portanto, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 possuem uma energia mais elevada [MALAIVELUSAMY, 2010].

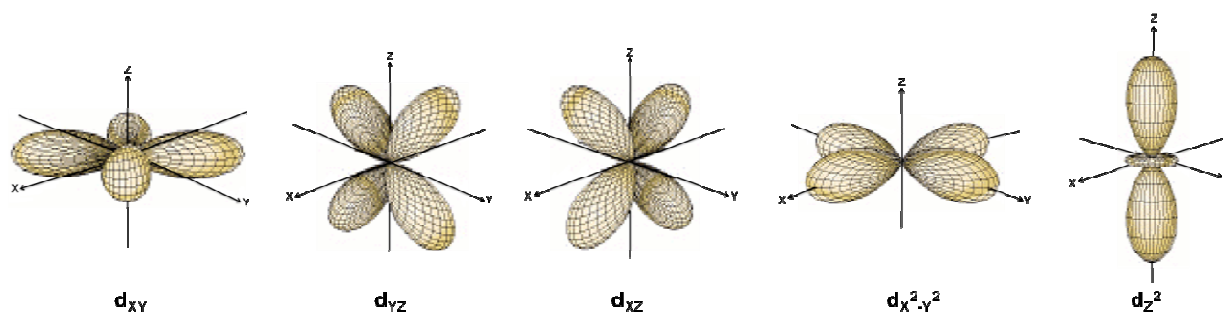


Figura 14. Representação dos cinco orbitais d (adaptado de [MALAIVELUSAMY, 2010]).

Assim, sob a influência do campo elétrico do ligante, os cinco orbitais d que tinham a mesma energia (degenerados) são agora divididos em dois grupos. Um deles consiste nos orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , o qual têm uma energia mais baixa, em relação ao outro grupo, contendo os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 , têm uma energia alta. Por convenção, o grupo de orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , é, muitas vezes, referido como orbitais t_{2g} ou orbitais triplamente degenerados. Os dois orbitais

$d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 são referidos como e_g ou orbitais duplamente degenerados, como mostra a Figura 15 [JONES, 1964].

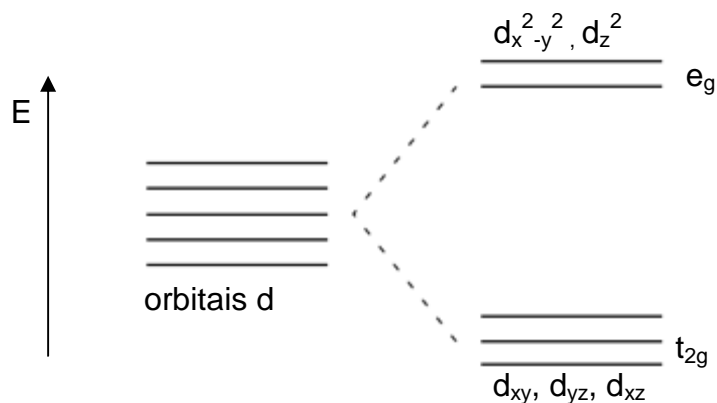


Figura 15. Desdobramento dos cinco orbitais d em t_{2g} e e_g devido ao campo octaédrico.

Nos óxidos do tipo perovskita, os orbitais do nível 2p do oxigênio e os orbitais s e p externos do metal B formam uma banda de valência e uma banda anti-ligante de alta energia, com os orbitais d do íon B ocupando uma zona intermediária de energia. Portanto, os orbitais d são, em princípio, os responsáveis pelas propriedades de transporte eletrônico. Pelo fato da distância entre os dois átomos B vizinhos ser muito grande (5,5 Å), a superposição entre seus orbitais é muito pequena e a interação se produz através de átomos de oxigênio intermediários. No que diz respeito à ligação B-O-B, os orbitais d se dividem em orbitais σ (e_g) e π (t_{2g}), sendo essa energia do grupo de orbitais mais elevada nos orbitais σ do que nos π , como pode ser visto na Figura 15. Isto faz com que os orbitais t_{2g} sejam localizados, enquanto que os elétrons dos orbitais e_g podem migrar. Por isso, a geometria de ligação B-O-B determina o caráter localizado ou itinerante dos elétrons do átomo B [ARAUJO, 2005^c].

3.2. Estrutura das perovskitas não estequiométricas

Os óxidos do tipo perovskitas apresentam diversas vantagens em relação aos óxidos simples, devido à possibilidade de acomodarem uma variedade de íons de diferentes valências, tornando esses óxidos não estequiométricos ou óxidos com oxigênio não estequiométrico [TANABE, 2006].

A ausência de estequiometria se deve à deficiência catiônica (nas posições A ou B) e à deficiência ou excesso de oxigênio, devido à substituição parcial dos íons A e/ou B por íons com diferentes estados de oxidação. Neste caso, se o número de oxidação do íon a ser parcialmente substituído for diferente do número de oxidação do íon presente, haverá a formação de vacâncias devido à diferença de cargas ocasionada por essa substituição; isto pode ser observado nos óxidos metálicos, onde ocorre a migração do oxigênio [PEDERSEN *et al*, 1972]. Em muitos casos, a compensação vem acompanhada por mudanças estruturais que podem ter efeitos profundos sobre as propriedades do sólido [GALASSO *et al*, 1958]. Porém, é possível realizar substituições parciais dos cátions A e B, sem alterar a estrutura fundamental da perovskita [TEJUCA *et al*, 1989^b], levando à formação de defeitos, que podem ser classificados como vacâncias aniônicas ou catiônicas. Tais vacâncias estão relacionadas ao oxigênio não estequiométrico (excesso ou deficiência); uma alta deficiência de oxigênio na rede favorece uma maior mobilidade dos íons oxigênio dentro da estrutura, provocando diferenças na atividade catalítica [TEJUCA *et al*, 1989^b; TEJUCA *et al*, 1993]; o excesso de átomos de oxigênio em termos estequiométricos é definido como o conteúdo de oxigênio em excesso,

necessário para compensar a carga dos cátions constituintes em seu estado de oxidação normal [ALVAREZ, 1999].

As vacâncias podem ser observadas em locais onde são gerados ânions livres dentro do cristal, denominado de lacunas, onde ocorre a migração do oxigênio para o espaço vazio, havendo a formação de vacâncias de oxigênio e de defeitos causados pela deficiência de oxigênio, criando novos vazios, como mostra a Figura 16. [TANABE, 2006].

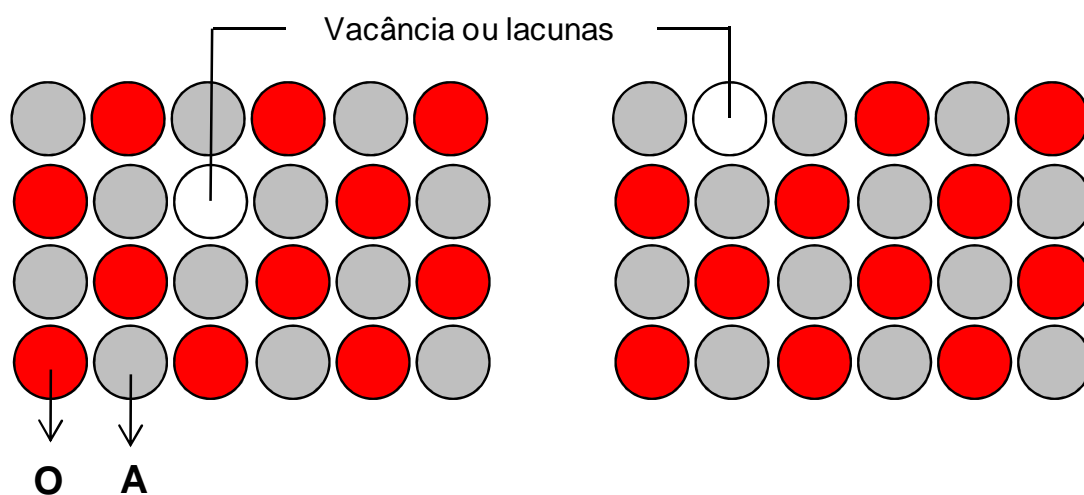


Figura 16. Esquema mostrando a migração de oxigênio através da estrutura AO_3 . O átomo de oxigênio vizinho pode migrar de dentro da lacuna, movendo-a para outro lugar [TANABE, 2006].

As perovskitas podem acomodar cátions de raio iônico e valências diferentes obtendo-se, assim, altas densidades de vacâncias que dão lugar a elevadas condutividades iônicas. Se em uma perovskita, os cátions do sítio A e ânions têm o mesmo tamanho, ela é constituída por um empacotamento cúbico compacto. Os sítios octaédricos, que se encontram ligados unicamente a

átomos de oxigênio, são ocupados pelo cátion do sítio B, que são menores que os cátions de sítio A [MOGUENSEN *et al*, 2004]. Os íons A são, em geral, cataliticamente inativos, exercendo a função de modificar a ligação B-O. A natureza e a quantidade do substituinte na posição A pode estabilizar os estados de oxidação do cátion B e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido. Os defeitos estruturais podem alterar algumas propriedades físico-químicas favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura, modificando assim seu desempenho catalítico [TEJUCA *et al*, 1993].

3.3. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS PEROVSKITAS

Os catalisadores do tipo perovskita são classificados como mássicos e podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese. A escolha do método é de fundamental importância para o melhor controle da área superficial específica, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração [TANABE, 2006].

A atividade de um catalisador baseado em perovskita depende de sua composição e do método de preparo. Diversas técnicas de preparação têm sido utilizadas na síntese destes materiais, através da reação no estado sólido (por mistura de óxidos) [MASTIN *et al*, 2006] ou preparação por via úmida [FIERRO *et al*, 2001], tais como: co-precipitação, sol-gel, método de precursores poliméricos (método de Pechini) [SILVA, 2004; PREDANOVA *et al*, 2007; POPA *et al*, 2002^a] e outros. Essas técnicas têm vantagens e desvantagens, devido à diferença do princípio químico envolvido em cada caso.

3.3.1. Método do estado sólido (ou mistura de óxidos)

As perovskitas podem ser obtidas pela reação no estado sólido entre óxidos dos metais. Este processo requer altas temperaturas (900-1000 °C), o que leva à síntese de um sólido com área superficial específica muito baixa, devido à sinterização do sólido [GUILHAUME *et al*, 1996; CHOUDHARY *et al*, 2000].

Embora tenha esse nome, o método utiliza, como reagentes de partida, óxidos metálicos, hidróxidos ou carbonatos. Os reagentes iniciais são misturados e passados em um moinho para reduzir o tamanho de partícula, aumentando-se as áreas superficiais específicas. A mistura é, então, calcinada em temperaturas elevadas para permitir a interdifusão dos cátions [TANABE, 2006].

3.3.2. Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxido, oxalato, carbonato e outros. No processo de precipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado [ZEHENG *et al*, 2002].

Os métodos envolvendo co-precipitação normalmente deixam impurezas no catalisador, que influenciam em sua atividade catalítica. Para a obtenção de um produto com alta qualidade, deve-se efetuar um rígido controle do pH,

temperatura, tipo e concentração de reagentes. Para diminuir a formação de aglomerados, os precipitados são submetidos ao tratamento de lavagem com líquidos orgânicos, pois reduzem as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem [SIMONOT *et al*, 1997].

3.3.3. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel tem permitido a obtenção de materiais com propriedades básicas, para a construção de uma rede sólida a partir da agregação de partículas coloidais ou polimerização de precursores em solução. O termo sol designa a formação de uma dispersão de partículas com o diâmetro típico de 1 a 100 nm, em um meio líquido. Por outro lado, a expressão gel refere-se à estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidais) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Os géis coloidais resultam da aglomeração de partículas primárias devido à alteração das condições físico-químicas da suspensão, enquanto que os géis poliméricos são preparados a partir de dispersões onde se promovem reações de polimerização [HIRATSUKA *et al*, 1995].

3.3.4. Método do precursor polimérico

O método dos precursores poliméricos, método Perchini, se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza [MELO *et al*, 2006].

O método baseia-se na polimerização de citratos metálicos obtidos pela quelação de cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) com um ácido carboxílico (preferencialmente o ácido cítrico), seguida de uma reação de poliesterificação utilizando um poliálcool (preferencialmente o etilenoglicol), promovendo dessa forma a polimerização [LESSING, 1989], como representado na Figura 17 [SANTOS, 2002]. Essa reação ocorre em temperaturas entre 90 e 120 °C, com a evaporação do excesso de água, favorecendo a formação da resina polimérica que, quando aquecida a aproximadamente 300-500 °C, provoca a ruptura do polímero, resultando na formação do pó precursor, um material semi-carbonizado, de cor escura. Em seguida, é realizado um tratamento térmico para a eliminação do material orgânico e a obtenção da fase desejada [PARIS, 2000; CIACO *et al*, 2004].

O ácido cítrico e o etilenoglicol são muito utilizados neste método por apresentarem aspectos de fundamental importância: o ácido cítrico (contém três grupos carboxílicos -COOH) forma um complexo estável do tipo quelato com muitos íons metálicos (exceto os monovalentes); o etilenoglicol, utilizado como agente polimerizante (dois grupos hidróxido -OH), possui grande afinidade de complexação metal-ácido cítrico, podendo estabilizar o complexo, pois possui dois grupos hidroxi-álcool com uma grande afinidade da complexação por íons metálicos. Isso favorece a ocorrência de reações sucessivas de esterificação entre eles, para a formação de uma resina polimérica [POPA *et al*, 2002^a; UDAWATTE *et al*, 2000].

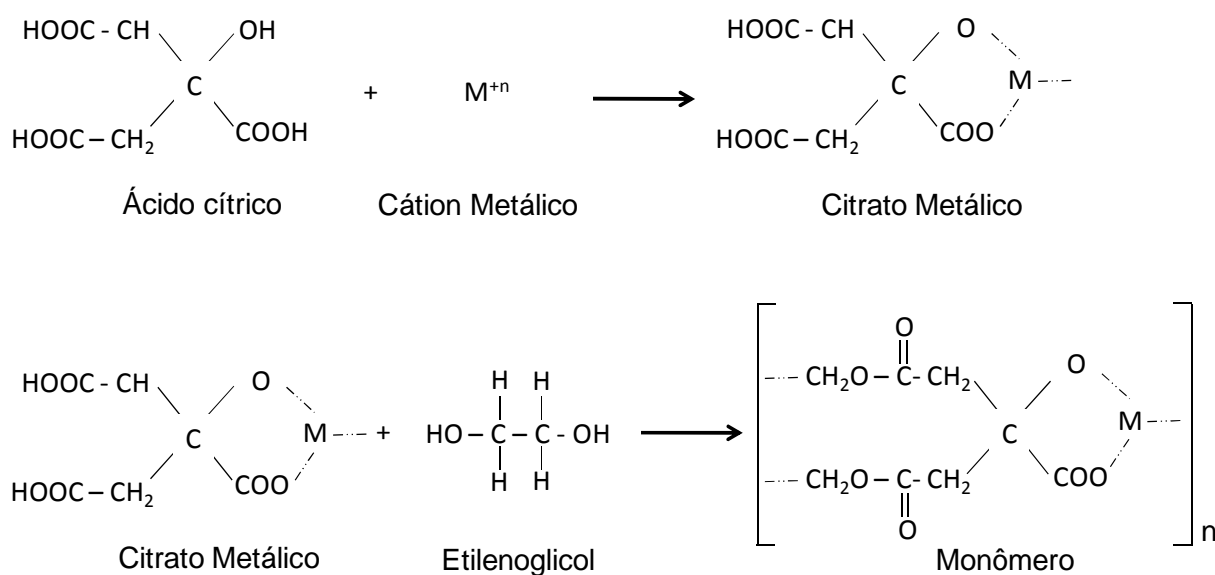


Figura 17. Representação das reações envolvidas no método Pechini, método dos precursores poliméricos: complexação (quelação) entre cátions metálicos e o ácido cítrico e polimerização do quelato, com a formação de uma rede polimérica estável (etilenoglicol) (adaptado de [SANTOS, 2002]).

3.3.5. Método de complexação de cátions (citrato amorfo)

A técnica de complexação de cátions, também conhecida como método do citrato amorfo, permite a síntese de materiais cerâmicos de alta qualidade, pois produz uma mistura homogênea dos constituintes, a partir um número qualquer de elementos metálicos em proporções diversas; além disso, permite o controle da estequiometria e a produção de partículas de alta pureza em escala nanométrica, de modo relativamente rápido [CHU *et al*, 1987; LIU *et al*, 2005].

A técnica do citrato amorfo consiste na preparação de compostos químicos, a partir de uma solução contendo oxigênio e uma solução estável dos íons constituintes. Essa associação ocorre a partir da adição de uma substância

orgânica fortemente complexante, que se decompõe sob a ação do calor, ocorrendo inicialmente uma rápida concentração da solução, para evitar a precipitação e uma posterior desidratação, seguida de decomposição térmica [COURTY *et al*, 1968].

Os materiais de partida são misturas amorfas, que retêm os íons metálicos necessários, para que durante a síntese seja obtida uma boa homogeneidade. Essa mistura pode ser obtida a partir de soluções contendo os íons e um ácido orgânico polifuncional que tenha as funções hidroxila e carboxila, como por exemplo o ácido cítrico, como mostra a Figura 18. Em cada três moléculas de ácido cítrico presentes na solução inicial, uma permanece sem combinar com nenhum elemento e pode ser removida da mistura por evaporação ou decomposição. A formação dos complexos libera espécies NO_3^- , que ficam livres para produzir ácido nítrico, vários óxidos de nitrogênio [BAYTHOUN *et al*, 1982].

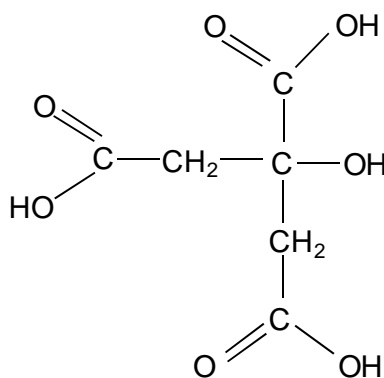


Figura 18. Representação da estrutura do ácido cítrico.

A quantidade do composto complexante, ácido cítrico, depende da composição do material que será produzido; utiliza-se, de preferência, entre 0,5 a 2 equivalente-grama do ácido para cada equivalente-grama do complexo. A quantidade mínima de ácido cítrico é utilizada para fazer com que os íons metálicos fiquem ligados ao ácido, caso todos os íons NO_3^- sejam eliminados [COURTY *et al*, 1968; BAYTHOUN *et al*, 1982]. Após a adição da solução de ácido cítrico, a solução será mantida sob agitação e aquecimento para homogeneização. Após esta etapa de homogeneização, inicia-se o processo de evaporação da água e saída de vapores de óxidos de nitrogênio (NO_x). A desidratação produz inicialmente uma solução viscosa que depois se transforma em um sólido vítreo e amorfo que se decompõe, com tratamento térmico, obtendo-se os óxidos [COURTY *et al*, 1968]; A solução viscosa é bastante estável. Devido à sua estabilidade, ela pode ser desidratada sem risco de ocorrer precipitação e segregação dos cátions [COURTY *et al*, 1973].

O precursor vítreo é considerado um sólido complexo, sem uma ordem regular, onde se verificam ligações entre as funções ácido e álcool do ácido complexante e os íons metálicos. A existência de mais de uma função no ácido orgânico permite a uma mesma molécula se combinar com dois ou mais cátions diferentes. A ausência de ordem, devido à ruptura ao acaso das diversas ligações, explica o amorfismo do precursor [COURTY *et al*, 1973]. A Figura 19 representa as reações que podem ocorrer durante a decomposição térmica dos complexos formados na solução.

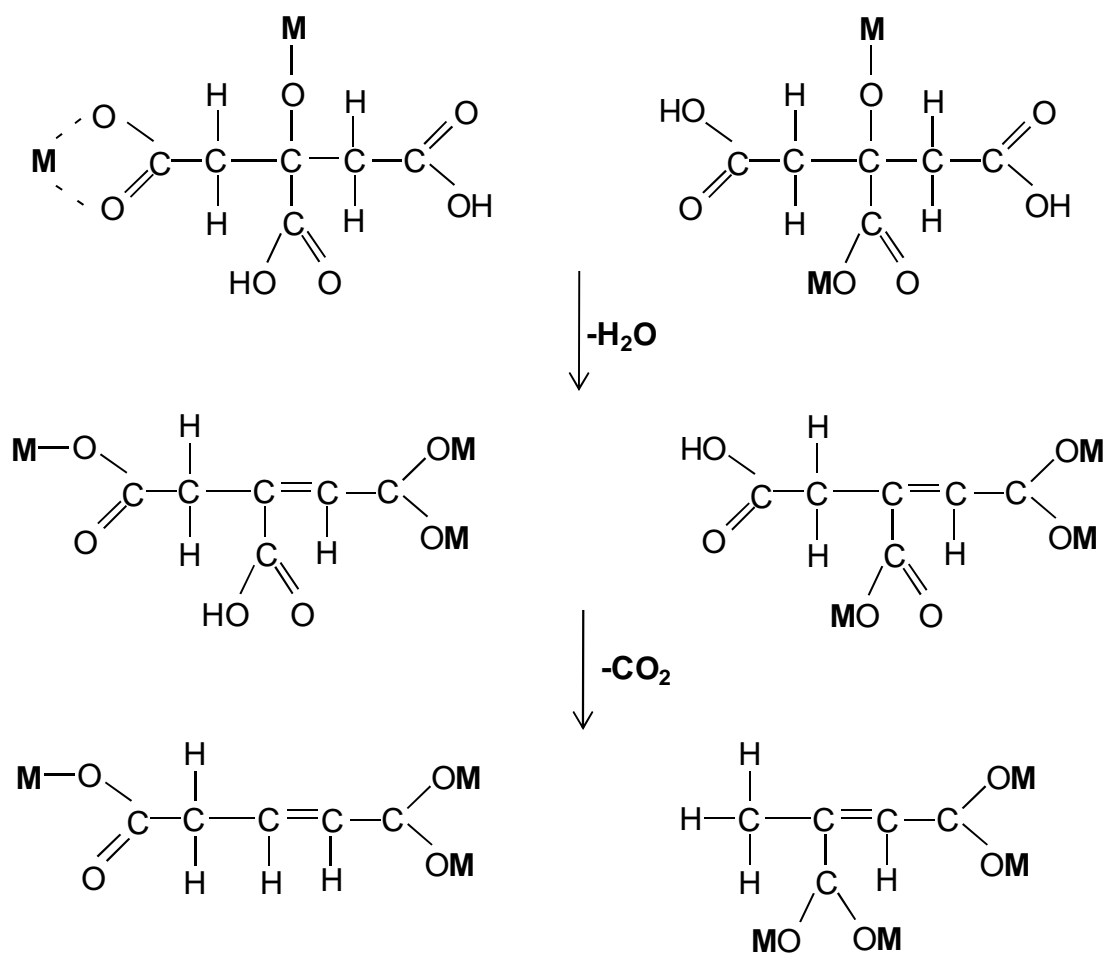


Figura 19. Representação das reações que ocorrem durante a decomposição térmica dos complexos metal-citrato formados durante a síntese (adaptado de [TSAY *et al*, 1999]).

O método do citrato amorfo requer altas temperaturas de calcinação, freqüentemente superiores a 1000 °C, o que conduz a uma área superficial bastante baixa, devido à sinterização das partículas. Alguns métodos estão sendo propostos para a preparação de óxidos do tipo perovskita com áreas superficiais específicas comparativamente mais altas [MELO, 2007].

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Procedência dos materiais utilizados

Ácido cítrico – $C_6H_8O_7$ (99,5%)	Aldrich
Cloreto de rutênio (III) – $RuCl_3$ hidratado (45 – 55%)	Aldrich
Nitrato de níquel (II) hexahidratado P.A. – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (97%)	Aldrich
Nitrato de lantânio hexahidratado P.A. – $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99%)	Aldrich
Glicerina P.A. – $C_3H_8O_3$	Merck
Ar sintético (20% O_2 / 80% N_2)	Linde
Hidrogênio (99,999%)	Linde
Nitrogênio (99,999%)	Linde
Hélio (99,999%)	Linde

4.2. Preparação das perovskitas

As perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0,1, 0,2, 1$), como mostra a Tabela 1, foram preparados através do método de complexação, utilizando o ácido cítrico como agente complexante. Utilizou-se uma relação de La:Ni:Ru de 1: (1-x): x.

Tabela 1. Relação das amostras de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ obtidas neste trabalho.

Amostras	Grau de substituição (x)
LaNiO_3	0
$\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$	0,1
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$	0,2
LaRuO_3	1

Foram preparadas soluções aquosas dos sais de nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Em seguida, preparou-se uma solução de ácido cítrico.

Os volumes empregados nas soluções são mostrados na Tabela 2.1.

As soluções contendo nitrato de lantânio, nitrato de níquel, cloreto de rutênio e ácido cítrico, nas concentrações mostradas na Tabela 2.2, foram misturadas e adicionadas a um reator cilíndrico de vidro pirex (1 L), envolvido parcialmente por uma cinta de aquecimento a 70 °C. O reator permaneceu em um banho térmico a 70 °C, até que toda água desta solução fosse removida, com o auxílio de duas bomba a vácuo; utilizou-se uma das bombas até que a amostra adquirisse uma aparência pastosa, num período de 3h e as duas

bombas simultaneamente até à formação do sólido (Figura 20), por um período de aproximadamente 2 a 4 h. O sólido obtido foi removido do balão, os precursores foram aquecidos ao ar até 250 °C com uma velocidade de 1 °Cmin⁻¹, por 1h. A capela de vidro foi confeccionada para permitir a entrada de um pequeno fluxo de ar e evitar explosões [ARAÚJO, 2005] e o material preparado foi seco em uma estufa a 70 °C, por 96 h; em seguida, foi calcinado durante 7 h com velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a 1000 °C, para obtenção do sólido com estrutura perovskita.

Tabela 2.1. Volume utilizado no preparo das soluções

Amostras	Volume de água utilizada nas soluções (mL)				
	La (NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	RuCl ₃ . H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	Lavagem dos béquer
LaNiO ₃	7	5	-	25	10
LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	5	5	5	15	27
LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃	6	6	5	20	20
LaRuO ₃	6	-	18	15	23

Tabela 2.2. Concentração das soluções dos reagentes utilizadas na síntese das perovskitas.

Amostras	Concentração das soluções dos reagentes (molL ⁻¹)			
	La (NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	RuCl ₃ . H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇
LaNiO ₃	5,6120	8,1470	-	3,2003
LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	6,4061	5,7819	0,6479	4,4848
LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃	5,3369	4,2696	1,5039	3,2578
LaRuO ₃	4,6312	-	1,8130	3,2154

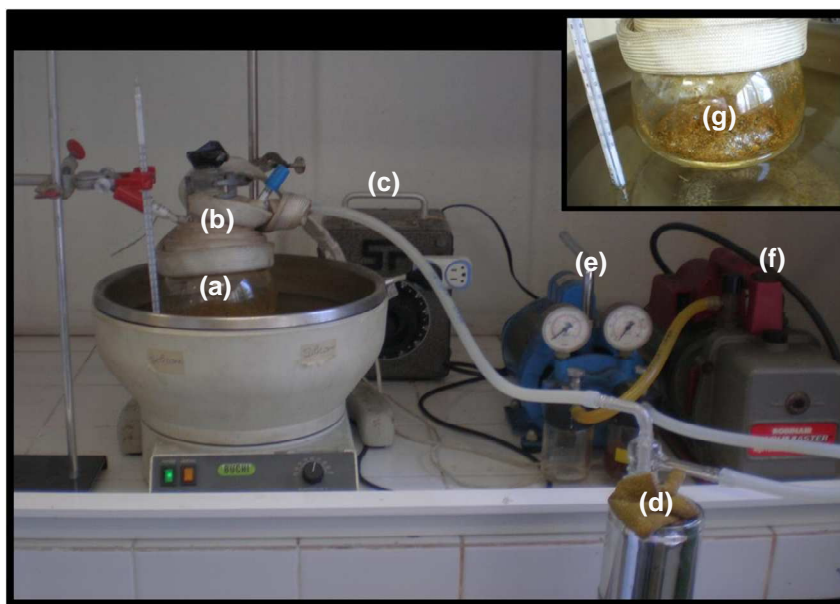


Figura 20. Arranjo experimental empregado na síntese das perovskitas: (a) reator cilíndrico de vidro pyrex; (b) cinta de aquecimento; (c) controle da temperatura da cinta de aquecimento; (d) trap; (e) bomba 1; (f) bomba 2; (g) aspecto da amostra $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, durante a síntese.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1. Análise térmica

Para verificar a estabilidade térmica das amostras, foram conduzidos experimentos de análise de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

As análises de termogravimetria foram conduzidas em um equipamento TA Instrument modelo SDT – Q600. Foi utilizado um cadinho de platina com cerca de 10 mg de amostra, que foi aquecido sob fluxo de ar sintético ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), na faixa de 40 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma velocidade de aquecimento de 20

$^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Nesse mesmo equipamento, utilizando as mesmas condições, foram realizadas as análises térmicas diferencial (DTA) e de calorimetria de varredura diferencial (DSC).

O equipamento pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro.

4.2.2. Difração de raios X

Para identificar as fases e a estrutura cristalina dos catalisadores, analisou-se as amostras não calcinadas, calcinadas e reduzidas por difração de raios X (DRX), utilizando-se um equipamento Rigaku modelo Miniflex, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ e operando a 40 kV e 15 mA.

Os difratogramas das amostras foram obtidos no intervalo de variação angular entre 5° a 75° , com velocidade de varredura $0,01^{\circ}\text{s}^{-1}$. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente e sem tratamento prévio.

O equipamento pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro.

4.2.3. Medidas da área superficial específica

As áreas superficiais específicas das perovskitas foram medidas pelo método de Brunauer-Emment-Teller (BET), utilizando-se um equipamento automático ASAP Micromeritics 2020. O pré-tratamento da amostra consistiu na secagem em estufa a 100°C , por 24 h. Após esta etapa, cerca de 700 mg da amostra foram inseridos em uma cela e secos a 150°C , sob pressão mínima de

150 μmHg , de maneira a remover qualquer traço de umidade que ainda estivesse presente na amostra. As medidas foram conduzidas na temperatura do nitrogênio líquido.

O equipamento pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro.

4.2.4. Redução à temperatura programada

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) permite investigar, através do perfil de redução, a redutibilidade das amostras calcinadas, identificando as diferentes espécies formadas nas etapas de preparação e o grau de redução dos elementos.

As análises foram realizadas em um equipamento montado em laboratório, constituído por um reator de quartzo em forma de U, utilizando cerca de 50 mg de amostra em cada medida. Antes das análises, as amostras foram secas sob fluxo de ar sintético (50 mLmin^{-1}) na faixa de 30 a 150 $^{\circ}\text{C}$, com uma velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Em seguida, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e a análise foi realizada sob fluxo de uma mistura contendo 5 % H_2/N_2 a 50 mLmin^{-1} , sob uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 1000 $^{\circ}\text{C}$.

O equipamento pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro.

4.2.5. Dessorção termoprogramada de dióxido de carbono com espectrometria de massas

Para determinar a basicidade das amostras, foram realizados experimentos de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono com espectrometria de massas (TPD-MS-CO₂). Inicialmente, cerca de 400 mg da amostra foram pré tratados *in situ* até 1000 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de uma mistura de 8 % O₂/He, com a finalidade de remover espécies eventualmente adsorvidas no catalisador. Após o resfriamento à temperatura ambiente, sob fluxo de hélio, admitiu-se uma corrente de dióxido de carbono puro a 30 mL.min⁻¹, mantendo-se o processo de adsorção por 30 minutos. Após esse intervalo, o reator foi novamente purgado com hélio e, então, aquecido até 1000 °C (10 °Cmin⁻¹). O dióxido de carbono dessorvido foi monitorado pelo fragmento 44 u.m.a, em um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers modelo Ominstar QMS 200.

O equipamento pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro.

4.2.6. Dessorção termoprogramada de hidrogênio com espectrometria de massas

Para quantificar os sítios metálicos, formados após a redução, foram realizados experimentos de dessorção termoprogramada de hidrogênio (TPD-MS-H₂). Utilizou-se aproximadamente 400 mg da amostra pré tratada *in situ*, aquecendo-a até 1000 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, sob

fluxo de uma mistura de 8 % O₂/He a fim de remover espécies voláteis eventualmente adsorvidas no catalisador, sob fluxo de hidrogênio. Após o resfriamento à temperatura ambiente, sob fluxo de hélio, admitiu-se uma corrente de hidrogênio puro a 30 mLmin⁻¹, mantendo-se o processo de adsorção por 30 minutos. Em seguida, o reator foi novamente purgado com hélio e, então, aquecido até 1000 °C (10 °Cmin⁻¹). O hidrogênio dessorvido foi monitorado pelo fragmento 44 u.m.a, em um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers modelo Ominster QMS 200.

O equipamento pertence ao Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro.

4.3. MEDIDAS DA ATIVIDADE CATALITICA

Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos, sob fluxo de hidrogênio puro (50 mL.min⁻¹), durante 1 h, a 800 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Após esse período, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio.

A reforma do glicerol foi realizada em um reator do tipo autoclave, de aço inoxidável, marca PARR, utilizando 300 mL de uma solução aquosa 1 % em glicerol, sob agitação à temperatura constante de 225 °C, durante 3 h. O tempo necessário para estabilização do sistema foi de 40 minutos. O sistema reacional possui uma linha de alta pressão de nitrogênio, para verificar vazamentos, fazer purgas (inertizando o meio reacional) e remover os resíduos do meio. A linha de gases, conectada ao reator, é composta por um sistema de válvulas que permite: a passagem do nitrogênio, a despressurização do reator a realização

de purgas e a coleta do gás produzido durante a reação, que é feita através de uma agulha acoplada a uma conexão de 1/16'', vedada por uma anilha de teflon. Para manter constante a temperatura do sistema, utilizou-se uma manta térmica com controle automático de temperatura. A Figura 21 mostra o arranjo experimental da reforma de glicerol.

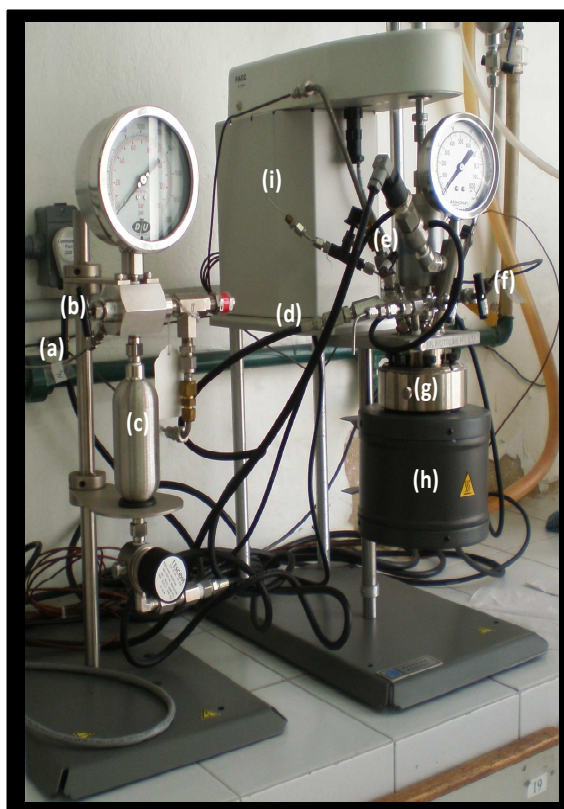


Figura 21. Fotografia do arranjo experimental da reforma de glicerol (a) linha de gás, (b) válvula que permite a passagem do nitrogênio, (c) tanque-pulmão de nitrogênio ultra puro, (d) linha de gás que conecta o tanque-pulmão ao reator, (e) válvula que realiza a purga, (f) válvula de despressurização, (g) reator autoclave, (h) manta térmica, (i) agulha de coleta do gás gerado.

Durante a reação, a fase gasosa foi coletada em um amostrador (*bag samples*) e analisada em um cromatógrafo Agilent modelo HP 6890, provido de um detector de condutividade térmica e duas colunas: a coluna 1, HP-PLOT Q (divinilbenzeno), com comprimento de 30 m, diâmetro de 0,53 mm e espessura de filme de 40,0 μm e a coluna 2, HP-PLOT (Molecular sieve 5A), com comprimento de 30 m, diâmetro de 0,53 mm e espessura de filme de 50,0 μm . Foi injetado um volume de 0,4 mL da amostra, utilizando hélio como gás de arraste. Foi utilizada uma temperatura de 50 °C para o aquecimento da coluna e 150 °C para o aquecimento do injetor e da válvula de injeção, com o tempo de eluição de 11 min.

Utilizando um cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC), Shimadzu, determinou-se a concentração da glicerina, ao longo da reação, usando uma solução aquosa de 0,005 M de ácido sulfúrico ($1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) como fase móvel, a 65 °C. Foram realizadas injeções de 5 μL em uma coluna Aminex HPX-87H, de 300 mm de comprimento e 7,8 mm de diâmetro.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Termogravimetria

As curvas de termogravimetria (TG) dos precursores das perovskitas, mostradas na Figura 22, foram obtidas sob fluxo de ar sintético, com a finalidade de determinar a faixa de temperatura mais adequada para a calcinação do material, como também para observar se os materiais calcinados exibiam estabilidade térmica na faixa de temperatura sob estudo. A Tabela 4 apresenta as perdas de massa, de cada amostra, observadas em cada faixa de temperatura.

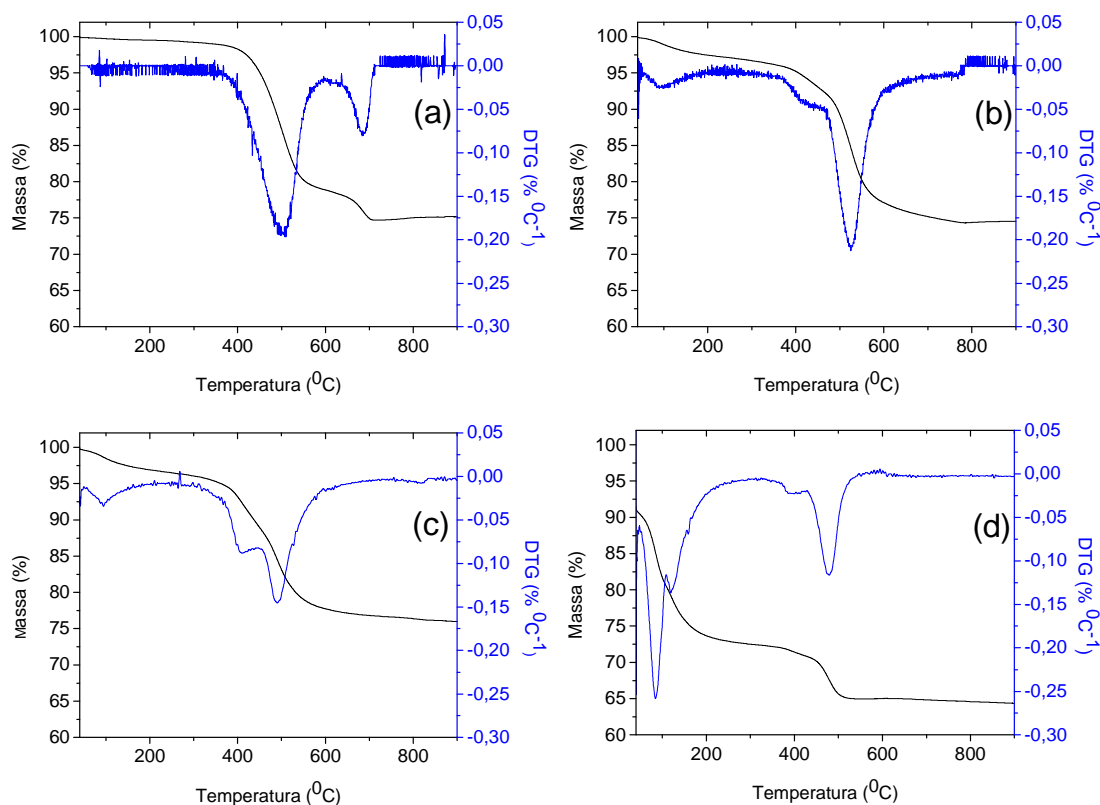


Figura 22. Curvas termogravimétricas de decomposição dos precursores de perovskitas do tipo (a) LaNiO_3 , (b) $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, (c) $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ e (d) LaRuO_3 , obtidas sob fluxo de ar sintético.

Tabela 4. Temperatura e perda de massa determinadas por termogravimetria.

	Processo envolvido	Intervalo de temperatura (°C)	Δm (%)
LaNiO₃	Perda de água e gases envolvidos (saída de espécies nitrato)	360 - 575	20,6
	Decomposição de espécies citrato	570 - 710	4,7
LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃	Perda de água e gases (saída de espécies nitrato)	40 - 133	1,7
	Decomposição de espécies citrato	335 - 760	23,8
LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃	Perda de água e gases (saída de espécies nitrato)	40 - 136	2,1
	Decomposição de espécies citrato	260 - 600	20,1
LaRuO₃	Perda de água e gases (saída de espécies nitrato)	40 - 197	19,3
	Decomposição de espécies citrato.	350 - 513	9,3

Observa-se, em todas as amostras, uma perda de massa em torno de 25 %. O resultado apresentado na Figura 22(a), referente à Amostra LaNiO₃, mostra que o processo de decomposição ocorre em três etapas distintas: de 360 a 575 °C há uma variação considerável de perda de massa (20,6%), devido à

liberação de espécies nitrato [VARGAS *et al*, 2006]. Na faixa de 570 a 710 °C ocorre uma perda de 4,7%, resultante da liberação de espécies carbonato [SHUAI, 2009] e de citratos iônicos que se transformam em dióxido de carbono e se decompõem em monóxido de carbono. A eliminação desses gases permite que os precursores formem óxidos do tipo perovskita, em temperaturas acima de 800 °C [MARTINELLI, 2007]. No intervalo de 715 a 828 °C, ocorre um ganho de massa de 0,38 %, devido à reação de oxidação de espécies Ni^{2+} para Ni^{3+} , possivelmente gerando vacâncias na estrutura [MARTINELLI, 2007].

A curva da Amostra $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, ilustrada na Figura 22(b), mostra três etapas de decomposição: de 40 a 133 °C, em que ocorre uma pequena perda de massa (1,7%) relacionada à perda de água e gases adsorvidos no material [POPA *et al*, 2002^b]; nesta etapa há, também, o início da liberação de íons nitrato [VARGAS, 2006]. Na faixa de 335 a 760 °C, ocorre a decomposição de espécies carbonato [SHUAI, 2009] e a liberação dos íons nitrato [VARGAS, 2006] e citratos iônicos [MARTINELLI, 2007].

No caso da Amostra $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, cuja curva é mostrada na Figura 22(c), são identificadas duas etapas de decomposição: de 40 a 136 °C, observa-se pequena perda de massa, atribuída à saída de vapor de água e ao início da liberação de íons NO^{2-} , com perda de massa de 2,1 % [VARGAS, 2006]. Na faixa de 260 a 600 °C, há a liberação dos íons nitrato [VARGAS, 2006], dos íons citrato com a liberação de dióxido de carbono e água [LIMA, 2006] e das espécies carbonato [SHUAI, 2009], acarretando uma perda de massa de 20,1 %.

A curva da Amostra LaRuO_3 , mostrada na Figura 22(d), indica que as reações de decomposição ocorreram em duas etapas: de 40 a 197 °C,

mostrando uma perda de massa significativa de cerca de 19,3 %, associada à perda de água e ao início da liberação de íons NO_3^- [VARGAS, 2006]. Na faixa de 350 a 513 °C há uma variação considerável de perda de massa (9,3 %), que está relacionada à decomposição dos compostos orgânicos. É conhecido que [LIMA, 2006] os grupos nitrato remanescentes, fortemente adsorvidos no sólido, se decompõem, produzindo espécies NO_x . Este evento pode ser explicado levando em conta o fato de que a maioria dos íons nitrato se decompõe em espécies NO_x durante a remoção da água no processo de secagem; outra parte importante é removida na forma de vapor de ácido nítrico.

Com base na Figura 22, pode-se observar que a amostra contendo apenas rutênio foi a que produziu mais facilmente o óxido correspondente e que apresentou estabilidade térmica a partir de 500 °C; por outro lado, o sólido contendo apenas níquel foi estável a partir de 800 °C. Nas amostras contendo rutênio e níquel, $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, a estabilidade foi atingida a partir de 650 °C, ou seja, os sólidos mistos se estabilizaram numa faixa de temperatura intermediária, adquirindo estabilidade térmica em valores mais baixos que a amostra que só contém níquel (LaNiO_3) e em temperaturas mais elevadas que o material que contém apenas rutênio (LaRuO_3).

A partir das curvas de decomposição, foi possível identificar a temperatura adequada de calcinação das amostras, como sendo 1000 °C, para que houvesse a decomposição do precursor e a formação dos óxidos mistos do tipo perovskita.

Nas curvas de decomposição termogravimétrica, obtidas após calcinação, como mostra a Figura 23, pode-se observar um pequeno aumento de massa, resultante da sorção de oxigênio pelo material [VICTOR, 2005]. Nas amostras

LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ na faixa de 800 a 900 °C, o ganho de massa pode ser atribuído à reação de oxidação de espécies Ni^{2+} para Ni^{3+} [MARTINELLI, 2007]. No caso da Amostra LaRuO_3 nesta mesma faixa de temperatura houve perda de massa que pode ser atribuído à liberação de espécies citrato [MARTINELLI, 2007]. Como pode ser observado na Figura 23, todas as amostras apresentaram um ganho de massa igual ou menor que 0,5%, ou seja, de forma geral todas apresentaram um perfil de alta estabilidade pós calcinação.

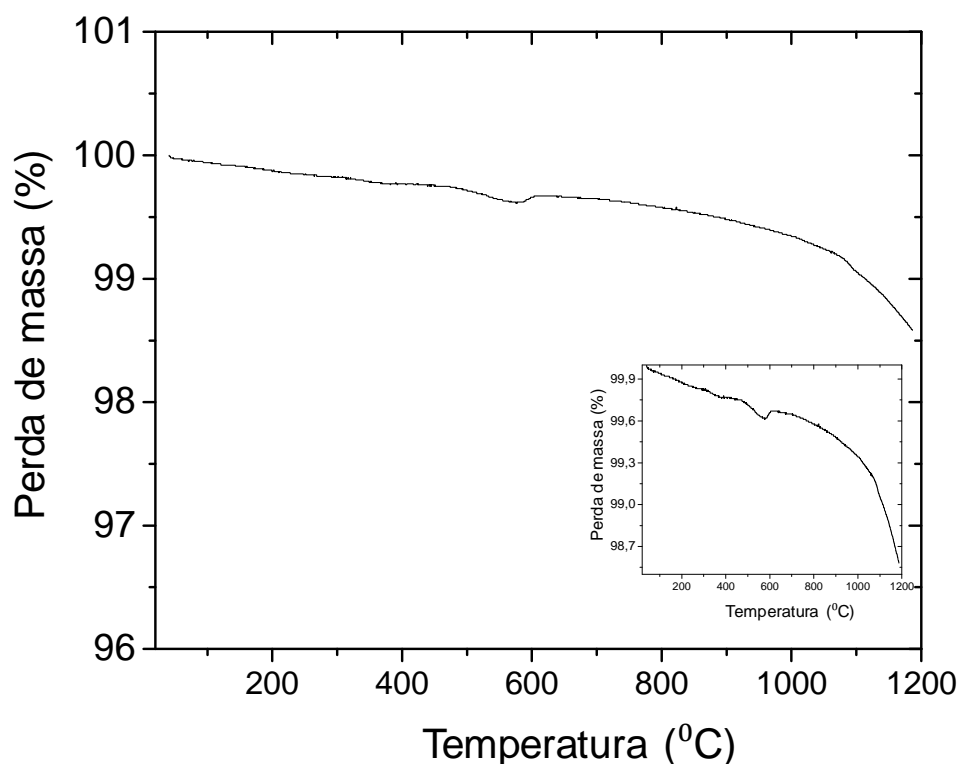


Figura 23. Curvas de decomposição termogravimétrica da perovskita: $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, sob fluxo de ar sintético.

5.2. Difração de raios X

Os difratogramas das amostras calcinadas estão mostrados na Figura 24. Todas as curvas apresentaram picos característicos da estrutura da perovskita.

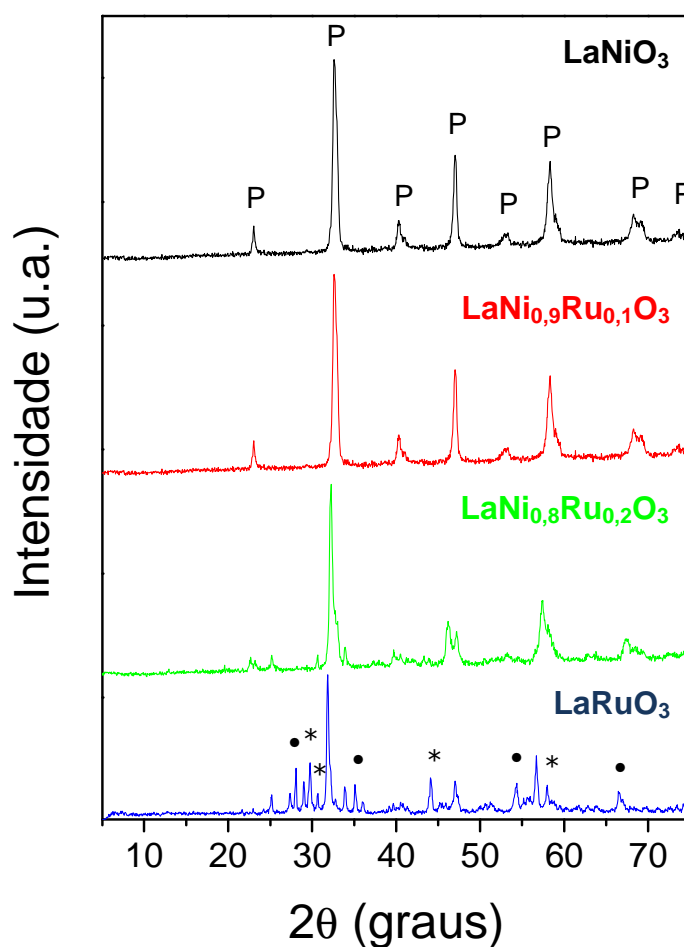


Figura 24. Difratogramas das amostras calcinadas: LaNiO₃, LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃ e LaRuO₃. P = perovskita do tipo LaNiO₃; * RuO₃; • LaOCl.

No caso da Amostra LaNiO₃, a curva foi relacionada à célula unitária romboédrica, pertencente ao grupo espacial R3c (JCPD 33-0710). Por outro lado, a estrutura perovskita da Amostra LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃ foi associada a uma

célula unitária ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial Pbnm (JCPD 84-1463). Pode-se observar que a curva da Amostra LaNiO_3 apresenta pouca diferença quando comparada com aquela da Amostra $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, notando-se apenas uma leve diminuição nas intensidades dos picos. Na curva da Amostra $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, associada a uma célula unitária cúbica, (JCPD 17-0256), nota-se uma diminuição significativa na intensidade de praticamente todos os picos, exceto o pico correspondente ao níquel, Tabela 5.

Analisando-se o difratograma da Amostra LaRuO_3 , é possível detectar a presença de uma célula unitária ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial Pnma (JCPD 82-1477). A substituição total do níquel pelo rutênio causou o aparecimento de uma outra fase correspondente ao óxido simples RuO_2 [LABHSETWAR *et al*, 2006; ARAÚJO *et al*, 2008] e LaOCI [ARAÚJO 2005^c], em concordância com trabalhos anteriores.

A Figura 25 mostra os difratogramas das amostras reduzidas e a Tabela 6 mostra a posição e a intensidade dos picos, assim como as distâncias interplanares calculadas. Pode-se observar o aparecimento de novos picos, referentes aos metais (níquel e rutênio) e a óxidos metálicos (óxido de lantânio, óxido de lantânio e óxido de rutênio) [ARAÚJO *et al*, 2008].

No caso da curva da perovskita LaNiO_3 reduzida, foram observados picos referentes ao lantânio, óxido de lantânio e níquel. Por outro lado, nas perovskitas $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, houve o aparecimento do níquel, do óxido de lantânio e óxido de rutênio.

Tabela 5. Valores de localização dos picos (2θ), distância interplanar (d) e intensidade dos picos (I) obtidos através do difratograma das amostras calcinadas.

LaNiO ₃				LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃				LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃				La RuO ₃			
Pico	2θ (graus)	d (Å)	(I/I_0) (%)	Pico	2θ (graus)	d (Å)	(I/I_0) (%)	Pico	2θ (graus)	d (Å)	(I/I_0) (%)	Pico	2θ (graus)	d (Å)	(I/I_0) (%)
1	23,1	3,87	78	1	23,1	3,87	70	1	23,1	3,87	53	1	25,1	3,57	16
2	32,7	2,77	100	2	32,7	2,77	100	2	25,1	3,57	54	2	27,4	3,28	16
3	40,4	2,27	79	3	40,4	2,27	71	3	30,6	2,95	56	3	28,1	3,2	32
4	47,1	1,98	87	4	47,1	1,98	82	4	32,3	2,8	100	4	29	3,11	27
5	53	1,78	78	5	53	1,78	69	5	33,8	2,69	55	5	29,8	3,03	40
6	58,4	1,64	87	6	58,4	1,64	81	6	40,4	2,27	56	6	30,7	2,94	19
7	68,7	1,44	79	7	68,7	1,43	71	7	46,2	2,01	67	7	31,9	2,84	100
8	73,5	1,37	78	8	73,5	1,37	70	8	47,3	1,97	62	8	32,5	2,79	13
-	-	-	-	-	-	-	-	9	57,2	1,67	70	9	33,8	2,69	16
-	-	-	-	-	-	-	-	10	67,6	1,46	61	10	35,1	2,59	25
-	-	-	-	-	-	-	-	11	68,2	1,45	58	11	36	2,53	13
-	-	-	-	-	-	-	-	12	68,7	1,44	58	12	44,2	2,1	28
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13	47,1	1,98	23
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14	51,15	1,84	10
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	54,3	1,75	23
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	55,6	1,71	16
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	56,7	1,68	44
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	58	1,65	24
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	66,5	1,48	19

Analisando-se a curva da Amostra LaRuO_3 , observou-se o aparecimento de picos referentes ao rutênio metálico, ao óxido de lantânio e ao óxido de rutênio. Com a substituição parcial do níquel pelo rutênio (Amostra $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$) apareceram picos correspondente ao oxiclreto de lantânio (LaOCl , Ficha 34-1494).

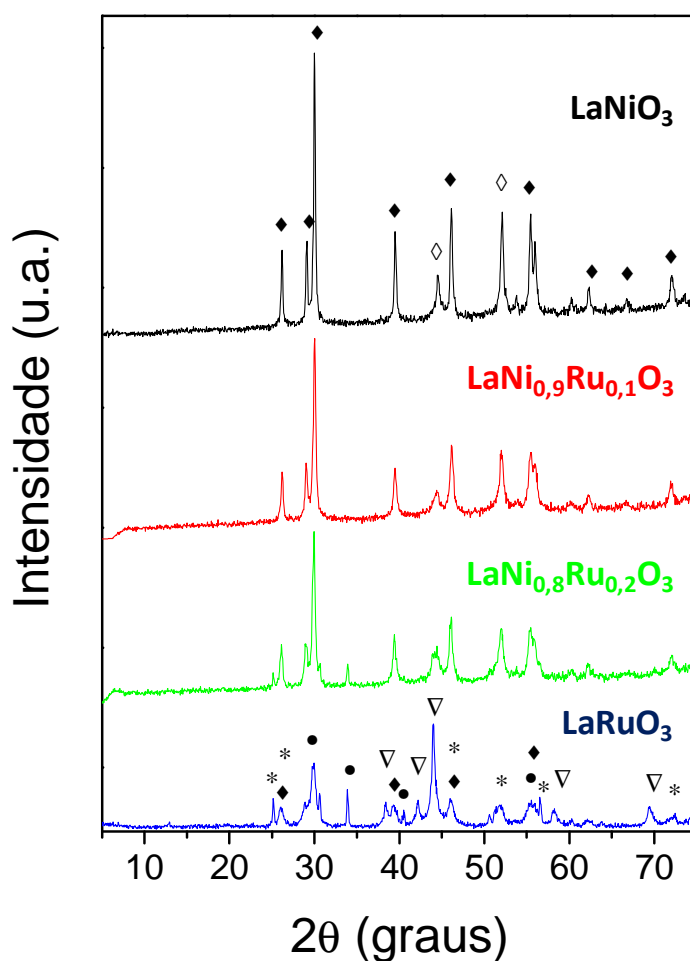


Figura 25. Difratogramas das amostras reduzidas: LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ e LaRuO_3 , respectivamente * RuO_3 ; • LaOCl ; ▽ Ru^0 ; ◊ Ni^0 ; ◆ La_2O_3 .

Tabela 6. Valores de localização dos picos (2θ), distância interplanar (d) e intensidade dos picos (I) obtidos através do difratograma das amostras reduzidas.

LaNiO ₃				LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃				LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃				LaRuO ₃			
Pico	2θ (graus)	d (Å)	(I/I_0) (%)	Pico	2θ (graus)	d (Å)	(I/I_0) (%)	Pico	2θ (graus)	d (Å)	(I/I_0) (%)	Pico	2θ (graus)	d (Å)	(I/I_0) (%)
1	26,3	3,41	32	1	26	3,45	33	1	25,1	3,57	18	1	12,8	6,92	12
2	29	3,11	35	2	29,1	3,1	38	2	26,1	3,44	35	2	25,1	3,57	100
3	30	3,01	100	3	30	3,01	100	3	29	3,1	35	3	26,1	3,43	25
4	39,3	2,33	39	4	39,6	2,31	36	4	30	3,01	100	4	30	3,01	65
5	44,4	2,09	24	5	44,3	2,09	24	5	33,9	2,68	24	5	30,7	2,94	38
6	46,1	2,02	46	6	46,3	2,01	47	6	39,3	2,33	41	6	33,9	2,68	41
7	52	1,81	46	7	51,9	1,82	44	7	44,2	2,09	33	7	38,3	2,39	30
8	55,4	1,72	45	8	55,5	1,72	43	8	46,2	2,01	51	8	39,3	2,33	27
9	60,3	1,6	17	9	56	1,7	38	9	52,1	1,81	44	9	40,5	2,27	23
10	62,3	1,56	19	10	60,1	1,6	19	10	55,4	1,72	44	10	42,2	2,19	31
11	66,7	1,47	16	11	62,2	1,56	22	11	60	1,61	21	11	43,9	2,11	100
12	71,9	1,4	23	12	71,95	1,39	29	12	62,3	1,56	24	12	45,9	2,02	33
13	72,3	1,39	24	-	-	-	-	13	72,1	1,38	29	13	50,5	1,86	19
14	73,6	1,36	18	-	-	-	-	-	-	-	-	14	51,8	1,82	27
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	55,4	1,72	32

5.3. Medidas de área superficial específica

A Tabela 7 mostra os resultados das medidas de área superficial específica das amostras calcinadas a 1000 °C pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Pode-se observar que os sólidos apresentam valores muito baixos, de área, atribuídos à elevada temperatura de calcinação [ARAÚJO *et al*, 2008]. De acordo com esses resultados, nota-se que o catalisador LaNiO_3 apresentou o valor mais baixo, enquanto as Amostras $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, com teores mais altos de rutênio, apresentaram valores mais altos, quando comparado à Amostra LaNiO_3 ; entretanto, houve uma diminuição do valor da área superficial específica da Amostra LaRuO_3 quando comparada à Amostra $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$.

Pode-se observar que as áreas superficiais específicas são baixas, na faixa de 2 a 5 m^2g^{-1} , o que é típico de materiais com estrutura de perovskita, em concordância com outros trabalhos [ARAÚJO *et al*, 2008].

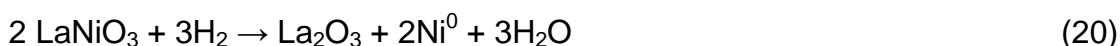
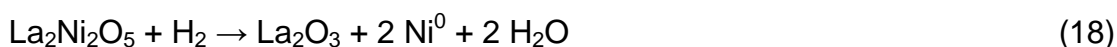
Tabela 7. Valores de área superficial específica obtidos pelo método B.E.T. das perovskitas obtidas.

Amostras	Grau de substituição (X)	Sg (m^2g^{-1})
LaNiO_3	0	2,4
$\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$	0,1	2,9
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$	0,2	4,8
LaRuO_3	1	3,5

5.4. Redução à temperatura programada

A Figura 26 mostra o perfil de redução à temperatura programada das amostras obtidas. De acordo com a literatura, com o aumento da temperatura os cátions B são reduzidos e os cátions A reagem para formar óxidos [GOLDWASSER *et al*, 2003].

A curva da amostra contendo lantânio e níquel (LaNiO₃) apresenta três picos de redução; o primeiro, em 415 °C, pode ser atribuído à redução de espécies Ni³⁺ para formar espécies Ni²⁺, como representado pela Equação 17. O segundo pico, em 460 °C corresponde à redução de pequenos cristais de óxido de níquel (NiO), formados durante a preparação e agregados na estrutura da perovskita LaNiO₃, que sofrem redução em temperatura próxima da primeira etapa de redução conforme representado na Equação 19 [TANABE *et al*, 2009] e o último pico, em 570 °C, está relacionado à redução de espécies Ni²⁺ para formar espécies Ni⁰, de acordo com a representação da Equação 19 [LIMA *et al*, 2007].



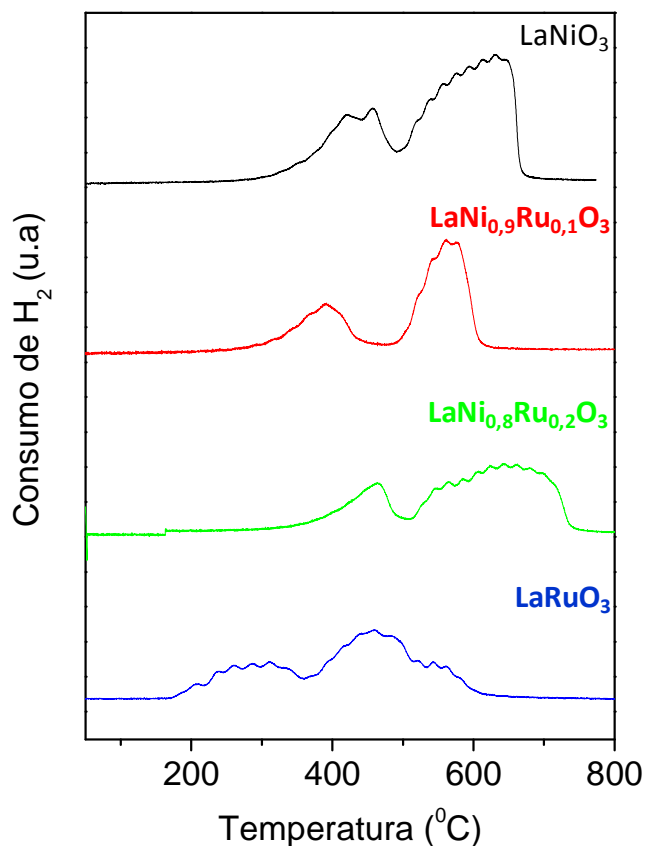


Figura 26. Perfil de redução à temperatura programada das Amostras LaNiO₃, LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃ e LaRuO₃.

Dois picos de redução são observados nas curvas das perovskitas substituídas (Amostras LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃ e LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃) Estes eventos podem ser relacionados às duas etapas de redução das estruturas perovskitas, correspondendo à redução de espécies Ru³⁺ e Ni³⁺ para formar espécies Ru²⁺ e Ni²⁺ (primeira etapa) e à redução destas últimas espécies para formar espécies Ru⁰ e Ni⁰, respectivamente (segunda etapa), em temperaturas mais altas [ARAÚJO, 2005]. De acordo com estes resultados a completa redução ocorre em aproximadamente 520 °C.

De acordo com a Figura 26, na curva da Amostra LaRuO₃, é possível observar que, entre todas as amostras, esta é a mais redutível, pois sua decomposição foi iniciada em cerca de 290 °C, em que o rutênio com estado de oxidação 4+ se reduz a rutênio com estado de oxidação 3+ ($\text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$). Além disso, nesta curva foi observada a presença de um segundo pico em 460 °C, atribuído à redução de espécies Ru³⁺ para formar espécies Ru²⁺ e um terceiro pico em 550 °C, relacionado à redução de espécies Ru²⁺ para formar rutênio metálico, ocorrendo também a redução de impurezas de fase RuO₂ [ARAÚJO, 2005].

Segundo Buciuman *et al* (2002), é possível associar a diferença entre o hidrogênio consumido (teórico e experimental) com a deficiência ou excesso de oxigênio na estrutura. De acordo com Tanabe *et al* (2009), se o consumo de hidrogênio experimental for maior que o teórico indica um excesso de oxigênio na estrutura; porém, se o consumo de hidrogênio experimental for menor, isto sugere uma deficiência de oxigênio na estrutura. Analisando o consumo de hidrogênio nas etapas de redução (Tabela 8), nota-se que a quantidade de matéria de hidrogênio experimental, em todos os casos, foi inferior aos valores calculados; logo, essa diferença pode ser atribuída à deficiência de oxigênio na estrutura [TANABE e ASSAF, 2009].

Os resultados de redução termoprogramada mostraram que os materiais apresentaram diferentes perfis de redução, em função do grau de substituição. A facilidade de redução diminuiu na ordem: LaRuO₃>LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃>LaNiO₃>LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃. De acordo com a literatura [TANABE e ASSAF, 2009], a substituição parcial do níquel pelo rutênio provoca um desbalanceamento de

cargas e, para compensá-lo, há um aumento na quantidade das espécies redutíveis (níquel e rutênio) ou uma deficiência de oxigênio na estrutura.

5.5. Dessorção de dióxido de carbono à temperatura programada

Foram realizados experimentos de dessorção à temperatura programada (TPD) para investigar a adsorção do dióxido de carbono na superfície das amostras e, conseqüentemente, medir a basicidade dos sólidos. Os perfis de TPD obtidos são mostrados na Figura 27. Pode-se observar que, em temperaturas inferiores a 800 °C, não houve uma adsorção significativa do dióxido de carbono pelas perovskitas, independente da natureza e do grau de substituição. Apenas as curvas das Amostras LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ apresentaram um pico quase imperceptível em cerca de 314 e 178 °C, respectivamente; isto indica que esses sólidos praticamente não possuem sítios básicos. A dessorção do dióxido de carbono na Amostra LaNiO_3 na temperatura de 314 °C, pode ser atribuída à dessorção de espécies carbonato monodentado [TEJUCA *et al*, 2001].

Tabela 8. Quantidade de matéria (n_{H_2}) de hidrogênio consumido durante os experimentos de redução termoprogramada (experimental) e quantidade de matéria de hidrogênio calculado considerando-se a redução total dos metais (níquel e rutênio).

Amostra	Temperatura (°C)	Área do pico (u.a.)	n_{H_2} consumido em cada pico	n_{H_2} consumido (Experimental)	n_{H_2} consumido (Teórico)	Percentagem reduzida da n_{H_2} teórico de hidrogênio consumido (%)
LaNiO ₃	415	$0,49 \times 10^{-5}$	$0,97 \times 10^{-4}$	$3,17 \times 10^{-3}$	$4,56 \times 10^{-3}$	69,52
	460	$0,51 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-4}$			
	570	$14,9 \times 10^{-5}$	$29,7 \times 10^{-4}$			
LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	390	$3,61 \times 10^{-5}$	$7,22 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-3}$	$4,48 \times 10^{-3}$	53,57
	560	$8,41 \times 10^{-5}$	$16,8 \times 10^{-4}$			
LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃	460	$2,77 \times 10^{-5}$	$5,53 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-3}$	$4,41 \times 10^{-3}$	57,37
	640	$9,89 \times 10^{-5}$	$19,8 \times 10^{-4}$			
LaRuO ₃	290	$1,89 \times 10^{-5}$	$3,78 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-3}$	$3,89 \times 10^{-3}$	45,50
	460	$3,11 \times 10^{-5}$	$6,23 \times 10^{-4}$			
	550	$7,72 \times 10^{-6}$	$1,54 \times 10^{-4}$			

Por outro lado, observou-se um aumento contínuo na dessorção do dióxido de carbono com o aumento de temperatura, a partir de 800 °C, na Amostra $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$. Além disso, o pico máximo de dessorção somente foi observado no período da análise mantido em condição isotérmica, a cima de 1000 °C. Isto indica a existência de sítios básicos fortes, que mantêm o dióxido de carbono adsorvido, até essa temperatura. Eles podem ser atribuídos à dessorção de espécies carbonato bidentadas adsorvidas em ponte [TEJUCA *et al*, 2001]. Porém, não se pode descartar a possibilidade da ocorrência de resíduos provenientes da síntese. Um comportamento similar foi apresentado pela Amostra LaRuO_3 , observando-se quimissorção de dióxido de carbono em temperaturas superiores a 800 °C.

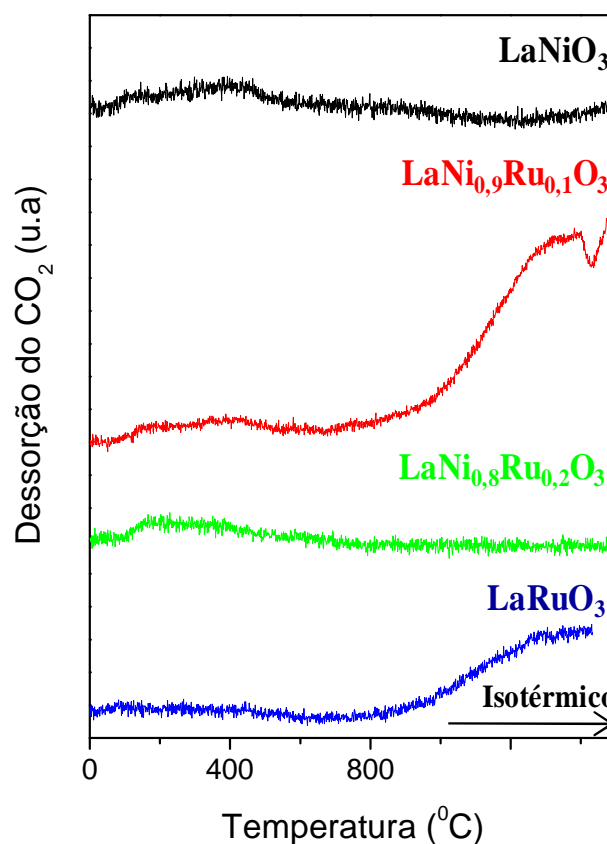


Figura 27. Perfil de TPD- CO_2 dos catalisadores: LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ e LaRuO_3 .

O aumento da basicidade do catalisador promove a quimissorção de maior quantidade de dióxido de carbono; dessa forma, a quantidade de dióxido de carbono dessorvido pode ser relacionada com a área dos picos dos perfis de TPD-CO₂; dessa forma, quanto maior a área dos picos, maior a quantidade de dióxido de carbono dessorvido.

A Tabela 9 mostra a quantidade de dióxido de carbono dessorvido por cada sólido. A Amostra LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃ apresentou uma dessorção mais elevada quando comparada às outras amostras, podendo-se concluir que ela apresenta maior quantidade de sítios básicos, quando comparada com as demais. Além disso, a Figura 27 mostra que esses sítios são fortes, pois quimissorvem dióxido de carbono, que somente é dessorvido em altas temperaturas. Por outro lado, a perovskita baseada em rutênio apresentou uma menor quantidade de dióxido de carbono dessorvida, tendo assim, um caráter menos básico que aquela baseada em níquel. Pode-se observar que a amostra contendo 0,1% de rutênio (LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃), não apresentou uma variação significativa da basicidade quando comparada com aquela baseada apenas em níquel. Entretanto, à medida que se aumenta o teor de rutênio (0,2%, LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃), a quantidade de dióxido de carbono dessorvida diminui, indicando que o sólido vai se tornando menos básico.

Tabela 9. Quantidade de matéria de dióxido de carbono desorvidos pelos catalisadores, obtidos a partir dos experimentos de TPD/CO₂.

Amostra	CO ₂ (μmol/g)
LaNiO ₃	39
LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	42
LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃	32
LaRuO ₃	28

5.6. Dessorção de hidrogênio à temperatura programada

Os perfis de TPD de hidrogênio são mostrados na Figura 28. A curva da Amostra LaNiO₃ apresenta duas regiões de desorção, havendo a diminuição contínua na intensidade dos picos com o aumento da temperatura. A primeira região de desorção está situada entre 60-380 °C e a segunda, mais larga, situa-se entre 540 e 960 °C. A faixa em temperaturas mais baixas pode ser atribuída ao hidrogênio quimissorvido pelo níquel que está pouco disperso [CHOI e LEE, 2001]. A faixa, em temperaturas mais elevadas, pode ser atribuída ao hidrogênio quimissorvido em partículas de níquel mais dispersas [FURTADO, 2004] ou devido à desorção do hidrogênio em *spillover* [MILLER *et al*, 1993], ou seja, hidrogênio molecular dissociado na superfície da partícula metálica, que resulta em uma dispersão do hidrogênio atômico [BENVENUTTI *et al*, 1999].

Verifica-se que nos catalisadores bimetálicos, LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃ e LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃, a adição de rutênio levou a uma diminuição da desorção do hidrogênio em altas temperaturas. Logo, é possível inferir que o rutênio evita o

spillover do hidrogênio, em concordância com trabalho anterior [FURTADO, 2004]. O catalisador monometálico baseado em rutênio (LaRuO_3) apresentou o mesmo perfil que os catalisadores bimetálicos, ocorrendo a dessorção máxima a 400 °C, como pode ser observado na Figura 28. É possível observar que a adição de rutênio promove um deslocamento da banda situada a temperatura de 200 °C para aproximadamente 400 °C. Tais modificações podem ser atribuídas ao aumento da interação entre o catalisador e o hidrogênio, necessitando de mais energia (temperatura mais elevada) para que o hidrogênio seja dessorvido.

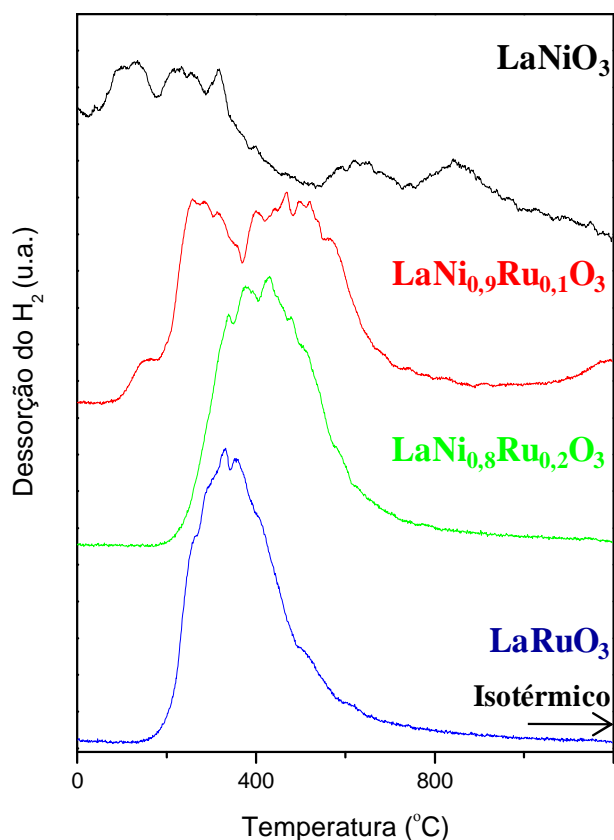


Figura 28. Perfil de TPD- H_2 dos catalisadores LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ e LaRuO_3 .

A Tabela 10 apresenta os valores das áreas dos picos dos perfis de TPD de hidrogênio (valores obtidos utilizando os cálculos do apêndice em anexo), que podem ser associados à dispersão dos sítios metálicos. Pode-se observar que a Amostra LaNiO_3 possui uma baixa dispersão metálica. Entretanto, a adição de rutênio promove o aumento da dispersão dos sítios metálicos e este efeito aumenta com o teor desse metal. Nota-se que a dispersão nos catalisadores bimetálicos é três vezes superior, quando comparada ao catalisador monometálico baseado em níquel. Comparando-se os catalisadores monometálicos, nota-se que aquele baseado em rutênio (LaRuO_3) apresentou uma dispersão mais elevada que aquele baseado em níquel (LaNiO_3), mas inferior aos catalisadores bimetálicos. Tanto a área superficial específica quanto a dispersão metálica diminuíram na ordem: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3 > \text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3 > \text{LaRuO}_3 > \text{LaNiO}_3$.

Tabela 10. Número de mols de hidrogênio desorvido pelos catalisadores durante os experimentos de desorção de hidrogênio.

Amostra	Hidrogênio desorvido ($\mu\text{mol/g}$)
LaNiO_3	21
$\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$	62
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$	65
LaRuO_3	53

5.7. Avaliação do desempenho catalítico

Tendo em vista a complexidade do sistema reacional, constituído por fases líquida, sólida e com produtos gasosos, foram conduzidos testes preliminares a fim de verificar os efeitos difusionais. Para isso, foram realizados diferentes ensaios variando-se a massa do catalisador LaNiO_3 , como mostra a Tabela 11.

Tabela 11. Valores de conversão do glicerol em função da massa do catalisador obtidas nos testes catalíticos de avaliação do limite difusional.

Amostra	Massa (mg)	Conversão (%)
LaNiO_3	50	19
	100	14
	200	77
	300	78
	500	86

A dependência da conversão de glicerina com a massa de catalisador usada permitiu definir as condições operacionais para avaliar todos os catalisadores. Pode-se observar que as conversões foram pouco alteradas na faixa de 200 a 300 mg, indicando a ausência de limites difusionais nessa faixa; optou-se pelo menor deles (200 mg de catalisador) nos testes subseqüentes.

Sob as condições experimentais empregadas, todos os catalisadores foram ativos na reação de reforma do glicerol em fase líquida. Pela Tabela 12, pode-se observar que os catalisadores bimetálicos conduziram às conversões mais elevadas, indicando que a associação do níquel com o rutênio conduz a catalisadores mais ativos na conversão do glicerol, quando comparados àqueles contendo apenas níquel ou rutênio; a Amostra $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ levou à conversão mais elevada. Isto indica que a adição de rutênio ao catalisador de níquel é benéfica, conduzindo a dispersões metálicas mais elevadas e, portanto, atividades catalíticas mais altas.

Entretanto, o catalisador contendo apenas rutênio apresentou seletividade ao hidrogênio mais elevada, como indica a Tabela 13. Por outro lado, os catalisadores bimetálicos apresentaram valores próximos de seletividade a hidrogênio.

Além do hidrogênio, outros produtos foram formados, como apresentados na Tabela 13: dióxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos; entretanto, não houve formação de monóxido de carbono em nenhum dos casos. Isto indica a ocorrência da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, nas condições da reação. Isso também pode ser explicado pelo fato do monóxido de carbono ser um composto intermediário na reação de formação de hidrocarbonetos e/ou hidrogênio e dióxido de carbono, como representado na Figura 29. Como o monóxido de carbono não aparece no produto formado, significa que ele foi totalmente consumido no decorrer da reação; este resultado também foi observado no trabalho de LABHSETWAR *et al* (2006).

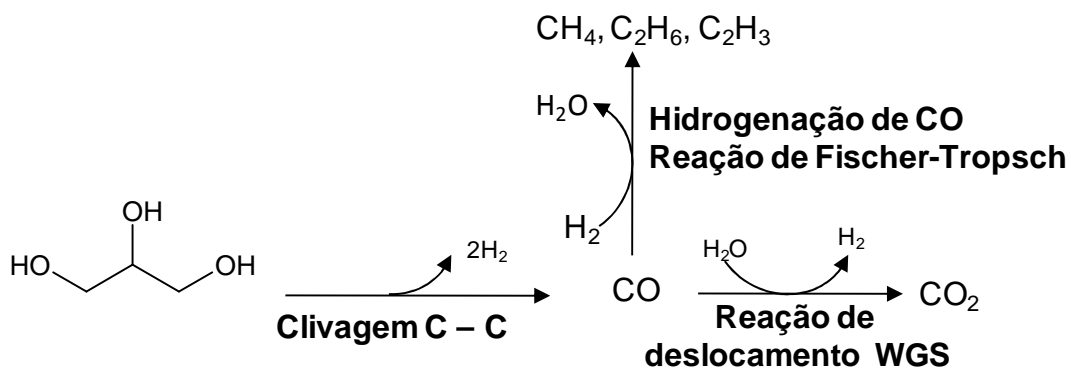


Figura 29. Representação de algumas reações envolvidas na reforma líquida do glicerol [WAWRZETZ, 2008].

A concentração dos hidrocarbonetos C1+ (etano e eteno) foi praticamente desprezível; o hidrocarboneto presente em maior quantidade foi o metano, principalmente na amostra contendo apenas rutênio. Esta amostra foi a única que não conduziu à formação de dióxido de carbono, indicando que ela não catalisa a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água; de acordo com a representação da Figura 29, o monóxido de carbono formado é convertido em metano, através da reação de Fischer-Tropsch. Este resultado está de acordo com trabalhos anteriores [DAVDA, 2002], que mostram que catalisadores baseados em rutênio são ativos nessa reação.

Por outro lado, a concentração do dióxido de carbono foi relativamente alta, no caso dos catalisadores contendo níquel, variando de 39 a 40 %, indicando que esses sistemas são ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

Tabela 12. Conversão de glicerol na reação de reforma em fase líquida, conduzida a 225 °C sobre catalisadores baseados em perovskitas.

Amostra	Conversão (%)
LaNiO ₃	55
LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	86
LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃	90
LaRuO ₃	56

Tabela 13. Composição molar no efluente da fase gasosa da reforma líquida do glicerol, conduzida a 225 °C, sobre catalisadores baseados em perovskitas.

Amostra	Composição Molar (%)				
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C1+
LaNiO ₃	37	20	5	0,02	0,02
LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	60	39	-	0,93	0,17
LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃	58	40	-	1,77	0,19
LaRuO ₃	85	-	-	14,52	-

A Tabela 14 mostra o rendimento a hidrogênio, apresentado pelos catalisadores, expresso como o número de mols de hidrogênio produzido por cada mol de glicerol alimentado. Pode-se observar que a Amostra LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃ mostrou o rendimento mais elevado, seguido da Amostra LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃; o catalisador contendo apenas rutênio apresentou o valor mais baixo. Isto indica que associação do rutênio e níquel leva à formação de

catalisadores mais promissores para a produção de hidrogênio a partir da reforma da glicerina em fase líquida.

Tabela 14. Rendimento de hidrogênio na reação de reforma em fase líquida, conduzida a 225 °C sobre catalisadores baseados em perovskitas.

Amostra	Rendimento a hidrogênio (%)
LaNiO ₃	20
LaNi _{0,9} Ru _{0,1} O ₃	51
LaNi _{0,8} Ru _{0,2} O ₃	52
LaRuO ₃	47

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que perovskitas baseadas em lantânio e rutênio, contendo ou não níquel, geram catalisadores ativos na reforma em fase líquida do glicerol e seletivos a hidrogênio. A adição do níquel aos sólidos baseados em rutênio (LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃) leva à formação de catalisadores mais ativos, porém menos seletivos a hidrogênio, quando comparados aos sólidos contendo apenas níquel ou apenas rutênio como fase ativa; dessa forma, o níquel contribui para aumentar a atividade do catalisador, enquanto o rutênio contribui para aumentar sua seletividade a hidrogênio.

Nenhum dos catalisadores produziu monóxido de carbono ou outros hidrocarbonetos, além do metano. O catalisador mais promissor é a Amostra LaNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, que apresentou o rendimento a hidrogênio mais elevado, constituindo uma opção atrativa para a reforma do glicerol.

A amostra com o maior grau de substituição ($\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$) que apresentou um alto valor da área superficial específica, conseqüentemente uma dispersão mais elevada, foi a que apresentou o rendimento a hidrogênio alto (52%). Por outro lado, a amostra com a área superficial específica mais baixa e com dispersão mais baixa apresentou um menor rendimento a hidrogênio, como pode ser visto na Tabela 13.

6. CONCLUSÕES

5.1. Empregando-se o método do citrato amorfo, pode-se obter óxidos do tipo perovskita, $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, com diferentes graus de substituição ($x = 0; 0,1; 0,2$ e 1), calcinando-se os sólidos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Estes óxidos apresentaram área superficial específica tipicamente baixas ($2,4\text{--}4,8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

5.2. Perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, com diferentes graus de substituição ($x = 0; 0,1; 0,2$ e 1) apresentam diferentes perfis de redução, em função do grau de substituição. A redução dos cátions na posição B (níquel e rutênio) ocorre em duas ou três etapas; no caso do níquel, a primeira corresponde à transformação $\text{B}^{3+} \rightarrow \text{B}^{2+}$ e a segunda redução corresponde a $\text{B}^{2+} \rightarrow \text{B}^0$. No caso do rutênio a primeira corresponde à transformação $\text{B}^{4+} \rightarrow \text{B}^{3+}$, a segunda à redução $\text{B}^{3+} \rightarrow \text{B}^{2+}$ e a terceira é devido à redução $\text{B}^{2+} \rightarrow \text{B}^0$. A redução da perovskita LaRuO_3 pode ocorrer simultaneamente com a redução da impureza de fase RuO_2 ($\text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^0$). A facilidade de redução diminuiu na ordem: $\text{LaRuO}_3 > \text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$.

5.3. A redução de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$ gera sólido com dispersões mais altas que aquelas baseadas apenas em níquel (LaNiO_3) ou em rutênio (LaRuO_3). A dispersão metálica diminui na ordem: $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3 > \text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3 > \text{LaRuO}_3 > \text{LaNiO}_3$. Por outro lado, a perovskita do tipo $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ é um sólido mais básico que aqueles do tipo $\text{LaNi}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, LaRuO_3 e LaNiO_3 .

5.4. Catalisadores oriundos de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2$ e 1) são ativos e seletivos a hidrogênio na reforma líquida do glicerol. Os materiais contendo níquel são também ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, não se observando monóxido de carbono no produto final. Por outro lado, o catalisador isento de níquel, produzido pela redução da perovskita do tipo LaRuO_3 , não é ativo na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, sendo ativo na reação de Fischer-Tropsch; A adição do rutênio conduz à formação de catalisadores mais ativos, com rendimento mais elevado a hidrogênio. O sólido mais promissor é a Amostra $\text{LaNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$, que apresentou conversão e rendimento a hidrogênio mais elevados, produzindo quantidades insignificantes de metano, etano e eteno e não produzindo monóxido de carbono.

7. PESPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor a realização dos seguintes trabalhos futuros:

- (i) Avaliação do desempenho catalítico de catalisadores do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2$ e 1), na reação de reforma vapor do glicerol.
- (ii) Comparação do desempenho de catalisadores preparados pelos métodos de complexação e de co-precipitação.
- (iii) Avaliação de propriedade catalíticas de perovskitas do tipo ABO_3 , variando os metais na posição A (Sr, Ba, K, Cs) e na posição B (Zn, Cu).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R., LIMA, D. G., HAMÚ, E. H., WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, v.209, p.29-33, 2004.

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

ADHIKARI S., FERNANDO S. D., TO S. D. F., BRICKA R. M., STEELE P. H., AND HARYANTO A., Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts. *Energy & Fuels* 2008, 22, 1220–1226

ADHIKARI, S.; GWALTNEY, S. R.; TO, F. S.D.; BRICKA, R. M.; STEELE, P. H., HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2875-2880, 2007.

ALVAREZ, S. P., Catalizadores Del tipo perovskita para La oxidación de CO y Gas Natural. Tese de doutorado, Madrid - Espanha, Departamento de química e física aplicada. Universidade Autonoma de Madrid, Facultad de ciências, 1999.

ARANDA, D. Biodiesel Production: First Generation in Brazil. World fuels coference, Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/docentes/donato_web/arquivos/world_fuels_conference.pdf, 2005>. Acesso em: 17 de novembro de 2010.

ARAUJO R. V., Síntese e propriedades estruturais e magnéticas de manganitas dopadas com cobre. Tese de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física do Centro da Universidade Federal do Espírito Santo, 2005^a.

ARAÚJO, G. C., LIMA S. M., RANGEL, M. C., PAGOLA, V. L., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., Characterization of precursors and reactivity of LaNi1-

xCo₃O₄ for the partial oxidation of methane Catal. Today, v. 107, p. 906-912, 2005^b.

ARAÚJO; G.C.; Efeito da substituição parcial do níquel por cobalto (ou rutênio) nas propriedades de catalisadores do tipo perovskita, Tese de doutorado, UFBA, 2005^c.

ARAÚJO, A. M. M., LIMA R. O., SOUZA L. D., ARAÚJO, A. S., Biodiesel Inovação Tecnológica e Qualidade, Anais - Artigos científicos 2010, v. 3, p. 1219 - 1220.

ATTFIELD, J. P., 'A' cation control of perovskite properties, Crystal Engineering, v. 5, p.427-438, 2002.

AULD, D. L., PETERSON, C. L., KORUS, R. A., Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization, Journal of American Oil Chemical Society, v.60, p.1579-1587, 1983.

BAYTHOUN M.S.G., SALE F.R., Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process, Journal of Materials Science v.17, p.2757-2769, 1982.

BELESSI, V.C., COSTA, C.N., BAKAS, T.V., ANASTASIADOU, T.; POMONIS, P.J.; EFSTATHIOU, A.M. Catalytic behavior of La-Sr-Ce-Fe-O mixed oxidic/perovskitic systems for the NO+CO and NO+ CH₄+O₂ (lean-NO_x) reactions Catalysis Today, v.59, p. 347-363, 2000.

BENVENUTTI E. V., DAVANZO C. U., Estudo por espectroscopia no infravermelho da interação metal-suporte em Pt/TiO₂. A influência da adsorção de hidrogênio. Química Nova v.22, p. 674-676, 1999.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; FEDELI, E.; VERONESE, S.; SALA, M., Storage stability of biodiesel. Journal of American Oil Chemical Society, v.72, p. 669-702, 1995.

BUCIUMAN, F.-C., PATCAS, F., MENEZO, J.-C. , BARBIER, J., HAHN, T. , LINTZ, H.-G. Catalytic properties of La_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (A = Sr, Ba, K, Cs) and LaMn_{0.8}B_{0.2}O₃ (B = Ni, Zn, Cu) perovskites 1. Oxidation of hydrogen and

propene. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 35, Issue 3, 10 January 2002, p. 175-183

CHOI, Y.H., LEE, W.Y. Effect of second metals and Cu content on catalyst performance of Ni-Cu/SiO₂ in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane into vinyl chloride monomer. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.174 p.193–204, 2001.

CHOUDARY, B.M.; LAKSHMI KANTAM, M.; VENKAT REDDY, C.; ARANGANATHAN, S.; LAKSHIMI SANTINI, P.; FIGUERAS, S., Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.159, p.411-416, 2000.

CHOUDHARY, V. R.; MAMMAN, A. S., J. Simultaneous oxidative conversion and CO₂ or steam reforming of methane to syngas over CoO-NiO-MgO catalyst, *Chem. Technol. Biotechnol.*, v.73, p.345-350, 1998.

CHOUDHARY, V.R.; BANERJEE, S.; UPHADE, B.S., Activation by hydrothermal treatment of low surface area ABO₃-type perovskite oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 197(2), pp.L183-L186, 2000.

CHU, C. T.; DUNN, B., Preparation of high-T_c superconducting oxides by the amorphous citrate process. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 70, p. C375 - C377, 1987.

CHUN-HUI (CLAYTON) ZHOU, JORGE N. BELTRAMINI, YONG-XIAN FANA AND G. Q. (MAX) LU., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 527–549.

CIACO, F. R. C.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; LAZZARRO, R. S.; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A.; SOUZA, A. G.; LONGO, E., O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência no CaWO₄. *Cerâmica* 50, p.43-49, 2004.

COURTY P., AJOT, H., MARCILLY, C., Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes, *Powder Technology*, v.7, p.21-38, 1973.

COURTY, P., DELMON, B., MARCILLY, C., SUGIER, A., FR Patente n° 1.604.707,1968.(http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=FR&NR=1604707A&KC=A&FT=D&date=19720124&DB=EPODOC&locale=en_EP)

CZERNIK, S.; FRENCH, R.; FEIK, C.; CHORNET, E. Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes. *Ind. Eng. Chem.* v. 41, p. 4209-4215, 2002.

DAVDA R.R., SHABAKER J.W., HUBER G.W., CORTRIGHT R.D., DUMESIC J.A., DFT and experimental studies of C-C and C-O bond cleavage in ethanol and ethylene glycol on Pt catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2002) 13-26.

DAVDA, R. R., SHABAKER, J. W., HUBER, G. W., CORTRIGHT, R. D., DUMESIC, J. A., Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* v.43, p. 13-26, 2003.

DAVDA, R.R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D., DUMESIC, J. A. , A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* v.56, p. 171-186, 2005.

FERREIRA, H. C., Estudo da produção de hidrogênio através da reforma auto-térmica do glicerol em um reator poroso não-convencional, Universidade Federal do Ceará, centro de tecnologia, departamento de engenharia química, monografia, 2010.

FIERRO, J.L.G. PEÑA, M.A., Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews* . Volume 101, Issue 7, July 2001, Pages 1981-2017

FLEXOR G., O Programa Nacional de Biodiesel: avanços e limites. Disponível em:<<http://geografiaegeopolitica.blogspot.com/2010/06/o-programa-nacional-de-biodiesel.html>>. Acesso em: 17 de outubro de 2010.

FU, W.T. E IJDO, D.J.W.; A comparative study on the structure of APbO₃ (A=Ba,Sr) Solid State Communications, v.95, No. 9, p. 581-585, 1995.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, A. Biodiesel fuel production by transesterification of oil. Journal of Bioscience and Bioengineering, v.92, p.405-416, 2001.

FURTADO, A. C., Estudo do Catalisador (10%Ni-1%Cu) Suportado na Oxidação Parcial Indireta do Etanol, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2004.

GALASSO F.; KATZ L. AND WARD R., Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of the perovskite type, Journal. American. Chemical. Society, v. 81 (4), p. 820-823, 1959.

GOLDWASSER, M.R.; RIVAS, M. E.; PIETRE, E.; PEREZ-ZURITA, M.J.; CUBEIRO, M.L.; GINGEMBRE, L.; LECLERCQ, L. AND LECLERCQ, G., Perovskites as catalysts precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln = La, Sm, Nd), Applied Catalysis A: General, 255, p.45-57, 2003.

GOLDWASSER, M. R., RIVAS, M. E., PIETRI, E., PEREZ-ZURITA, M. J., CUBEIRO, M. L., GRIVOBAL-CONSTANT, A., LECLERCQ, G., Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.228, p.325-331, 2005

GUARANY C.A, Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Departamento de física e química, Pós-graduação em ciências dos materiais, 2004.

GUILHAUME, N.; PETER, S.D., Palladium-Substituted Lanthanum Cuprates - Application to Automotive Exhaust Purification. Applied Catalysis B: Environmental v.10, p. 325-344, 1996.

HANNA, M.A, Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, v.70, p.1-15, 1999.

HIRAI T., IKENAGA N., MIYAKE T., AND SUZUKI T., Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst. *Energy & Fuels* 2005, 19, 1761-1762

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S.H. O Processo Sol-Gel: Uma visão físico-química. *Química Nova*, v.18 (2), p. 171-180, 1995.

HOWARD C. J., KENNEDY B. J. AND WOODWAR P. M., Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica B*, v.59, p. 463- 471, 2003.

HUBER, G.W.; SHABAKER, J. W.; EVANS, S.T., Dumesic J. A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts, , *Appl. Catal. B Environmental* v.62, p.226, 2006.

IKENAGA , T, H; N.; MIYAKE T.; SUZUKI T., Production of hydrogen by steam reforming of glycerine on Ruthenium catalyst. *Energy & Fuels*, v.19, p.1761-1762, 2005.

ISUPOVA L.A., SADYKOV V.A., TSYBULYA S.V., KRYUKOVA G.N., IVANOV V.P., A.N. PETROV E O.F.KONONCHUK; *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. v. 62, No.1, p.129-135, 1997.

IULIANELLI A., LONGO T., LIGUORI S. AND BASILE A. Production of hydrogen via glycerol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor over Co-Al₂O₃ catalyst. *J. Chem. Eng.* 2010; 5: 138–145

JONES, M., *Magnetic Properties of coordination complexes, Elementary coordination chemistry*, Prentice-Hall, Inc. 1964.

KALE G. R., KULKARNI B. D., Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 520–530

KHARCHAFI, G.; JÉRÔME, F.; DOUILEZ, J. P.; BARRAULT, J.; Facile and regioselective mono or diesterification of glycerol derivatives over recyclable phosphazene organocatalyst *Green Chem.* v.8, p.710-716, 2006.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, São Paulo, p. 340, 2006.

KUGAI, J., VELU, S., SONG, C., Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production, Catalysis Letters, v.101, p.255-264, 2005.

LABHSETWAR, N.K., WATANABE, A., MITSUHASHI, T., New improved syntheses of LaRuO₃ perovskites and their applications in environmental catalysis. Applied Catalysis B: Environmental v.40, p.21-30, 2003.

LABHSETWAR N, K, BALEK V, CERNÍKOVÁ E. V, BEZDICKA P., SUBRT, J., MITSUHASHI T., KAGNE S, RAYALU S., HANEDA H. Study of the formation of perovskite type lanthanum ruthenates by heating their hydrous precursor, Journal of Colloid and Interface Science v.300, p.232-236, 2006.

LESSING, P. A., Mixed-Cation Oxide Powder via polymeric Precursors. Ceramic Bulletin, v.68. p.1002-1007, 1989.

LIMA, S. M., ASSAF, J. M., Síntese e caracterização de perovskitas LaNi_(1-x)Co_xO₃ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO₂, Quim. Nova, v. 30, No. 2, p.298-303, 2007.

LIMA, S. M.; Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ e La_{1-x}Ca_xNiO₃ para obtenção de gás de síntese a partir do metano; Universidade Federal de São Carlos, Centro de ciências exatas e de tecnologia, programa de pós graduação em engenharia química, São Carlos - SP, 2006.

LIMA, S.M., Preparação e caracterização de perovskita LaNi_(1-x)Fe_xO₃ e LaNi_(1-x)Co_xO₃ para a reforma do metano com CO₂. Dissertação de mestrado, São Carlos - SP, DEQ-UFSCar, 2002.

LIU, Y., ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, T., Preparation of high surface area La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for CH₄ oxidation, Chemical Engineering Journal, v.89 p.213-221, 2002.

LIU, Z., LÜ, Z., HUANG, X., XU, D., SUI, Y., MIAO, J., HE, T., DONG, D., ZHU, R., LIU, Y., SU, W., "Formation and Characterization of PrGa_{0.9}Mg_{0.1}O₃

Synthesized by a Citric Acid Method", Journal of Alloys and Compounds, v. 393, p. 274-278, Nov. 2005.

LOGO, R.M; LEE Y.N.; FIERRO, J.L.; CORTÉS, V.; SAPINÃ, F.; MARTINEZ, E., Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ perovskites, Applied Catalysis A, v.207, p.17-24, 2001.

LONGO, J.M. AND SLEIGHT, A.W., CuTa_2O_6 - crystal growth and characterization Material Research Bulletin, v.10, p. 1273, 1975.

LOUZEIRO, H. C., Determinação de glicerina livre em biodiesel utilizando método de análise espectrofotométrico e cromatográfico/ CG - DIC. Dissertação. Universidade Federal do Maranhão, 2007.

MAGYARI-KOPE, B., VITOS, L., JOHANSSON, B. and KOLLAR, J., Parametrization of perovskite structures: An ab initio study. Acta Crystallographica B, v.57, p. 491-496, 2001.

MALAIVELUSAMY K, Estudo do sistema manganita bi-camada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ru}_y\text{O}_7$ ($x = 0,34; 0,38$ e $y = 0,0; 0,04; 0,08; 0,15$) sob pressão e em baixas temperaturas. Tese de Doutorado. Centro brasileiro de pesquisas físicas - CBPF. Rio de Janeiro, Agosto de 2010.

MARTINELLI, D. M. H.; Síntese e caracterização de catalisadores de LaNiO_3 não suportados e suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 para a reforma a vapor do metano; Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de ciências exatas e da terra, Programa de pós graduação em ciência e engenharia de materiais, dissertação de mestrado, Natal, 2007.

MASTIN, J., EINARSRUD, M., AND GRANDE, T., Crystal Structure and Thermal Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), Chemistry Material, v.18, p. 1680-1687, 2006.

MELO, D. M. A., OLIVEIRA, V. G., PEDROSA, A. M. G., PIMENTEL, P.M., GOMES, D. K. S., FERNANDES J. D. G., Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Cerâmica, v.52, p.245-248, 2006.

MELO, D. S; Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio; Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química, dissertação de mestrado, João Pessoa, 2007.

MENEZES, A. O., Produção de hidrogênio pela reforma do glicerol em fase aquosa. - Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Ciências e Tecnologia. Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro, 2009.

MILLER, J. T., MEYERS, B. L., MODIGA, F. S., LANE, G. S., VAAKAMP, M. and KONINGSBERGER, K. C., "Hydrogen temperature-programmed desorption (H_2 TPD) of supported platinum catalysts", Journal of Catalysis v.143, p.395-408, 1993.

MOGUENSEN, M.; LYBYE, D.; BONANOS, N.; HENDRIKSEN, P.V.; POULSEN, F.W. , 2004, Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides, Solid State Ionics, v.174, p. 279-286.

MOTA, CLAUDIO J. A., SILVA, CAROLINA X. A. DA AND GONÇALVES, VALTER L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Quím. Nova, v.32, nº3, p. 639 - 648, 2009.

MURUGESAN, A.; Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils-A review Renewable and sustainable Energy Reviews., v.13, p. 825-834, 2009.

NITADORI, T., MURAMATSU, M. AND MISONO, M., The Valence Control and Catalytic Properties of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, Bulletin of chemical society Japanese, v. 61, p. 3831, 1988.

PAGLIARO, M., CIRIMINNA, R.; KIMURA H., ROSSI, MICHELE., PINA C, From Glycerol to Value-Added Products, Angewandte Chemie International Edition, v.46, p.4434 - 4440, 2007.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003. 66p.

PARIS, E.C., Estudo de pós cerâmicos de PbTiO_3 utilizando-se o método dos precursores poliméricos, Programa de pós-graduação em química, Dissertação de mestrado, UFSCAR, São Paulo, 2000.

PEDERSEN, L. A. AND LIBBY. W. F. Unseparated rare earth cobalt oxide as auto exhaust catalysts Science, v.176, p.1355-1356, 1972.

PEREZ, A. G. P., Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Física. UNICAMP/ SP, 2000.

POPA M., FRANTTI, J., KAKIHANA, M., Lanthanum ferrite LaFeO_3 +d nanopowders obtained by the polymerizable complex method. Solid State Ionics, 154-155, p.437-445, 2002^a.

POPA M., KAKIHANA, M., Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the polymerizable complex route. Solid State Ionics, v.151, p. 251-257, 2002^b.

PÔRTO, S.L., Dissertação de mestrado, Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$, Programa de pós-graduação em química, UFPB, João Pessoa, 2004.

PRAKASH, D. V.; ALIRIO, E. R. Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review. Chem. Eng. Technol, v. 32, No. 10, p. 1463-1469, 2009.

PREDOANA, L., MALIC, B., KOSEC, M., CARATA, M., CALDARARU, M., ZAHARESCU M., Characterization of LaCoO_3 powders obtained by waterbased sol-gel method with citric acid, Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 4407- 4411, 2007.

PROVENDIER, H.; PETIT, C.; ESTOURNES, C.; LIBS, S.; KIENNEMANN, A.; Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition. Applied Catalysis A: General, v.180, p. 163-173, 1999.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento, v.31, p.28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>.

RAMOS, L. P., Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil, Disponível em: <<http://www.pm.al.gov.br/bpa/publicacoes/biodiesel.pdf>>. Acesso em: 09 setembro de 2010.

RAUSER. R., AND KEMMLER-SACK, S., Über geordnete Perowskite mit Kationenfehlstellen. V. Verbindungen der Zusammensetzung, *Journal of solid state Chemistry*, 33, p.135, 1980.

ROCHA, R. A., MUCCILLO, E. N. S.; Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico. *CERÂMICA* 47 (304) 2001.

RYU, J. H.; YOON, J. W.; LIM, C. S.; OH, W. C.; SHIM, K. B., Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline MWO_4 (M: Ca, Ni) via water-based citrate complex precursor. *Ceramics International*, v. 31, p,883-888, 2005.

SANTOS, L. P. S, Dissertação de mestrado, Caracterização óptica e estrutural de $PbTiO_3$ nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia, Programa de pós-graduação em ciências e engenharia dos materiais, USP, São Paulo, 2002.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.9, p.199-210, 1998.

SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; DUMESIC, Aqueous-Phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons Over Sn-Modified Raney Ni Catalysts *J. A., J. Catal.* V.222, p. 180-191, 2004.

SHANNON, R. D., PREWITT, C.T., Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallographica Section B*, v.25, p.925, 1969.

SHUAI, L. I., Preparation and characterization of perovskite structure lanthanum gallate and lanthanum aluminate based oxides; Department of Materials Science and Engineering, Division of Ceramics, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2009.

SILVA, P. R. N., Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova*, v.27, No 1, p.35-41, 2004.

SIMONOT, L.; GARIN, F.; MAIRE, G., A comparative study of LaCoO_3 , Co_3O_4 and a mix of LaCoO_3 - Co_3O_4 : II. Catalytic properties for the CO + NO reaction *Applied Catalysis B: Environmental* v.11, p. 181-191, 1997.

SOUZA, S. C., Estrutura e fotoluminescência do sistema $\text{SrSnO}_3: \text{Nd}^{3+}$, Tese de doutorado, Programa de pós-graduação em química do departamento de química do centro de ciências exatas e da natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SPINICCI, R., TOFANARI, A, FATICANTI, M., PETTITI, I., and PORTA, P., Hexane total oxidation on LaMO_3 (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 176, p 247-252, 2001.

SPINICCI, R.; DELMASTRO, A.; RONCHETTI, S.; TOFANARI, A., "Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO_3 , *Materials Chemistry and Physics*, v. 78, p. 393-399, 2003.

STRASS, C. J., Informações sobre biodiesel, extração de óleo de girassol e soja. Disponível em: <<http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/arquivos/informacoes-sobre-biodiesel-extracao-de-oleo-de-girassol-e-soja.htm>>. Acesso em: 21 de julho de 2010.

TANABE, E. Y.; Óxidos do tipo perovskitas para reação de decomposição direta de NO e redução de NO com CO; Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo; dissertação 2006.

TANABE, Y. E., ASSAF, E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO, *Química Nova*, v.32, No.5, p.1129-1133, 2009.

TEJUCA, L. G., FIERRO, J. L. G., XPS and TPD probe techniques for the study of LaNiO_3 perovskite oxide, *Thermochimica Acta*, v. 147, 2 p. 361-375, 1989^a.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, L. G.; TASCÓN, J. D.; Structure and reactivity of perovskite-type oxide, Academic Press, New Yourk, *Adv. Catal.*, v.36, p.237-328, 1989^b.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G., Properties and Applications of Perovskites - Type Oxides, 1-8, Spain, 1993.

TOFAN, C.; KLVANA, D.; KIRCHNEROVA, J.; Decomposition of Nitric Oxide Over Perovskite Oxide Catalysts: Effect of CO₂, H₂O and CH₄. Applied Catalysis B: Environmental, v.36, p. 311-323, 2002.

TORRES, E. A.; CHIRINOS, H. D.; ALVES, C.T.; Biodiesel: o combustível para o novo século. Bahia análise e dados Salvador, v.16, n.1, p. 89-95, jun. 2006.

TRIMM, D. L.; Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. Catalysis Today, v. 37, p. 233-238, 1997.

TSAY, J.-D., FANG, T, -T., Effects of Molar Ratio of Citric Acid to Cations and of pH Value on the Formation and Thermal-Decomposition Behavior of Barium Titanium Citrate, Journal of the American Ceramic Society, v.82 [6], p.1409-1415, 1999.

TWU, J. e GALLAGHER, P. K., Properties and applications of perovskite-type oxides, Marcel Dekker, INC., p. 1-2, 1993.

UDAWATTE, C.P., KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., Low temperature synthesis of pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x})SnO₃ solid solution by the polymerized complex method. Solid State Ionics, v.128, p.217-226, 2000.

UNIAMERICA, Informe semanal. Disponível em: <<http://www.uniamericabrasil.com.br/portugues/informe.php>> 2006. Acesso em: 13 de novembro de 2010.

VALLIYAPPAN T, FERDOUS D, BAKHSI NN, DALAI AK. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. Top Catal, 49, 59-67, 2008.

VANNICE, M.A, Journal of Catalysis, The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the Group VIII metals : V. The catalytic behavior of silica-supported metals, v. 50, p. 228, 1977.

VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M.; Síntese e caracterização de La_{1-x}Sr_xMnO₃ e La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ utilizados como catodo

em células a combustível de óxido sólido; 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

VIANNA, F.C., Análise de ecoeficiência: Avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v.92, p.297-305, 2004.

VICTOR, R. A.; Síntese e propriedades estruturais e magnéticas de manganitas dopadas com cobre; Universidade Federal do Espírito Santo centro de ciências exatas programa de pós-graduação em física; Vitória, 2005.

VILLEGAS, A. E. C., Ordenamento Magnético e de carga nos compostos NdNiO₃ e EuNiO₃. Tese de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Física. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/RJ, 2006.

WANG, S.; LU, G. O., Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor *Appl. Catal. A*, v.169, 271-280, 1998.

WAWRZETZ, A., Aqueous Phase Reforming of Glycerol over Supported Catalysts, Technische Universitat Munchen, Department Chemie, Lehrstuhl fur Technische Chemie II, 2008.

WELLER, S.W., Characterization of chromia and molybdena catalysts by oxygen chemisorption, *Academic Chemical Research*, v.16, p.101, 1983.

Yang G., Yu H., Peng F., Wang H., Yang J., Xie D. Thermodynamic analysis of hydrogen generation via oxidative steam reforming of glycerol. *Renewable Energy* v.36, p. 2120-2127, 2011.

YUGUO Z.; CHEN X.; AND SHEN Y, Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. Chem. Rev. v.108, p.5253-5277, 2008.

ZAGONEL, G. F. Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino. Curitiba. Dissertação, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2000.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. Bioresource Technology, v.89, p.1-16, 2003.

ZHENG, Y., CHEN, X., SHEN, Y., Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. Chemical Reviews , v. 108, n. 12, p. 5253-5277, 2008.

ZHOU, C.-H., BELTRAMINI, J.N., FAN, Y.-X., LU, G.Q., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chemical Society Reviews, v.37, p. 527-548, 2007.

APÊNDICE

Metodologia para cálculos de quimissorção por pulsos

A medida da quantidade de hidrogênio foi efetuada utilizando-se um método dinâmico, o método por pulsos. A quimissorção por pulsos emprega metodologia de diversos pulsos de quantidade de gás a ser adsorvido. Pelas medidas das áreas dos pulsos consumidos e dos pulsos emitidos após completa saturação da superfície, obtiveram-se os valores de quimissorção de hidrogênio e dióxido de carbono.

Os pulsos correspondem à toda a quantidade do gás de adsorvente injetada no reator. O exemplo abaixo apresenta como calcular a quimissorção de hidrogênio por pulsos da Amostra LaRuO₃.

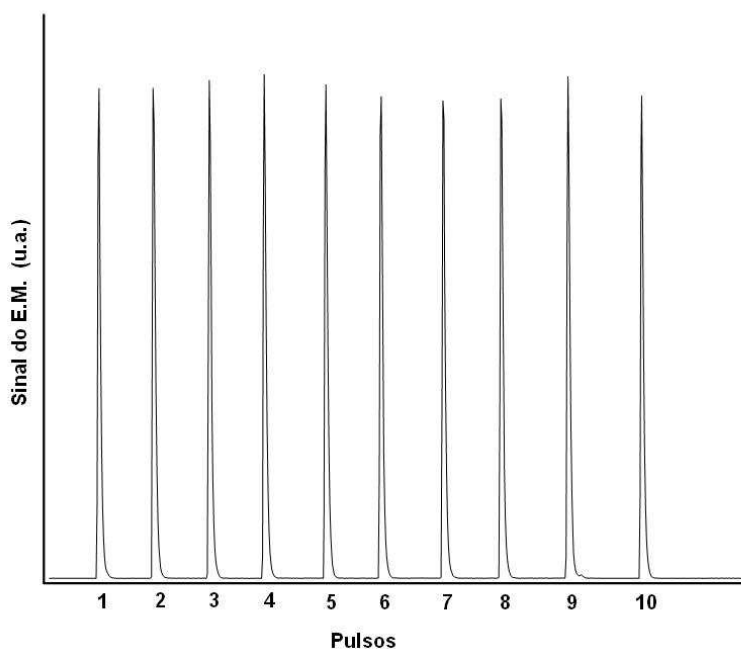


Gráfico resultante do método de quimissorção por pulsos.

1º PASSO

Calcula-se a área de cada um dos pulsos, e tira-se a média dessas áreas (**média área H₂ calibração**). Ex: $A = 4,65 \times 10^{-10}$

$$A_1 = 4,65 \times 10^{-10}$$

$$A_2 = 4,69 \times 10^{-10}$$

$$A_3 = 4,67 \times 10^{-10}$$

$$A_4 = 4,67 \times 10^{-10}$$

$$A_5 = 4,69 \times 10^{-10}$$

$$A_6 = 4,66 \times 10^{-10}$$

$$A_7 = 4,63 \times 10^{-10}$$

$$A_8 = 4,62 \times 10^{-10}$$

$$A_9 = 4,63 \times 10^{-10}$$

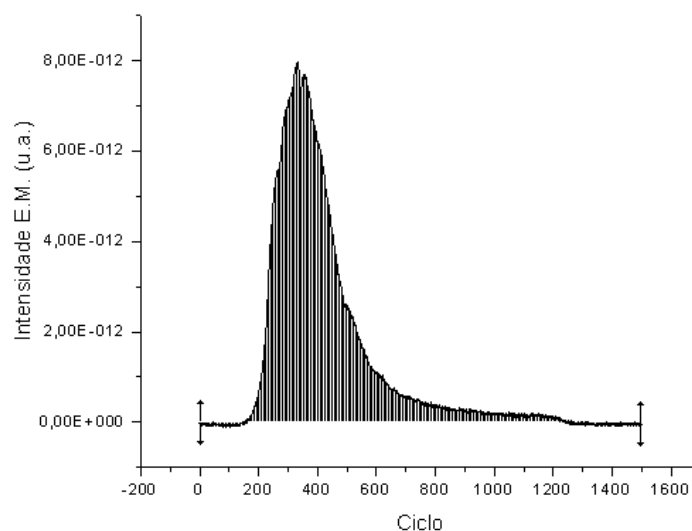
$$A_{10} = 4,60 \times 10^{-10}$$

A área média é igual a:

$$A = \frac{A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7 + A_8 + A_9 + A_{10}}{A_{total}}$$

2º PASSO

Calcula-se a área do gráfico de desorção correspondente aos pulsos através da integração do pico (**área de H₂ análise**). Ex: $4,65 \times 10^{-10}$.



3 ° PASSO

Saber o valor da **massa de catalisador** que foi utilizada durante a análise. Ex: 0,5523g.

4 ° PASSO

Saber o valor do **loop H₂**, em μmoles, do equipamento.

5 ° PASSO

Calcula-se a quantidade de gás que foi adsorvido, em μmol/g, utilizando a seguinte formula:

$$Q = \frac{(\mu\text{moles loop H}_2) \times (\text{área de H}_2 \text{ análise})}{\frac{\text{Média área H}_2 \text{ calibração}}{\text{massa do catalisador (g)}}}$$

Ex: 53,4 μmol/g.