

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Douglas Morisue Sartore

**Preparação e caracterização de catalisadores de Ni suportados
em matrizes mistas MgO-SiO₂ para a produção de H₂ via
reforma a vapor de glicerol: efeito do solvente de impregnação**

Orientador: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Douglas Morisue Sartore

**Preparação e caracterização de catalisadores de Ni suportados
em matrizes mistas MgO-SiO₂ para a produção de H₂ via
reforma a vapor de glicerol: efeito do solvente de impregnação**

Monografia apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo, para a
obtenção do título de Bacharel em Química

Orientador: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2015

RESUMO

Neste trabalho, compararam-se catalisadores de Ni suportados em matrizes mistas MgO-SiO₂ frente à reação de reforma a vapor do glicerol (RVG). Para a preparação dos catalisadores, com teores mássicos de 10% de Ni(II) e 30% de MgO em SiO₂, utilizaram-se os métodos de mistura física e impregnação úmida sequencial com diferentes solventes (água, etanol e acetona). Avaliou-se o efeito do solvente de impregnação sobre o rendimento e a seletividade dos catalisadores frente à RVG. Para a caracterização dos catalisadores foram empregadas as técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, fisissorção de nitrogênio, difratometria de raios X, redução à temperatura programada com H₂, quimissorção de H₂ e microscopia eletrônica de varredura. Para avaliação da atividade e seletividade dos catalisadores, estes foram testados por um período de 5 h na RVG, sob temperatura de 600 °C, com razão molar água/glicerol de 12/1 e vazão de entrada da mistura de 5 mL.h⁻¹, num reator tubular de quartzo. Procurou-se explicar as características físico-químicas de cada catalisador com a utilização dos diferentes solventes de impregnação, assim como comparar os resultados obtidos nos testes catalíticos entre estes materiais. Após os testes na RVG, repetiram-se as análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, a fim de comparar os catalisadores antes e depois das reações e avaliar a formação de depósitos de carbono. A caracterização das amostras indicou que o solvente de impregnação leva à formação de diferentes compostos entre o suporte e o Ni como fase ativa, expressando diferentes forças de interação entre os dois. Observou-se a formação de espécies hidratadas de Mg, e da solução sólida MgNiO₂; além disso, notou-se que o solvente de impregnação influenciou o grau de redução do Ni obtido na ativação dos catalisadores. O catalisador preparado com etanol apresentou o maior rendimento em H₂ e CO₂, assim como uma conversão quase total de glicerol. O catalisador preparado com água resultou na menor formação de carbono após os testes.

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	6
2.1	Reforma a vapor de glicerol (RVG).....	6
2.2	Catalisadores baseados em Ni	10
2.3	SiO ₂ como suporte catalítico	12
2.4	Efeito da adição de MgO como promotor catalítico	14
2.5	Efeito do método e solvente de preparo dos catalisadores	15
3	Objetivo.....	19
4	Metodologia	20
4.1	Preparação dos catalisadores.....	20
4.2	Caracterização dos catalisadores	21
4.2.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
4.2.2	Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)	23
4.2.3	Difração de raios X (DRX)	25
4.2.4	Redução à temperatura programada (RTP-H ₂) e quimissorção de hidrogênio (Q-H ₂)	27
4.3	Ensaio catalítico	30
5	Resultados e discussão.....	34
5.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	34
5.2	Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)	34
5.3	Difração de raios X (DRX)	36
5.4	Redução à Temperatura Programada com H ₂ (RTP-H ₂) e quimissorção de H ₂ (Q-H ₂)	40
5.5	Testes catalíticos	45
5.6	Formação de Carbono	48
5.7	Difração de raios X pós reação	53
6	Conclusão	55
	Referências bibliográficas	

1 Introdução

Com o objetivo de diminuir a dependência em combustíveis fósseis, o Brasil vem gradativamente aumentando a participação dos biocombustíveis em sua matriz energética, com destaque para o etanol e o biodiesel.

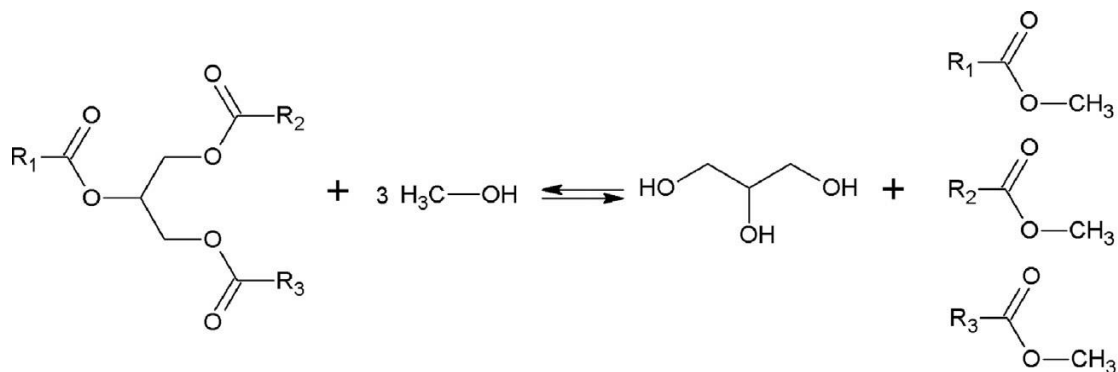
Derivados de biomassa renovável, os biocombustíveis podem substituir parcial ou integralmente os combustíveis de origem fóssil em motores ou outros tipos de geração de energia. Atualmente, mais de 42% da energia e 13% dos combustíveis consumidos em transporte no Brasil, são renováveis, valores bem diferentes do resto do mundo, onde, em média, apenas 13% da energia provém de fontes renováveis. A consequência disso é que, consumindo e produzindo energia, um cidadão brasileiro emite, em média, 3 vezes menos gás carbônico (CO₂) do que um chinês, 4 vezes menos que um europeu e 9 vezes menos que um americano, levando o Brasil à posição de pioneiro mundial no uso de biocombustíveis. (AGÊNCIA, 2015)

Desde janeiro de 2008, tornou-se obrigatória a adição de biodiesel (chamado B100 ou biodiesel puro) ao diesel de origem fóssil, com a intenção de diversificar e incluir outro elemento na matriz energética brasileira, sendo assim, estabeleceu-se que seriam adicionados 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel, ato registrado por meio da Lei 11097 de 13 de janeiro de 2005. (BRASIL, 2005). Desta forma, entre janeiro e junho de 2008 a mistura de biodiesel ao diesel mineral foi de 2%; de julho de 2008 até junho de 2009 foi de 3% e entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%. O percentual de B100 adicionado compulsoriamente ao diesel mineral continuou crescendo e passou para 6% a partir de julho e aumentou para 7% em novembro de 2014. (Relatório Final do Balanço Energético Nacional – BEN 2015. Disponível para download em <https://ben.epe.gov.br/>. Acessado em 22 de setembro de 2015)

Em 2014, o montante de B100 produzido no país atingiu 3.419.838 m³ e verificou-se um aumento de 17% no biodiesel disponibilizado no mercado interno, com relação ao ano anterior. (Relatório Final do Balanço Energético Nacional – BEN 2015. Disponível para download em <https://ben.epe.gov.br/>. Acessado em 22 de setembro de 2015)

A principal rota de produção de biodiesel no país é pelo processo químico da transesterificação (Figura 1), onde o triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) reage com um álcool produzindo 3 mols de ésteres (que representam o biodiesel) e 1 mol de glicerol como subproduto da reação.

Figura 1: Reação de transesterificação.



Triglicerídeo + *Metanol* \rightleftharpoons *Glicerol* + *Ésteres (Biodiesel)*

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

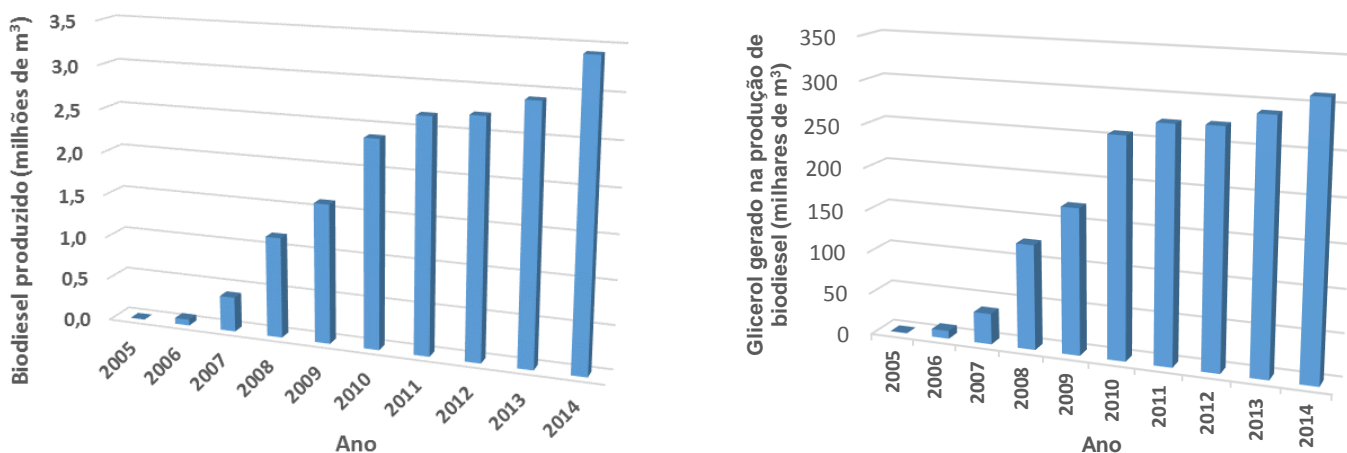
Dentre as matérias primas disponíveis no Brasil, as que se destacam para a produção de biodiesel são: soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso; sendo a soja a principal delas (AGÊNCIA, 2015). Em 2014, a principal matéria-prima utilizada foi o óleo de soja (69,2%), seguido do sebo bovino (17,0%). (Relatório Final do Balanço Energético Nacional – BEN 2015. Disponível para download em <https://ben.epe.gov.br/>. Acessado em 22 de setembro de 2015).

Visto que o processo de transesterificação é a principal rota de obtenção de biodiesel em território brasileiro, é importante entender quais são as implicações disto para o país. Em geral, 10 kg de glicerol são produzidos para cada 100 kg de biodiesel (CHI et al., 2007), o que representa aproximadamente 10% de glicerol por volume de biodiesel (KARINEN; KRAUSE, 2006), entretanto, o descarte desse glicerol oriundo do biodiesel pode causar sérios problemas ambientais. (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012).

Como a quantidade compulsória de biodiesel adicionado ao diesel de origem fóssil só cresceu nos últimos 10 anos, o mesmo aconteceu com as

quantidades de seu subproduto glicerol, que aumentaram proporcionalmente, como ilustra a Figura 2.

Figura 2: Produção brasileira de biodiesel B100 e glicerol no período de 2005 à 2014.



Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2014. Disponível para download em <http://www.anp.gov.br/>. Acessado em 17 de outubro de 2015.

Relatório Final do Balanço Energético Nacional – BEN 2015. Disponível para download em <https://ben.epe.gov.br/>. Acessado em 22 de setembro de 2015.

Com o aumento da produção de biodiesel para atender à requerimentos legais, torna-se necessário então encontrar usos alternativos para o glicerol gerado concomitantemente, pois somente em 2011, houve um superávit de 100 mil toneladas de glicerol, ainda, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) a demanda brasileira por glicerol, em 2008, foi inferior à 30 mil m³. Dessa maneira, existe um amplo campo de pesquisa cujo objetivo é encontrar novos usos para esse material, preferencialmente à baixo custo. (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR., 2013)

Dos diversos estudos para identificar novos usos para o glicerol, a maioria tem se concentrado na produção de novos produtos químicos, aditivos para combustíveis automotivos, produção de etanol e metanol, e produção de combustíveis alternativos, como o hidrogênio (H₂).

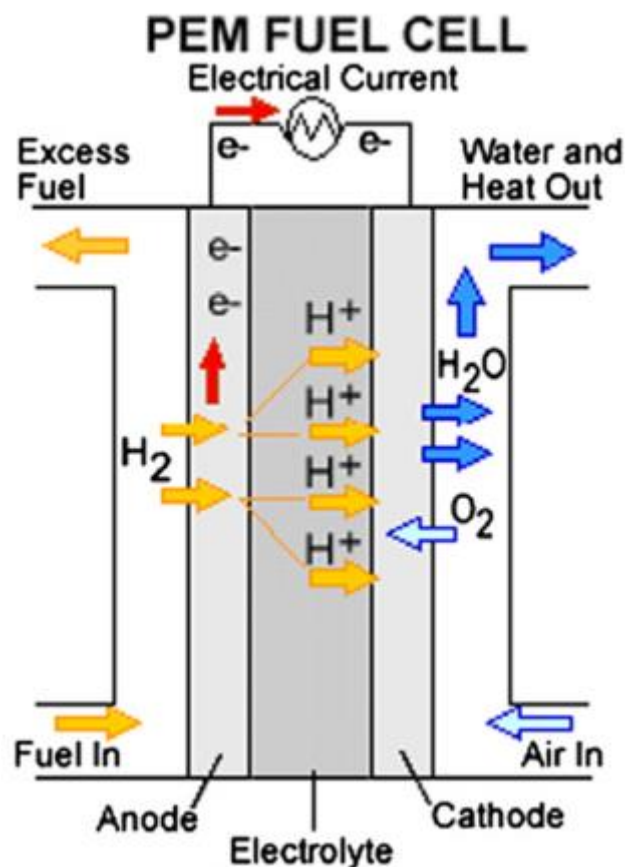
Considerando a produção de combustíveis alternativos, até a presente data, poucos estudos têm investigado a produção de H₂ à partir do glicerol e

existe agora uma forte tendência para os pesquisadores de focarem nessa área. (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012)

O H_2 , embora seja uma molécula simples, é a mais abundante no universo e possui a maior quantidade energética por unidade de massa se comparada a qualquer outra fonte. Sua capacidade energética é de $34.500 \text{ kcal.kg}^{-1}$ (ABREU, 2011) por esse motivo é mais eficaz que outras fontes energéticas utilizadas no momento.

O H_2 representa uma fonte de energia limpa com diversas aplicações e sua demanda deve aumentar drasticamente no futuro, principalmente pelos avanços na tecnologia das células à combustível que podem ser alimentadas com H_2 , produzindo energia e apenas água como efluente (Figura 3).

Figura 3: Ilustração de uma célula à combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com H_2 e O_2 .



Fonte: WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981–1007, 2011.

Mesmo que o H₂ por si só represente uma fonte limpa de energia, atualmente a maior parte dele é gerado à partir de fontes não-renováveis, sendo que cerca de 48% da produção mundial do H₂ provém da reforma a vapor do metano (RVM), 30% é obtido através da reforma de nafta e petróleo, 18% vêm da gaseificação do carvão e 3,9% é obtido por eletrólise. (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015a). Sendo assim, o H₂ representa ainda enormes emissões de CO₂ para a atmosfera e implica no agravamento do efeito estufa. O uso de biocombustíveis e seus subprodutos representam uma fonte sustentável e renovável de H₂ para o futuro, já que não há mudança na quantidade líquida do CO₂ atmosférico, pois os gases gerados na queima e conversão de biocombustíveis, para geração de energia, são reabsorvidos no crescimento da safra seguinte de sua matéria-prima, havendo um equilíbrio entre a emissão e a absorção de poluentes. (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015a; CHANG, 2010; FEI, 2011)

Adhikari, Fernando e Haryanto (2008), descrevem a produção de H₂ por reforma a vapor do glicerol (RVG), um processo endotérmico, que ocorre à elevadas temperaturas e produz H₂ à partir da reação de glicerol com vapor d'água (Reação 1), podendo levar à produção de até 7 mols de H₂ por mol de glicerol.

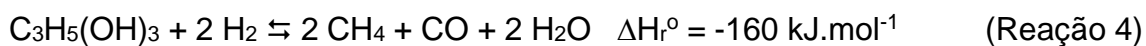


2 Revisão Bibliográfica

2.1 Reforma a vapor de glicerol (RVG)

A RVG (Reação 1), diferente da RVM, que é atualmente o principal processo para a produção de H₂, apresenta a vantagem de não utilizar um combustível para produzir outro, tornando o glicerol, que no Brasil é um produto abundante, um interessante alvo de pesquisa.

Embora o rendimento teórico da RVG (Reação 1) seja de 7 mols de H₂ por mol de glicerol, o resultado prático é um rendimento de H₂ menor do que 7. Isso é resultado da presença de monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄) dentre os produtos gasosos, que conduzem à reações paralelas (Reações 2, 3 e 4), e assim à diminuição do rendimento final em H₂.



A RVG é um processo complexo envolvendo diversos equilíbrios reacionais. Além de apresentar reações paralelas (Reações 2, 3 e 4), a própria RVG (Reação 1) envolve mais de uma reação. Primeiramente, ocorre a decomposição do glicerol em 4 mols de H₂ e 3 mols de CO (Reação 5) e pela reação de deslocamento gás-água (Reação “shift”– 6) o CO, em contato com a H₂O é convertido à CO₂ e mais H₂ (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015b).



Dessa forma, além dos 4 mols de H_2 produzidos pela decomposição do glicerol, a reação “shift” é responsável pelo aproveitamento do CO para uma produção adicional de H_2 , aumentando o rendimento geral da reação (FARRAUTO et al., 2003; GHENCIU, 2002; WENDT; LINARDI; ARICÓ, 2002). Entretanto, nem todo o CO produzido é convertido pela reação “shift” e cerca de 1% deste efluente reacional acaba permanecendo no meio.

Segundo Lamy et al. (2002) e Scott, Taama e Argyropoulos (1999), com exceção do CO, a maioria dos subprodutos formados na RVG pode ser considerada inerte se o H_2 produzido dentre eles for posteriormente aplicado em células a combustível. Entretanto, o CO, mesmo presente em baixa concentração pode bloquear a superfície do eletrocatalisador operante na célula a combustível, envenenando-a e fazendo com que haja perda de atividade eletrocatalítica e diminuição do desempenho da célula.

Dessa forma, é importante selecionar materiais catalíticos que sejam os mais eficientes possíveis na conversão do glicerol nos produtos H_2 e CO_2 , e que também apresentem alta atividade na conversão de CO a CO_2 e que não sejam ativos para a produção de CH_4 e CO. (THYSSEN, 2012)

Além das reações paralelas que levam aos produtos gasosos indesejados, existe o craqueamento térmico que acontece paralelamente à reforma a vapor e produz depósitos carbonáceos sobre o catalisador utilizado, levando ao desgaste e possível desativação do material (CHANG et al., 2011). Assim, é importante também encontrar catalisadores que, além de possuir características que facilitem a seletividade frente à produção de H_2 , minimizem a deposição de carbono sobre a superfície catalítica.

O estudo realizado por Thyssen (2012) identificou no efluente líquido da RVG, diversos produtos líquidos além do glicerol não reagido, incluindo álcoois, ácidos, cetonas e outros produtos cíclicos. Os produtos líquidos identificados foram ácido propanoico; ácido acético; 2-propanona; ácido fórmico; etanol; propilenoglicol; glicidol; 1,3-dioxano; sorbitol, entre outros produtos mais complexos.

Sendo um processo endotérmico ($\Delta H > 0$), a RVG (Reação 1), acontece à altas temperaturas e assim como outros processos de reforma a vapor, apresenta altos custos operacionais. Embora seja um processo endotérmico, nem sempre o aumento da temperatura de reação da RVG é favorável e esta variável acaba tendo forte influência sobre o rendimento de todos os produtos e subprodutos. Por envolver diversos equilíbrios endotérmicos e exotérmicos, a temperatura de reação da RVG deve ser escolhida cautelosamente. No caso de altas temperaturas, as reações endotérmicas como a RVG (Reação 1) e a reação reversa da “shift” (Reação 6) são mais favorecidas. No caso de baixas temperaturas, são mais favorecidos os processos exotérmicos de formação de CH_4 (Reações 2, 3 e 4) e a reação direta “shift” (Reação 6). De forma geral, é importante encontrar uma temperatura ótima que leve aos maiores rendimentos em H_2 . (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015b)

Shao et al. (2014) aplicaram o catalisador Ni/CeZrO (com 77,3% de Ce e 10% de Ni) na RVG, sob temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C com objetivo de estudar o efeito da temperatura de reação na conversão do glicerol. Os autores concluíram que a conversão do glicerol aumenta com o aumento da temperatura de reação, sendo que a 700 °C a conversão do reagente é quase completa. Além disso, esses estudos mostraram que em altas temperaturas a reação reversa da “shift” (Reação 6) é favorecida. Os autores mostraram também que o catalisador se manteve estável todo o tempo de reação de 12h em todas as temperaturas avaliadas. Os resultados indicam que o emprego de altas temperaturas favorece a conversão do glicerol, enquanto favorece a reação reversa “shift” e resulta no aumento da atividade para formação de CO que sob altas temperaturas, é deslocada no sentido da formação de CO.

Catalisadores Ni/La₂O₃-SiO₂ preparados por diferentes métodos foram aplicados na RVG por Thyssen e Assaf (2014), utilizando temperaturas de reação de 500 °C, 600 °C e 700 °C. Observou-se que a temperatura é um importante parâmetro termodinâmico influenciando nos resultados das reações, expresso pela mudança dos equilíbrios termodinâmicos das reações principais e paralelas, que levam à formação tanto dos produtos desejáveis quanto indesejáveis. Os autores observaram uma menor formação de carbono ao longo da reação com o aumento da temperatura, sendo que os catalisadores apresentaram o melhor desempenho a 600 °C numa reação de 12 h, com a maior

parte da conversão do glicerol em produtos gasosos. Utilizando a temperatura de reação de 700 °C a conversão do glicerol foi maior para produtos líquidos do que para produtos gasosos, representando uma desvantagem nas condições reacionais.

Thyssen, Maia e Assaf (2015) estudaram também catalisadores baseados em Cu-Ni suportados em γ -Al₂O₃ e SiO₂ aplicados na RVG a 500 °C, 600 °C e 700 °C. Foi observado que com o aumento da temperatura há um favorecimento na reação da decomposição térmica do glicerol (Reação 5), havendo uma maior formação de CO e H₂ a 700 °C do que a 500 °C e 600 °C.

A razão molar dos reagentes (água/glicerol) que alimenta o reator de reforma a vapor tem grande influência na produção de H₂, principalmente no seu rendimento e seletividade. Segundo Silva, Soria e Madeira (2015b), pelo princípio de *Le-Chatelier*, espera-se que quanto maior a razão água/glicerol, mais o equilíbrio da RVG (Reação 1) será deslocado no sentido do consumo de H₂O e consequente produção de H₂. Foi observado que o rendimento em H₂ aumenta para razões de água/glicerol de 4 a 15, independente da temperatura utilizada.

Wang et al. (2008) elaboraram uma análise termodinâmica da RVG pelo método de minimização da energia livre de Gibbs para produção de H₂ e syngas. Os autores observaram que se a razão água/glicerol é menor do que 5, o número de mols de H₂ aumenta juntamente com a temperatura, entretanto, quando se usou razões de água/glicerol maiores do que 5, observou-se um aumento no número de mols de H₂ juntamente com a temperatura até um máximo entre 1198 °C – 1248 °C, em temperaturas maiores observou-se diminuição no número de H₂. A maior produção de H₂ foi observada à 1198 °C e razões água/glicerol entre 9 e 12.

A pressão também representa um parâmetro importante já que tem significativa influência sobre o desempenho da reação que origina muitos produtos gasosos. A influência da pressão é ainda maior para os processos durante os quais há variação do número total de mols de reagentes e produtos, como no caso da RVG, já que ela afeta o equilíbrio termodinâmico (princípio de *Le Chatelier*). No caso da RVG, pressões maiores conduzem a uma menor formação de H₂ no equilíbrio além do aumento na formação de CH₄ pelas reações paralelas (WANG et al., 2008; ADHIKARI et al., 2008; DIEUZEIDE;

AMADEO, 2010). Portanto, torna-se vantajosa a utilização de pressões mais baixas durante a RVG, não só por ser economicamente mais viável (desde que não necessite valores muito baixos) mas também por levar a uma maior produção de H_2 durante o equilíbrio da reação.

O efeito da pressão (1 - 5 atm) na RVG e sobre os rendimentos de H_2 e CH_4 foi avaliado por Silva, Soria e Madeira (2015a). Nesse estudo observou-se que sob altas pressões o rendimento em H_2 diminui, pois com uma alta pressão aplicada, as reações de metanação (2 e 3) são deslocadas, sendo assim, há um aumento na geração de CH_4 enquanto o rendimento do H_2 diminui. Pressões menores do que a atmosférica seriam desejáveis, porém, essas pressões são mais difíceis de atingir devido aos custos em escala industrial para atingi-las. Existe, entretanto, uma alternativa para alcançar as pressões baixas, que é o uso de gás de arraste para a mistura reacional, diluindo os reagentes e assim diminuindo suas pressões parciais. Chen et al. (2011) concluíram que ao aumentar a quantidade de gás de arraste, obteve-se não só maiores rendimentos em H_2 mas também houve diminuição da temperatura ótima da reação.

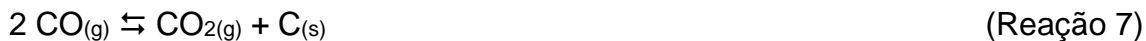
2.2 Catalisadores baseados em Ni

O uso de catalisadores adequados pode aumentar não só o rendimento em H_2 , mas também modificar a distribuição de produtos secundários formados. Durante sua reforma catalítica, o glicerol deve sofrer desidrogenação e as ligações C-C devem ser quebradas, em contrapartida, a quebra das ligações C-O deve ser evitada já que pode levar a formação de álcoois e alcanos de cadeia menor. (CALLES et al., 2014; GALVITA et al., 2001; MARIÑO et al., 2003; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Até agora, metais nobres (Pt, Ru, Rh, Ir), Ni e Co têm sido os metais mais investigados para as reações de reforma a vapor de álcoois (VAIDYA; RODRIGUES, 2009; LIN, 2013). Entretanto, o metal mais empregado nesses processos é o Ni, que tem demonstrado alta atividade para essas reações, apresentando, além disso um custo relativamente baixo se comparado aos metais nobres. (ROSTRUP-NIELSEN, 2011; TRANE et al., 2012)

O Ni possui capacidade de processar reações de hidrogenação e desidrogenação e causa a quebra das ligações na seguinte ordem: O-H; -CH₂-; C-C e -CH₃. (VIZCAÍNO; CARRERO; CALLES, 2012). Os catalisadores de Ni suportados em diferentes matrizes têm mostrado atividade e seletividade apropriadas para a produção de H₂ por reforma a vapor de álcoois (COMAS et al., 2004, 2006; MAIA; NAVARRO; ASSAF, 2013; MARIÑO et al., 2003; VELU et al., 2002). Comparado aos catalisadores baseados em metais nobres, o Ni representa uma das mais promissoras fases ativas, pelo seu baixo custo e grande disponibilidade. Entretanto, a tendência à desativação por formação de carbono e sinterização da fase ativa são problemas comuns dos catalisadores baseados em Ni. (BOBADILLA et al., 2014).

Carrero, Calles e Vizcaíno (2007) estudaram sistemas de Cu/Ni suportados em SiO₂, os autores afirmam ter escolhido o Ni como um dos metais ativos usados na preparação dos seus catalisadores por sua boa atividade nos processos de reforma a vapor. Porém, foi constatada a rápida desativação do Ni devido a formação de carbono (Reações 7, 8, 9 e 10).



Chen et al. (2010) defendem que a larga utilização do Ni como metal ativo em catalisadores se deve à sua excelente propriedade de clivagem da ligação C-C, além do seu baixo custo de obtenção. Porém, os autores apontam que o uso do Ni em catalisadores resulta em materiais altamente ativos frente à deposição de carbono. Para que se evite a formação de carbono, os autores reforçam que cristalitos de Ni em tamanho reduzido são essenciais na fase ativa dos catalisadores, e relatam a grande influência do tamanho das partículas metálicas de Ni para a formação de carbono.

Bespalko, Roger e Bussi (2010) avaliaram o comportamento catalítico de um óxido misto de La-Zr juntamente com Ni, Co, Rh-Ni e Rh-Co como as fases ativas. Os óxidos mistos geralmente são eficientes precursores de catalisadores empregados para obtenção de H₂ a partir da conversão de álcoois, sendo o Ni o

metal mais utilizado na fase ativa por ser o mais seletivo em H₂. Os autores observaram que, para os catalisadores com Ni como fase ativa, o maior rendimento em H₂ deve-se ao provável favorecimento da reação de reforma do álcool e da menor formação de CH₄ pelas reações de metanação (Reações 2 e 3), comparados com os catalisadores de Co, onde obteve-se uma maior formação de CH₄.

Ochoa et al. (2010) avaliaram catalisadores de Ni suportados em alumina modificada e sua aplicação na reação de RVG. Observou-se que, dentre os produtos gasosos, foram produzidos H₂, CH₄, CO₂ e CO. Foram avaliados nesse estudo o efeito da porcentagem de Ni, La, Ce e Pr na composição final dos catalisadores. Os autores constataram que o catalisador com 20% de Ni e 5% de Ce resultou na maior seletividade em H₂ e favoreceu uma maior conversão da mistura reacional em produtos gasosos. Concluiu-se que a concentração do Ni no catalisador afeta o desempenho do material e a seletividade em H₂ nas reações de RVG. Observou-se também o efeito da adição de La, Ce e Pr que favoreceu a conversão de glicerol em produtos gasosos e evitou o envenenamento do catalisador por formação de carbono ao longo da reação.

Alguns estudos sugerem que o desempenho de catalisadores de Ni poderia ser melhorado com o uso de suportes adequados (TRIMM, 1997; VIZCAÍNO et al., 2008; DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; ZANGANEH et al., 2013). Levando em conta que a atividade catalítica depende da fase ativa e da área superficial específica e metálica do catalisador e considerando que os cristais de Ni sofrem rápida sinterização em temperaturas superiores a 600 °C, pode-se evitar o processo de sinterização pela utilização de um sistema adequado como suporte.

2.3 SiO₂ como suporte catalítico

É esperado que o uso de diferentes suportes para preparação de catalisadores baseados em Ni resulte em diferentes desempenhos frente à RVG, já que diferentes suportes levam à diferentes propriedades morfológicas e físico-químicas do material catalítico.

Diversos suportes têm sido empregados na preparação de catalisadores heterogêneos, com destaque para CeO_2 ; TiO_2 ; Al_2O_3 ; ZrO_2 e MgO (ADHIKARI; FERNANDO, HARYANTO, 2008; ADHIKARI et al., 2008; SÁNCHEZ et al., 2010; PANT et al., 2011; NICHELE et al., 2012; WEN et al., 2008), além de suportes baseados em Si como a SiO_2 , SBA-15 (SiO_2 mesoporosa) e compostos como a SiC (carbeto de silício), que apresentam alta área superficial e caráter mais neutro do que os citados anteriormente. (CARRERO; CALLES; VIZCAÍNO, 2007; CHEN et al., 2008; KIM; WOO, 2012; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013).

Nichele et al. (2012) estudaram catalisadores de Ni/ZrO_2 para a RVG, e concluíram que esse material apresenta alta área superficial, alta estabilidade catalítica a $650\text{ }^\circ\text{C}$ e forte interação do suporte com a fase ativa. Observou-se também que o catalisador de Ni/ZrO_2 foi ainda mais ativo sob temperaturas baixas ($500\text{ }^\circ\text{C}$), entretanto, com uma estabilidade mais baixa. Nesse mesmo estudo, os autores avaliaram também o desempenho do catalisador Ni/SBA-15 , que embora tenha apresentado baixa resistência hidrotérmica, o que levou à desativação do catalisador, apresentou também desfavorecimento da sinterização da fase ativa, indicando que esse suporte resultou em uma boa estabilização da fase ativa de Ni.

A SiO_2 utilizada como suporte catalítico apresenta as propriedades de alta área superficial, alta porosidade e estabilidade além de apresentar interações metal-suporte mais fracas, do que por exemplo, quando se usa suportes baseados em Al. Essa fraca interação metal-suporte, em catalisadores de Co/SiO_2 favoreceu a redução de partículas de Co, entretanto, promoveu a aglomeração das partículas metálicas de Co, reduzindo sua dispersão sobre o suporte e o número de sítios ativos (ZHANG et al., 2007), a fraca interação entre suporte e fase ativa pode ainda acelerar processos de desativação dos catalisadores por formação de carbono. Assim, deve-se buscar promotores que aumentam a força de interação entre a SiO_2 e a fase ativa para que esses efeitos indesejáveis sejam minimizados.

Sad et al. (2015) avaliaram catalisadores de Pt/SiO_2 na RVG sob temperaturas entre $846\text{ }^\circ\text{C}$ e $896\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores concluíram que embora a SiO_2 não apresente nenhuma acidez, o catalisador $\text{Pt/SiO}_2\text{-1}$ apresentou um pequeno pico de dessorção de NH_3 , atribuído ao Cl^- residual da solução de impregnação usada, entretanto, quando utilizou-se solução livre de Cl^- para preparação do

catalisador Pt/SiO₂-2, não observou-se nenhum pico de dessorção de NH₃, comprovando então o caráter neutro da SiO₂ utilizada como suporte. É importante ressaltar que usando somente a SiO₂ na RVG, esta não apresentou propriedades nem ácidas e nem básicas ou sequer atividade para a RVG, destacando então suas propriedades neutras e ser inerte na reação da RVG.

Kim e Woo (2012) estudaram catalisadores de Ni suportados em SiC (carbeto de silício) na RVG, nesse trabalho observou-se uma excelente estabilidade e alto rendimento em *syngas* (majoritariamente H₂ e CO) para esse tipo de catalisador. O caráter neutro desse material como suporte favorece a contribuição do Ni da fase ativa na reação de RVG, especialmente em termos de desidrogenação e descarbonilação. Além disso, o uso de SiC como suporte minimizou a ocorrência de reações paralelas de condensação e desidratação, induzidas por propriedades básicas e ácidas dos suportes, respectivamente. Dessa forma, o catalisador Ni/SiC apresentou alta estabilidade para a RVG e baixa formação de carbono ao longo da reação.

Pelas informações acima citadas, fica evidente que a natureza do suporte afeta principalmente a estabilidade da fase ativa. Dessa forma, buscam-se materiais que aliem características de resistência a formação de carbono e consequente desativação do catalisador, mas também, apresentem em menor extensão possível a ocorrência de reações paralelas e alta seletividade para formação de H₂ e CO₂.

2.4 Efeito da adição de MgO como promotor catalítico

Em diversos trabalhos publicados, observa-se o uso de promotores em catalisadores baseados em Ni com o objetivo de melhorar o desempenho catalítico na reação de RVG, principalmente pela minimização da deposição de carbono sobre os materiais. (TRIMM, 1997; VIZCAÍNO et al., 2008; DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; ZANGANEH et al., 2013)

Trimm (1997) afirma que a gaseificação do carbono depositado (Reações reversas 7, 8, 9 e 10) pode ser favorecida pelo uso de um metal alcalino ou suporte que contenha metal alcalino, já que o uso destes aditivos básicos

favorece a interação do oxigênio com espécies de carbono adsorvidas, o que acelera a oxidação do carbono a CO e/ou CO₂.

Vizcaíno et al. (2008) avaliaram a adição de pequenas quantidades de Mg(II) em catalisadores de Ni/Al₂O₃. A adição do Mg(II) que apresenta caráter básico, provocou significativa redução na formação e deposição de carbono durante a reação de reforma a vapor do etanol (RVE), isso se deve à diminuição da acidez do suporte que levou à um aumento da atividade catalítica para esse material.

A adição de Mg(II) em catalisadores Ni/Al₂O₃ tem sido estudada também por Dieuzeide, Jobbagy e Amadeo (2013) para prevenir a formação de carbono pelo favorecimento da adsorção de fragmentos de H₂O, O₂, CO₂ ou -OH na superfície catalítica, que facilita a gaseificação do carbono (Reações reversas 7, 8, 9 e 10) em CO e CO₂. Os autores observaram que a utilização de pequenas quantidades do promotor Mg(II) acarreta um aumento na dispersão do Ni sobre o suporte, o que favorece a conversão do glicerol em produtos gasosos, ao mesmo tempo que um elevado teor de Mg(II) resulta numa menor deposição de carbono ao longo da reação. (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013)

Além das importantes propriedades básicas do Mg(II) que resultam na inibição de formação do carbono, o Mg(II) apresenta também uma alta estabilidade térmica (temperatura de fusão é 2.850 °C), podendo assim ser usado como suporte e/ou promotor. Outra vantagem do uso de Mg(II) como promotor é devido também ao seu baixo custo, tornando-o mais atrativo do ponto de vista econômico. (ZANGANEH et al., 2013)

2.5 Efeito do método e solvente de preparo dos catalisadores

Como mostrado anteriormente, a força de interação entre suporte e fase ativa é muito importante, e observa-se que o método de preparo dos catalisadores tem forte influência em suas propriedades finais assim, busca-se estudar os métodos de preparo que resultarão numa maior interação entre fase ativa e suporte, favorecendo a seletividade e atividade dos catalisadores para a formação dos produtos desejados nas reações estudadas (ZHANG et al., 2007;

VAN STEEN et al., 1996; HO; HOUALLA; HERCULES, 1990, 1997; RICO-PÉREZ et al., 2011, 2013; SAHEBDELFAR et al., 2012; LUCREDIO et al., 2011; ECHEGOYEN et al., 2007).

Os principais métodos de preparação de catalisadores incluem síntese tanto por via seca, como a mistura física, onde os sais dos metais precursores são triturados e homogeneizados; quanto por via úmida, onde se destacam os métodos da impregnação úmida; precipitação e co-precipitação, nos quais é feita a dissolução dos sais dos metais precursores e posterior eliminação do solvente, por evaporação ou então por filtração.

Zhang et al. (2007) observaram que a atividade do catalisador depende do tipo de solvente utilizado no processo de preparação dos catalisadores, logo, deve-se buscar os métodos e reagentes que resultem em catalisadores mais seletivos e ativos para a reação desejada.

As condições ótimas de infiltração dos sais precursores no suporte dependem principalmente de sua polaridade superficial, e da densidade e polaridade do solvente utilizado no processo de impregnação. Para suportes com superfície de alta densidade de grupos funcionais polares, um solvente polar será adequado para que se tenha uma boa difusão da fase ativa através dos poros do suporte. (ROGGENBUCK; WAITZ; TIEMANN, 2008)

Zhang et al. (2007) prepararam catalisadores de Co suportados em SiO₂, para a síntese Fischer-Tropsch, pelo método da impregnação via úmida utilizando água deionizada e etanol desidratado como solvente. O catalisador preparado com etanol desidratado apresentou a maior atividade catalítica e a menor seletividade para CH₄, maior conversão de CO e ainda menores cristalitos de Co⁰. Quando se utilizou etanol 95% na preparação, obteve-se um catalisador cuja atividade catalítica era muito menor. Os diferentes solventes utilizados determinaram as espécies formadas entre o Co e a SiO₂, resultando em variações na dispersão, morfologia e grau de redução das partículas de Co.

Van Steen et al. (1996) estudaram o comportamento de redução de catalisadores Co/SiO₂ preparados com diferentes soluções de impregnação e observaram que os catalisadores preparados com nitrato de Co 90% desidratado, apresentaram diferentes perfis de redução quando comparados aos

catalisadores preparados com nitrato de Co hexa-hidratado, indicando que o efeito da água de hidratação no sal de nitrato de Co não pode ser descartado.

Ho et al. (1990, 1997) observaram que, utilizando etanol ao invés de água com precursores de nitrato de Co, houve uma melhora na dispersão e aumento no grau de redução do Co da fase ativa. Os autores observaram também que os grupos etóxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) na superfície da sílica ou do Co_3O_4 , durante a impregnação com solução etanólica, podem dificultar a agregação do Co_3O_4 , interferindo fisicamente na decomposição térmica do nitrato de Co, além de afetar os processos de sinterização durante a redução do metal da fase ativa.

Rico-Pérez et al. (2011, 2013) observaram em catalisadores de $\text{RhO}_x/\text{Ce}_y\text{Pr}_{(1-y)}\text{O}_2$ ($y = 1; 0.9$ ou 0.5) que a velocidade de evaporação do solvente pode afetar o tamanho das partículas de RhO_x do catalisador final. Os autores mostraram que são criados gradientes de temperatura durante a calcinação dos catalisadores impregnados com soluções de Rh em etanol ou acetona, o que não acontece quando a água é utilizada como solvente. Os gradientes de temperatura se devem à combustão exotérmica dos solventes que em alguns casos diminuem a interação da fase ativa com o suporte e favorecem a sinterização diminuindo a atividade dos catalisadores para decomposição do N_2O .

Resultados obtidos por Sahebdehfar et al. (2012) para catalisadores Pt-Sn/ Al_2O_3 mostraram que o catalisador preparado por impregnação com etanol obteve desempenho superior aos demais, preparados com água e acetona, na reação de desidrogenação de propano. Quando se utiliza o método de impregnação sequencial de Pt e Sn com etanol, a dispersão da Pt é facilitada pois é produzido um complexo metálico estável, além disso, os autores afirmam que a polaridade dos solventes resulta na formação de partículas com tamanhos diferentes, pois, embora etanol e água possuam momentos dipolares similares, o uso da água pode levar à sinterização das partículas durante a ativação do catalisador. Isso se deve ao fato de que a presença de umidade durante a redução de PtO_2 enfraquece a interação entre a Pt e a alumina, aumentando as taxas de migração da Pt e podendo levar à sinterização.

Lucredio et al. (2011) sintetizaram catalisadores de Co/SiO_2 e constataram que os catalisadores preparados por impregnação com solução metanólica exibiram menor cristalinidade do que as amostras preparadas em

solução aquosa, o que sugere que a síntese com metanol resultou em menor agregação das espécies de Co^0 após a redução. Os autores concluíram que a menor agregação conseguida com o uso de metanol se deve ao fato da formação de uma monocamada encobrindo as partículas com o precursor metálico (nitrato de Co) durante a impregnação.

Echegoyen et al. (2007) prepararam catalisadores de Ni-Mg e de Ni-Cu-Mg pelos métodos de co-precipitação, impregnação com solução aquosa e fusão (mistura física) para a reforma termo-catalítica de CH_4 . Os autores observaram que o NiO não foi completamente reduzido em nenhuma amostra, esse comportamento pode ser explicado pela formação de solução sólida de MgNiO_2 , que dificulta a redução do Ni(II). Além disso, a morfologia do carbono formado sobre os catalisadores parece ser independente do método de preparação, mas dependente da composição dos mesmos. Os autores mostram também que os catalisadores preparados pela co-precipitação foram os que alcançaram o maior grau de redução, além de formar menores cristais de NiO e Ni^0 , entretanto, observou-se agregação das partículas de Ni após a reação a 700 °C. Os catalisadores preparados pelo método da impregnação apresentaram os maiores cristallitos de Ni^0 (na ordem de 60 nm) e o menor rendimento em H_2 , e foi observado novamente a agregação das partículas de Ni após a decomposição do CH_4 a 700 °C. Pelo método da mistura física, obteve-se os catalisadores com redução incompleta do NiO, porém, estes cristallitos de Ni^0 apresentaram a mesma ordem de grandeza que os catalisadores preparados pelo método da co-precipitação. Observou-se ainda, para estes catalisadores, a diminuição do tamanho das partículas de Ni^0 após a reação da decomposição do CH_4 a 700 °C, provavelmente pela redução do NiO remanescente, e obteve-se também o maior rendimento em H_2 .

3 Objetivo

Considerando a crescente produção de biodiesel no Brasil, a necessidade de se encontrar novas aplicações para o excesso de glicerol gerado como subproduto e as vantagens de se usar o H₂ como combustível, o objetivo desse trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar o desempenho de catalisadores de Ni suportado em matrizes mistas MgO-SiO₂ na reação de reforma a vapor de glicerol, estudando o efeito do solvente e métodos utilizados na preparação dos catalisadores. Foi avaliado o uso de água, etanol e acetona na preparação dos catalisadores por via úmida e o método de mistura física para a preparação de catalisadores por via seca.

4 Metodologia

4.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados utilizando métodos de impregnação úmida sequencial e mistura física. Os suportes foram preparados com teor mássico de 30% de MgO em SiO₂ comercial, formando o suporte misto MgO-SiO₂. Sob esse suporte, impregnou-se o Ni(II), sempre utilizando teor mássico de 10% em relação ao suporte.

A preparação dos catalisadores seguiu o procedimento descrito por Thyssen, Maia & Assaf (2013): inicialmente o suporte comercial SiO₂ foi calcinado durante 2 h à uma temperatura de 600 °C, visando a remoção de água superficial e estabilização térmica. A incorporação do MgO e do Ni(II) na sílica foi então realizada por via seca (método da mistura física) e também por via úmida (método da impregnação úmida) utilizando os solventes água, etanol e acetona.

Para a mistura física, com auxílio de gral e pistilo, macerou-se a sílica tratada termicamente juntamente com o sal de Mg(NO₃)₂.6H₂O, formando o suporte misto. Após o preparo, esse suporte foi mantido em estufa à 80 °C por 12 h e depois calcinado em cadinho de porcelana por 2 h à 600 °C sob fluxo de ar sintético. Ao suporte misto recém-preparado, adicionou-se o sal de Ni(NO₃)₂.6H₂O e a mistura foi macerada até a homogeneização e mantida em estufa à 80 °C por 12 h e posteriormente calcinada em cadinho de porcelana por 3 h à 600 °C sob o mesmo fluxo de ar.

Para a impregnação úmida, utilizou-se uma solução aquosa de Mg(NO₃)₂.6H₂O, preparou-se a solução com volume suficiente para a dissolução de todo o sal utilizado. Essa solução foi misturada com a SiO₂ tratada termicamente e todo o solvente foi removido por rota-evaporação sob vácuo. O suporte preparado foi mantido em estufa à 80 °C por 12 h e posteriormente calcinado à 600 °C por 2 h, sob fluxo de ar sintético. Ao suporte misto recém-preparado, adicionou-se uma solução aquosa de Ni(NO₃)₂.6H₂O, novamente com volume suficiente para a dissolução de todo o sal utilizado. Outra vez, o solvente foi removido por rota-evaporação, a mistura foi mantida em estufa à 80 °C por 12 h e posteriormente calcinada à 600 °C por 3 h sob fluxo de ar.

Posteriormente, seguindo o mesmo procedimento, a água foi substituída pelos solventes etanol e também acetona.

Como todos os catalisadores estão suportados no mesmo material misto de MgO-SiO₂ e todos eles possuem o mesmo teor de Ni, eles serão identificados apenas com base no solvente ou método utilizados para sua preparação, sendo assim denominados Ni-SC para mistura física e Ni-AG; Ni-ET e Ni-AC os de impregnação úmida onde se utilizou respectivamente os solventes água, etanol e acetona.

4.2 Caracterização dos catalisadores

A determinação das propriedades físico-químicas dos catalisadores se deu pela caracterização dos sólidos preparados, onde foram identificadas as estruturas, morfologias, compostos presentes e seus teores nos materiais, adquirindo assim informações relevantes que possam ajudar na compreensão dos fenômenos catalíticos.

Neste trabalho, os métodos de caracterização utilizados foram: espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX); fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.); difração de raios X (DRX) pelo método do pó; redução à temperatura programada com H₂ (RTP-H₂); quimissorção de H₂ (Q-H₂) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com objetivo de identificar e caracterizar as espécies presentes nos catalisadores.

4.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O uso conjunto do EDX com a MEV é uma importante ferramenta na caracterização de materiais, uma vez que essas duas técnicas podem ser acopladas, a MEV proporciona imagens nítidas à nível nanométrico e o EDX permite determinar a composição da amostra para elementos com número atômico superior a 11. A MEV emprega um feixe de elétrons direcionado à amostra e é utilizado principalmente para estudar a superfície de amostras sólidas. A fonte do feixe de elétrons geralmente é um filamento de tungstênio (Eletrodo negativo), então, os elétrons do feixe são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo, da ordem de 1 à 30 keV. Com o uso de lentes

condensadoras, o feixe eletrônico é concentrado num diâmetro da ordem de nanômetros e alinhado em direção à lente objetiva, até atingir a amostra. O feixe quando incide sobre a amostra resulta na emissão de partículas e radiação que são analisadas pelo detector. (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001)

O contraste nas imagens obtidas pelo MEV surge justamente pela variação da interação entre o feixe incidente e a amostra, de um ponto para outro, quando o sinal é coletado no detector. A eletrônica do detector converte o sinal recebido para mudanças de intensidade ponto-a-ponto na tela do microscópio e produz as imagens, com essa técnica é possível gerar imagens com aproximação de até 100.000 vezes. Os dois sinais mais utilizados para produzir imagens no MEV são os elétrons secundários e elétrons retro-espalhados emitidos pela incidência do feixe, embora sejam emitidos também raios X, esses são utilizados para análise química (EDX) da amostra e não para a geração de imagens. (NEWBURRY, 2003)

O EDX, acoplado ao MEV é um equipamento essencial no estudo microscópico de materiais metálicos e cerâmicos. Na análise de EDX, o feixe de elétrons é incidido sobre o material, dessa forma, os elétrons mais externos dos átomos que compõe esse material absorvem energia do feixe e são excitados, mudando de níveis energéticos. Quando esses elétrons retornam ao seu nível energético original, eles liberam a energia absorvida que é emitida na faixa de comprimento de onda dos raios X, que é coletado por um detector instalado na câmara de vácuo do MEV e mede a energia associada à esse elétron. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra (WACHS, 1992). Como cada átomo possui estruturas eletrônicas únicas, os raios X por eles emitidos são característicos dessa estrutura, o que torna possível identificar os elementos presentes.

As amostras dos catalisadores foram trituradas e levadas para análise na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300), com detector de Si (Li) Pentafet, janela ultrafina ATW II (AtmosphereThinWindow), de resolução de 133eV à 5,9keV e área de 10mm², acoplado a um microscópio eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância

focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 2,5nA. A área da amostra analisada foi de 110x110m.

4.2.2 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

As técnicas de adsorção gasosa envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular, que é adsorvida sobre a superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar a monocamada pode ser calculado pelo volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura. Conhecendo o volume de gás adsorvido, as condições de temperatura e pressão e o tamanho da molécula adsorvida sobre o material, é possível então calcular a área superficial específica (em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) do material analisado.

A área superficial específica do material, influencia a quantidade e a disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. O formato e dimensão dos poros presentes no material controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, também a dessorção dos produtos formados e podem ainda interferir sobre a seletividade de uma reação catalítica, favorecendo determinados produtos frente à outros, passíveis de serem formados na reação.

As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) com o equipamento Quantachrome Instrument NOVA 1000 – Nitrogen Sorption Analyzer – Standard Model – Version 10.02. A amostra foi colocada em um porta-amostra onde foi tratada a vácuo sob temperatura de 190°C por 2 h para que ocorresse eliminação de água e desgaseificação da amostra. O porta-amostra foi então transferido para a unidade de adsorção, onde o N_2 líquido entrava em contato com o porta-amostra, e com o contato do N_2 gasoso com a amostra, a análise foi realizada. As pressões foram variadas para valores conhecidos e o fenômeno de adsorção gradativamente ocorreu.

Brunauer, Emmett e Teller (1938), desenvolveram um método matemático para determinar a área superficial específica de materiais. Esse método considera que cada molécula é adsorvida sobre a superfície do material, formando uma monocamada superficial, que atua como um sítio adsorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, que ocorre

à diversas pressões e temperaturas. As equações 1 e 2 permitem determinar a área superficial específica do sólido com base nas medidas de gás sobre ele adsorvido.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C - 1)}{V_m C p_0} p \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo que:

V = volume de gás adsorvido na pressão p/p_0 ;

V_m = volume adsorvido por grama de sólido para a formação da monocamada ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

p_0 = pressão do gás no recipiente da amostra;

p = pressão de vapor do adsorbato na temperatura da adsorção;

$C = \exp\left(\frac{L_1 - L_2}{RT}\right)$, é uma constante física característica do sistema onde:

L_1 é o calor de adsorção e L_2 o calor latente de liquefação;

Plotando o gráfico de $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ em função de $\frac{p}{p_0}$, determina-se os valores de

V_m e de C .

Conhecendo-se o valor de V_m a superfície específica (S) pode ser calculada pela equação 2.

$$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} \left(\text{m}^2 / \text{g} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo que:

τ = área ocupada por uma molécula de nitrogênio na temperatura de -196 °C;

N = número de Avogadro;

V_M = volume molar de N_2 ;

$\frac{V_m}{V_M}$ = correspondente à capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato

para cobrir uma monocamada, mol.g⁻¹).

4.2.3 Difração de raios X (DRX)

Para a determinação de fases cristalinas em materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada. Isso se deve ao fato de que, em cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos regulares, separados entre si por distâncias da ordem de nanômetros, mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. (ALBERS et al., 2002.)

A difração dos raios X (DRX) é consequência do fenômeno de interação do feixe de raios X incidente na amostra e os elétrons dos átomos presentes no material analisado e se relaciona ao espalhamento coerente da radiação. Como os raios X são bastante energéticos, eles conseguem penetrar nos sólidos e se tornam muito úteis para investigar sua estrutura interna. (GOBBO, 2009; THYSSEN, 2012).

A técnica analítica consiste na detecção dos fótons difratados após incidência da radiação sobre a amostra, sendo assim, trata-se da análise do feixe difratado. Em um composto cristalino, onde os átomos se arranjam periodicamente no espaço, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 3). Assim, admite-se que um feixe monocromático de comprimento de onda λ incide sobre um plano cristalino à um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, como ilustrado na Figura 4. (GOBBO, 2009)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo que:

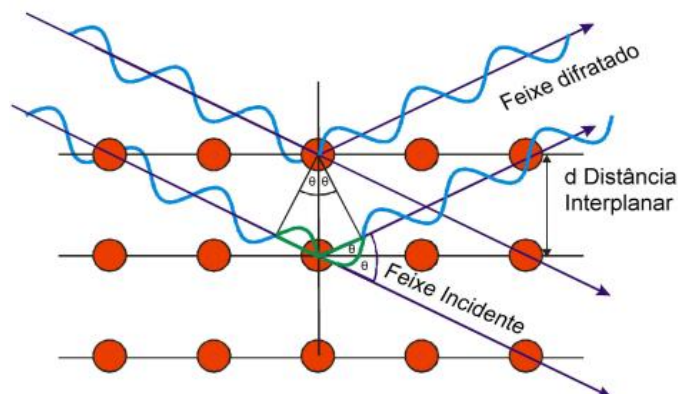
θ = ângulo de incidência;

λ = o comprimento de onda da radiação;

n = ordem de refração;

d = distância entre os planos inter-reticulares.

Figura 4: Ilustração do efeito de difração do feixe de raios-x incidindo sobre um plano cristalino.



Fonte: Gobbo, 2009.

No método do pó, a amostra a ser analisada é pulverizada e fixada à um porta-amostra por prensagem ou colagem e então é submetida ao feixe de raios X monocromático. Cada partícula do pó se comporta como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios X incidente. Como cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, sua identificação pode ser feita através das posições angulares e intensidades relativas dos picos observados (GOBBO, 2009). Deste modo, submete-se uma amostra cristalina a um feixe de raios X, traçando um espectro com a intensidade de radiação difratada em função do ângulo de incidência. Compostos com alta cristalinidade resultam em picos bem definidos. A identificação dos compostos se dá então pela comparação dos difratogramas obtidos com dados de referência disponíveis na literatura. (THYSSEN, 2012).

As análises foram realizadas no equipamento Difratômetro Rigaku Multiflex operando nas seguintes condições:

Potência: 40kV/40mA;

Tubo de Cu: $\lambda_{(K\alpha)} = 1,5418\text{\AA}$;

Intervalo de varredura: 2θ de 20° a 80° ;

Velocidade de varredura: $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

4.2.4 Redução à temperatura programada (RTP-H₂) e quimissorção de hidrogênio (Q-H₂)

A técnica de redução à temperatura programada tem seu fundamento na medida de consumo de H₂, que diluído em gás inerte, é utilizado como agente redutor. O consumo de H₂ registrado é associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra. A análise se processa em um regime de aquecimento em condições de temperatura programada, onde o consumo de H₂ é registrado em função do aumento da temperatura, a medida do consumo de H₂ mediante um detector de condutividade térmica (DCT) (CARDOSO; JORDÃO; MACHADO, 2001).

As curvas de RTP são obtidas através da aquisição contínua da variação no potencial elétrico entre os dois lados de um DCT. O gás de entrada passa por um lado do DCT, na saída do reator situa-se um sistema de retenção da água formada na redução dos óxidos e então o gás passa novamente pelo DCT, a mudança na composição do gás redutor é responsável pela mudança nas respostas obtidas pelo DCT, o perfil da curva do RTP é dado pelo desbalanceamento da ponte de Wheatstone contida no DCT (CATALUÑA et al., 2000). Nos perfis de RTP podem ser encontrados um ou mais picos, sendo que cada pico corresponde à redução de uma espécie de óxido em particular. A área sob o pico é proporcional à quantidade de H₂ consumido no processo, dessa maneira, pode-se então calcular o consumo de H₂ para a redução das espécies oxidadas presentes, tornando possível avaliar o grau de redução obtido para as diferentes amostras.

Utilizou-se um padrão de redução de Ag₂O (Figura 5) para calcular a quantidade molar de H₂ consumido no processo de redução das amostras. Pela reação 11, observa-se que 1 mol de H₂ é necessário para a redução de 1 mol de Ag₂O.

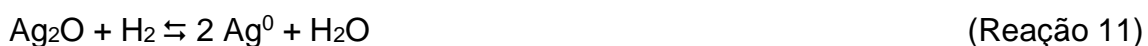
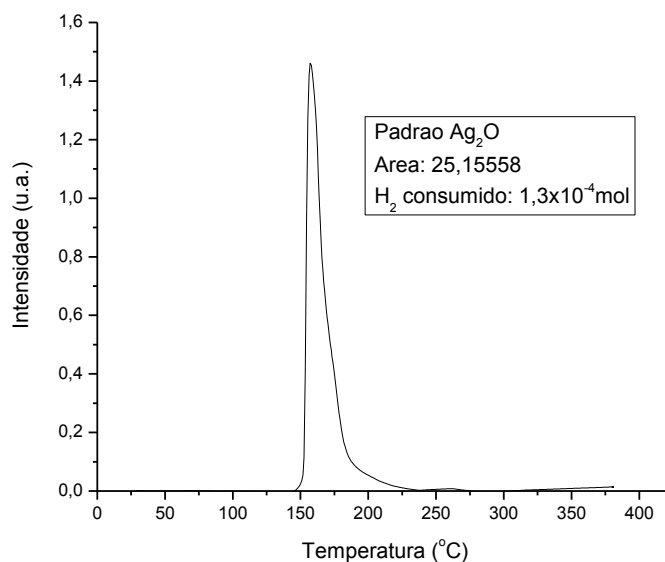


Figura 5: Perfil de redução obtido para o padrão de Ag₂O.



Levando em consideração que o consumo de $1,3 \times 10^{-4}$ mol de H₂ resulta na área sob o pico de 25,15558; calculou-se a quantidade de H₂ consumido na redução dos catalisadores (N_{H_2}) pela equação 4:

$$N_{H_2} = (A_c \cdot n) / A_p \Rightarrow N_{H_2} = 5,168 \times 10^{-6} \cdot A_c \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo que:

A_c = Área abaixo do pico de redução das espécies óxidas do catalisador;

n = número de mols de H₂ consumido na redução do padrão Ag₂O;

A_p = Área sob o pico de redução do padrão de Ag₂O.

Determinando-se o número de mols de H₂ consumido na análise de RTP dos catalisadores, quantificou-se o número teórico de mols de H₂ necessário para a redução total das espécies óxidas presentes no catalisador, dessa forma, comparando o valor do consumo real de H₂ com o valor teórico, determinou-se se a redução dos catalisadores foi total ou parcial.

Como mostra a reação 12, para a redução de 1 mol de NiO é necessário 1 mol de H₂:



Dessa forma, calcula-se o consumo teórico de hidrogênio pela equação 5:

$$N_T = n_{\text{óxido}} \cdot n_{\text{H}_2\text{-reação}} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo que:

N_T = número teórico de mols de H_2 para completa redução das espécies óxidas presentes no catalisador;

$n_{\text{óxido}}$ = número de mol de óxido presente na amostra;

$n_{\text{H}_2\text{-reação}}$ = número estequiométrico de mols de H_2 na reação de redução.

Assim, tendo em mãos os valores teóricos e reais de consumo de H_2 na redução dos catalisadores o grau de redução (%R) é dado pela equação 6:

$$\%R = (N_{\text{H}_2} \cdot 100) / N_T \quad (\text{Em } \%) \quad (\text{Equação 6})$$

As análises de RTP foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics Chemisorb 2750, equipado com um DCT. Em um reator de quartzo com formato de “U” foi colocado uma pequena quantidade da amostra e este foi introduzido em um forno no qual foi feita a programação de temperatura. O sistema foi aquecido a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sob fluxo de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2/Ar (10% v/v) até a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

No mesmo equipamento foi realizada a análise de quimissorção de H_2 . A técnica de quimissorção de H_2 tem por objetivo determinar a dispersão e a área metálica dos catalisadores, para isso é passada uma corrente gasosa de H_2 que será adsorvido sobre o metal impregnado no suporte, em sua forma reduzida. Dessa forma, as amostras foram reduzidas à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min sob fluxo de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de mistura gasosa de 10% de H_2/Ar .

A quimissorção foi efetuada à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pela passagem da mistura de 10% de H_2/Ar em um fluxo de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de Ar. Através da análise de Q- H_2 calculou-se a dispersão (%D) e a área metálica (S_M) dos catalisadores, pelas equações 7 e 8, respectivamente. O número de mols de H_2 consumidos na análise de Q- H_2 ($n_{\text{Q-H}_2}$) também foi determinado pelo padrão de Ag_2O . A área metálica dos catalisadores foi feita assumindo-se a estequiometria $\text{Ni}_{(\text{superfície})}/\text{H}_2(\text{adsorvido}) = 2$ e densidade de sítios ativos na superfície (n_s) de $1,54 \times 10^{19}$ átomos. m^{-2} (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; FIGUEIREDO; RIBEIRO; 1987).

$$\%D = (n_m \cdot N_E \cdot M / y) \cdot 100 \text{ (dado em \%)} \quad \text{(Equação 7)}$$

$$S_M = (n_{Q-H_2} \cdot N_A \cdot N_E) / (n_s \cdot m_{cat}) \text{ (dado em m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \quad \text{(Equação 8)}$$

Sendo que:

n_{Q-H_2} = número de mols de H_2 quimissorvidos;

n_m = quantidade adsorvida ($\text{mol} \cdot \text{g} \text{ cat}^{-1}$);

N_A = número de Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos. mol^{-1} ;

N_E = Estequiometria (Ni^0) $Ni_{(\text{superfície})} / H_{2(\text{adsorvido})} = 2$;

n_s = densidade de sítios ativos metálicos no Ni = $1,54 \times 10^{19}$ átomos. m^{-2} ;

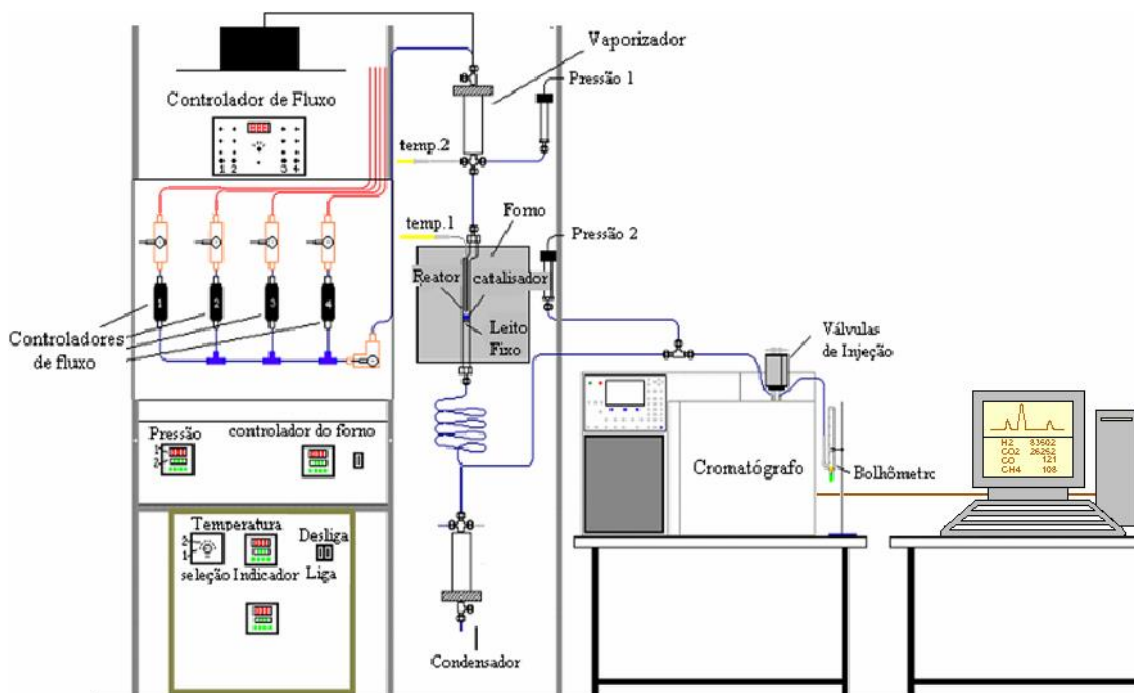
m_{cat} = massa de catalisador utilizada na análise;

y = fração do metal no catalisador.

4.3 Ensaios catalíticos

As técnicas de caracterização descritas visam estabelecer uma identidade morfológica e estrutural das amostras, já os ensaios catalíticos pretendem elucidar os fenômenos reacionais e expressá-los como rendimento na formação de produtos gasosos (mol produzido/mol glicerol alimentado). A Figura 6 apresenta a linha reacional de ensaios catalíticos e seus diferentes componentes.

Figura 6: Linha reacional utilizada para os ensaios catalíticos.



Os catalisadores foram ativados a 600 °C por 30 min, sob corrente de H₂ ultra-puro a fim de reduzir os óxidos de Ni. Após a ativação, o sistema foi limpo com fluxo de N₂ por 30 min. Os ensaios de reforma a vapor de glicerol foram realizados em um reator tubular de quartzo, utilizando-se uma razão molar água/glicerol de 12/1 na temperatura de 600 °C, com um fluxo de 5 mL.h⁻¹, obtido a partir de uma bomba dosadora de alta precisão e N₂ foi utilizado como gás de arraste a 30 mL.min⁻¹. Para cada reação foi utilizada uma massa de 150 mg de catalisador. As condições reacionais foram as que resultaram no melhor desempenho para a RVG no estudo realizado por Thyssen (2012).

Um cromatógrafo a gás (VARIAN GC-3800) com dois detectores de condutividade térmica (DCT) com He e N₂ como gases de arraste foi utilizado para a análise em linha dos produtos gasosos da reação. As colunas empacotadas utilizadas foram Porapak-N, para quantificação do H₂ e Peneira Molecular 13X para quantificação dos produtos gasosos contendo C, operando com fluxo de gás de arraste de 30 mL.min⁻¹.

Para os produtos gasosos foram feitas curvas analíticas utilizando padrões de H₂, CO, CO₂ e CH₄. O rendimento (R_i) para os produtos gasosos foi calculado pela Equação 9.

$$R_i = \frac{n_{i \text{ mol produzido}}}{n_{\text{total}}} \quad (\text{Equação 9})$$

Sendo n_{total} o número de mols de glicerol alimentados.

Para descobrir a quantidade de glicerol residual no efluente líquido, a análise foi realizada num sistema GC-17A (Shimadzu) equipado com coluna FFAP, a corrida foi feita com a temperatura da coluna de 60 °C a 220 °C e a temperatura do injetor de 220 °C. Baseando-se em curvas analíticas, a concentração do glicerol não reagido (contido no efluente líquido) foi determinada em mol.L⁻¹, dessa forma, multiplicando essa concentração pelo volume de efluente líquido coletado ao final da reação determinou-se o número de mol de glicerol não reagido (n_{residual}) e a conversão total do glicerol (X_T), pela equação 10.

$$\%X_T = \left(\frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

onde n_{total} é o número de mols de glicerol na alimentados.

A conversão do glicerol para produtos gasosos foi calculada pela equação 11, onde C_{mol gás} é a somatória das concentrações de produtos gasosos gerados e 3 é a relação estequiométrica, onde 1 mol de glicerol origina 3 mols de gás C₁.

$$\%X_G = \left(\frac{\sum C_{\text{mol gás}}}{3 \cdot n_{\text{total}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 11})$$

A conversão do glicerol para produtos líquidos foi calculada pela equação 12.

$$\%X_L = \%X_T - \%X_G \quad (\text{Equação 12})$$

Após a realização dos ensaios catalíticos, as amostras foram novamente submetidas à MEV e DRX a fim de avaliar a formação de carbono sobre a

superfície dos catalisadores. Além disso, após os testes, as amostras foram aquecidas em mufla à 800 °C por 3 h, sob fluxo de ar sintético e rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, o objetivo desse aquecimento foi queimar o carbono depositado sobre a superfície catalítica, dessa forma, por método gravimétrico, determinou-se a massa de carbono depositada sobre cada um dos catalisadores.

5 Resultados e discussão

5.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises de EDX foram feitas selecionando-se 3 pontos distintos das amostras, os valores exibidos na Tabela 1 representam a média desses valores.

Pela análise de EDX foram determinadas as frações mássicas presentes tanto nos suportes quanto nos catalisadores preparados pelos diferentes métodos. Como se observa na Tabela 1, existe grande similaridade entre os valores nominais das composições mássicas e os valores reais determinados pela análise de EDX.

Tabela 1: Composições mássicas de Mg e Ni nos catalisadores preparados.

	Quantidade (% mássica)			
	MgO		Ni	
	Nominal	Real	Nominal	Real
H₂O	30	29 ± 1,4	10	12 ± 2,1
EtOH	30	28 ± 1,1	10	11 ± 1,9
Ace	30	32 ± 1,6	10	12 ± 0,8
Seca	30	35 ± 2,3	10	9 ± 1,7

A similaridade entre os valores esperados e os reais indica que o método de preparação foi bastante satisfatório e não houve perda de massa significativa. Os pequenos erros devem ser atribuídos à pureza dos sais utilizados e às medições de massa, além da homogeneidade superficial conseguida para as amostras preparadas já que utilizou-se 3 pontos diferentes da mesma amostra para determinação de sua composição mássica.

5.2 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

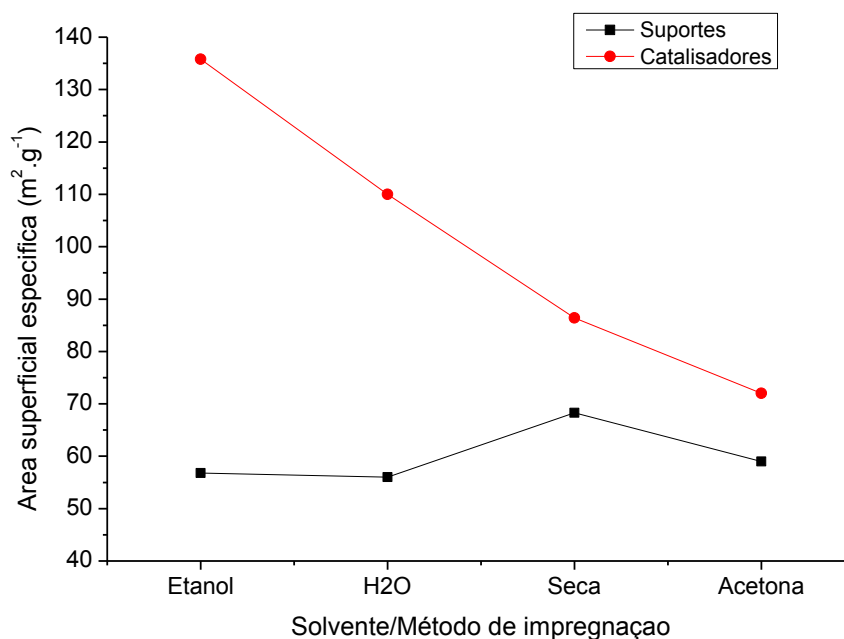
Os dados obtidos para a área específica dos diferentes suportes e catalisadores preparados são exibidos na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2: Áreas superficiais específicas dos suportes puros e as obtidas para suportes e catalisadores preparados.

Área dos suportes puros ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		Área específica método BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		
SiO_2	MgO	Método de preparo	Suporte 30MgO- SiO_2	Catalisador Ni/30MgO- SiO_2
324	13	H_2O	56	110
		EtOH	57	136
		Ace	59	72
		Seca	68	86

Em todos os casos, com a adição de MgO, houve diminuição da área superficial específica da SiO_2 utilizada, entretanto, a adição do Ni(II) causou aumento da área superficial específica dos suportes mistos, sendo que com o etanol atingiu-se maior incremento no valor da área específica, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7: Comparação entre as áreas dos suportes e catalisadores, em função do método de preparo.



A redução na área superficial específica, que ocorre com a adição do MgO sobre a SiO_2 , pode ser devida à obstrução parcial dos poros do suporte puro SiO_2 com a impregnação do MgO, pela possível aglomeração de partículas na superfície do material durante a incorporação do sal precursor do MgO (CHICA; SAYAS; 2009).

As áreas específicas foram medidas após a calcinação das amostras, em que os sais precursores tanto do MgO como do Ni(II) são decompostos dando origem aos óxidos, observa-se na Figura 6 que a presença do NiO formado durante a calcinação leva ao aumento no valor da área específica dos suportes mistos.

Estudos de Abdullah et al. (2014) determinam que a área do NiO pode ser maior que $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, valor superior à área do MgO (Tabela 2), assim, a incorporação do Ni(II) nos suportes mistos acarretou um aumento na área superficial específica desses materiais.

Outra possível explicação para isso é devido ao fato de que os poros do suporte contendo MgO seriam obstruídos pelo precursor da fase ativa $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$, o que ocasionaria um decréscimo da área superficial, no entanto, o tratamento térmico ao qual foram submetidas as amostras após a impregnação teria ocasionado a desobstrução destes poros, acarretando então o aumento nos valores das áreas específicas (LUCRÉDIO; ASSAF; ASSAF, 2011; ZAWADZKI et al., 2014).

5.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos suportes e dos catalisadores preparados são apresentados nas Figuras 8 e 9. O difratograma (a) representa os suportes preparados e o difratograma (b) representa os catalisadores. A identificação dos compostos, baseada nos difratogramas foi feita por comparação com dados da literatura (CUI et al., 2007; GAO et al., 2008; JIN; AL-TABBAA, 2014; RUCKENSTEIN; HU, 1996; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013; ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011) e utilizando os softwares Crystallographica - Oxford Cryosystems e Checkcell para cálculo do parâmetro de rede e confirmação das estruturas formadas.

Figura 8: Difratoograma dos suportes mistos preparados.

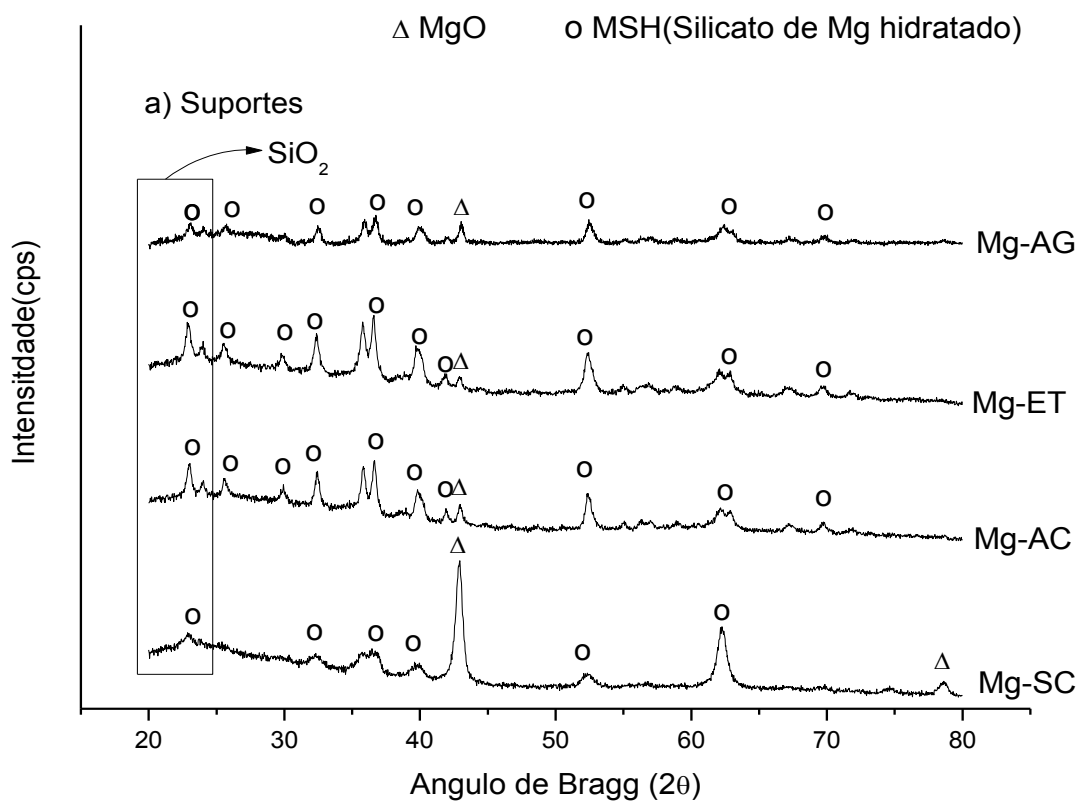
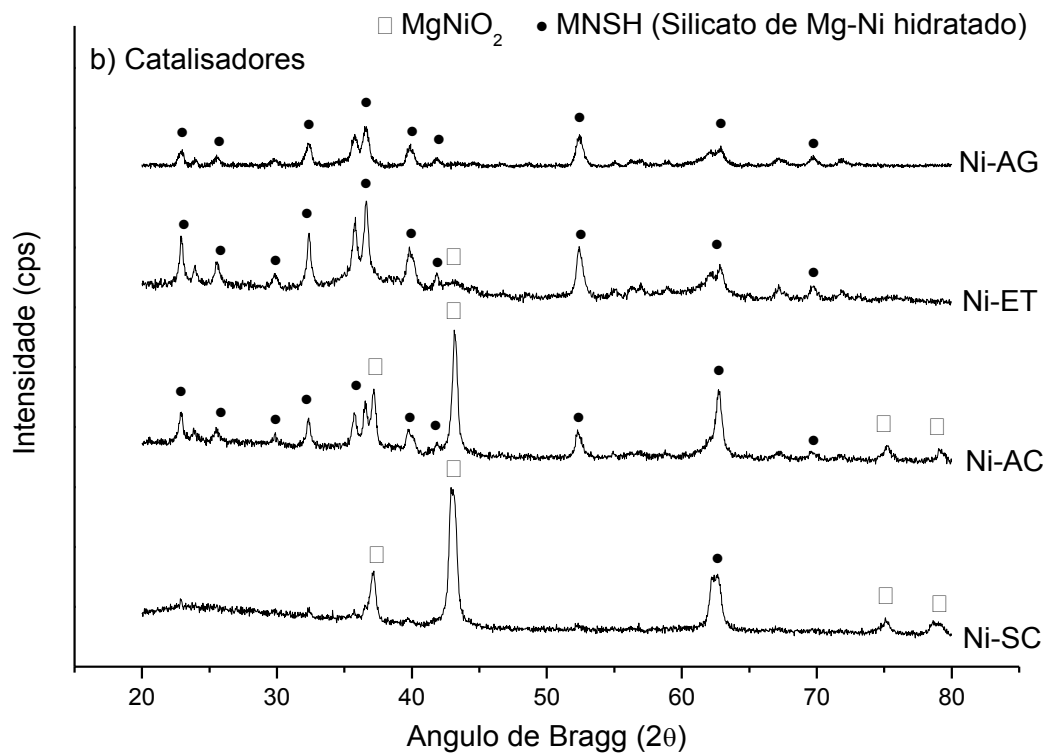


Figura 9: Difratoograma dos catalisadores preparados.



O pico da fase MgO (PDF 45-0946) foi identificado em todos os suportes, porém, com grande intensidade no suporte Mg-SC, preparado pela mistura física. Nos outros suportes, preparados por impregnação úmida, observou-se picos representativos dessa espécie, porém, com intensidade muito menor, o que sugere a boa dispersão dessa fase sobre a sílica e/ou uma baixa cristalinidade. (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013) A possível maior dispersão do MgO nos catalisadores preparados via úmida pode ser explicada pelo fato de que, durante o preparo dos catalisadores via mistura física há possivelmente um contato moderado entre o sal de Mg do precursor e o suporte SiO₂, conferindo ao MgO uma maior mobilidade e estruturas mais cristalinas. Ao se preparar os catalisadores via impregnação úmida, o solvente utilizado promoveu a infiltração do sal no suporte, resultando em uma maior área de contato do sal precursor do MgO e o suporte SiO₂ e assim uma maior dispersão do Mg.

Para todos os suportes foram identificados picos referentes à fase de silicato de magnésio hidratado (MSH – PDF 84-1402) (JIN; AL-TABBAA, 2014; ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011). A presença dessas fases hidratadas pode ocorrer pela exposição do MgO e da SiO₂ amorfa à umidade do ar, que mesmo à temperatura ambiente, leva à formação do MSH (Reação 13 e Figura 10).

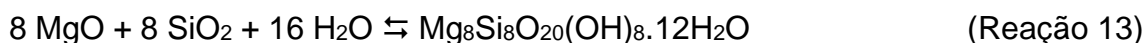
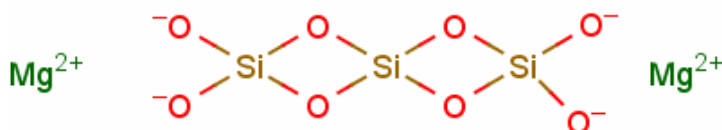


Figura 10: Estrutura do MSH.



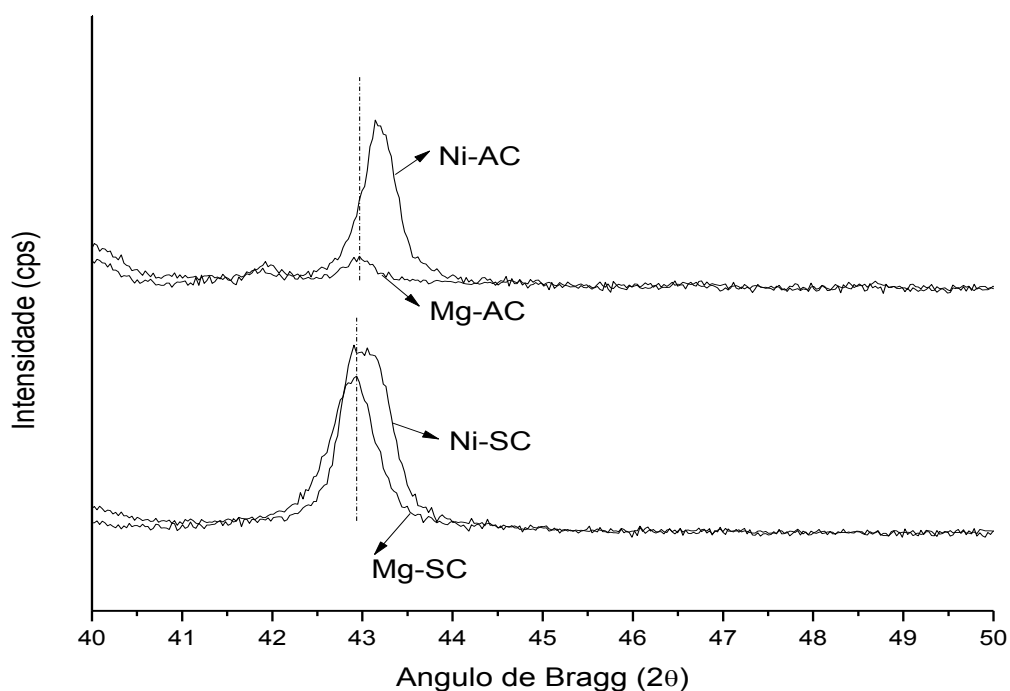
Fonte: Global Chemical Network.

Para todos os catalisadores observou-se picos referentes à fase cristalina do silicato de Mg-Ni hidratado (MNSH – PDF 79-0782) (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF et al., 2013). Essa fase é formada pela incorporação do Ni à rede cristalina do MSH presente nos suportes.

Como a fase NiO (PDF 65-6920) não foi identificada em nenhum dos catalisadores é possível sugerir que há uma boa dispersão de Ni(II) sobre a superfície do material. (CUI et al., 2007; GAO et al., 2008; RUCKENSTEIN; HU, 1996; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Para os catalisadores Ni-SC, Ni-AC e Ni-ET foram identificados picos referentes à espécie $MgNiO_2$ (PDF 24-0712), que sobrepõe aos picos de MgO encontrados para os respectivos suportes. A espécie $MgNiO_2$ é uma solução sólida onde o Ni(II) passa a pertencer a sítios onde antes se encontravam as espécies de Mg(II), constituindo então uma solução sólida substitucional. Quando o Ni(II) é incorporado ao suporte, há um pequeno deslocamento para maiores ângulos de Bragg (cerca de $0,15^\circ$ para o Ni-SC e o Ni-ET e $0,24^\circ$ para o Ni-AC, Figura 11) do pico referente ao MgO, este fato sugere a formação da solução sólida de $MgNiO_2$.

Figura 11: Comparação entre os DRX para os suportes e catalisadores preparados com acetona e via mistura física.



A solução sólida é passível de ser formada, levando em consideração que o Ni(II) e o Mg(II) possuem raios atômicos e eletronegatividades similares, ambos têm a mesma valência e ambos os óxidos tem a simetria cristalina cúbica de face centrada (BRADFORD; VANNICE, 1996). Com o uso dos softwares Crystallographica - Oxford Cryosystems e Checkcell, calculou-se o parâmetro de rede para os catalisadores Ni-SC e Ni-AC, a fim de avaliar a formação de solução sólida MgNiO₂.

Os valores calculados para os catalisadores Ni-SC e Ni-AC foram 4,1990 e 4,1901 respectivamente. Levando em consideração que o valor teórico de parâmetro de rede para o MgO é de 4,2112 e de 4,1926 para a solução sólida de MgNiO₂, os valores calculados para os catalisadores Ni-SC e Ni-AC evidenciam a formação da solução sólida e que houve incorporação dos átomos de Ni(II) na rede cristalina do MgO, já que os catalisadores apresentam valores menores do que o esperado para o MgO. Como o raio atômico do Ni (124 pm) é menor do que o raio atômico do Mg (160 pm), é esperada a diminuição observada no valor do parâmetro de rede calculado.

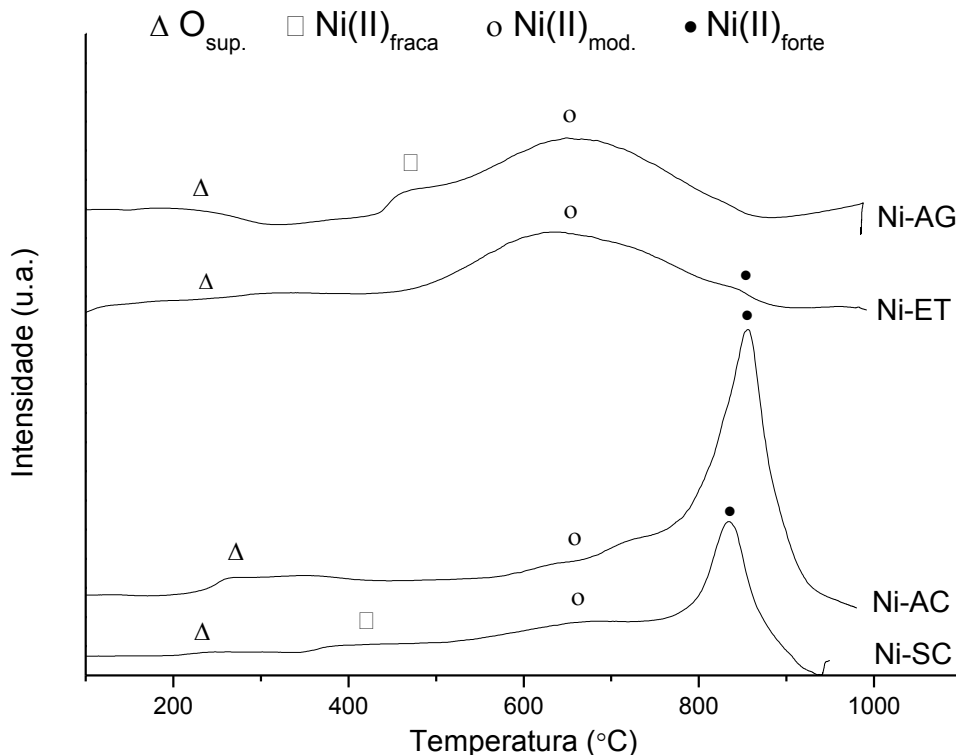
A ausência de picos da fase NiO nos difratogramas confirma que a fase NiO é bastante difundida na matriz MgO, evidenciando a formação da solução sólida de MgNiO₂. A ausência desses picos também pode ser atribuída à difusão do íon de Ni(II) na rede cristalina do MSH, formando um silicato de Ni-Mg hidratado (MNSH), considerando que o Mg e o Ni possuem propriedades atômicas semelhantes. (KITAYAMA; SATOH; KODAMA, 1996)

5.4 Redução à Temperatura Programada com H₂ (RTP-H₂) e quimissorção de H₂ (Q-H₂)

Pela análise de RTP pode-se identificar as espécies de óxidos presentes nos catalisadores, além de estudar o grau de interação dessas espécies com o suporte (VOS; POELS; BLIEK, 2001). Com base no volume de gás hidrogênio consumido na redução da espécie pode-se ainda calcular o grau de redução atingido para a fase ativa de Ni presente nos catalisadores. Os perfis de redução dos catalisadores obtidos são apresentados na Figura 12, os suportes mistos antes da impregnação do Ni não apresentaram quaisquer picos de redução. Os

cálculos da Tabela 3 foram feitos considerando os picos até 600 °C, temperatura usada nos processos de ativação e reação dos catalisadores.

Figura 12: Perfis de RTP obtidos para os catalisadores preparados (1000 °C).



É interessante ressaltar que os catalisadores Ni-ET e Ni-AG apresentaram perfis de redução bastante similares entre si, assim como os catalisadores Ni-AC e Ni-SC. Os catalisadores Ni-ET e Ni-AG foram ambos preparados com solventes próticos polares, capazes de formar ligações de H com o suporte durante o processo de impregnação dos sais precursores. Já o catalisador Ni-AC foi preparado com um solvente aprótico polar, que não é capaz de formar ligações de H durante a impregnação e o catalisador Ni-SC foi preparado por via seca, sem emprego de solvente.

É possível observar regiões distintas de temperatura com picos de redução, a primeira entre 100 °C e 300 °C; a segunda faixa entre 400 °C e 500 °C; a terceira entre 600 °C e 700 °C e a última, acima dos 800 °C.

A primeira faixa, entre os 100 °C e 300 °C, que apresenta picos para todos os catalisadores, se refere às reduções de oxigênio superficial (DAMYANOVA et al., 2002) dos materiais pela fácil hidratação que estes sofrem em contato com a atmosfera.

Todos os outros picos observados estão na faixa acima dos 300 °C e representam reduções de espécies de Ni(II) ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$) com diferentes forças de interação com o suporte. (XU, 2013)

Os picos entre 400 °C e 500 °C, presentes para os catalisadores Ni-AG e Ni-SC são atribuídos à redução da espécie Ni(II) com fraca interação com o suporte (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013). Essa espécie de Ni(II) é conhecida como “microcristalito” e por sua alta mobilidade tem sido identificada como *free state* da fase ativa de Ni. Esse tipo de Ni(II) leva a agregação, migração e crescimento de partículas sob altas temperaturas, fazendo com que a dispersão da fase ativa diminua rapidamente, diminuindo também o tempo de vida útil dos catalisadores; e por ser facilmente redutível, apresenta uma baixa temperatura de redução. (THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

Os picos na região entre 600 °C e 700 °C estão presentes para todos os catalisadores, e são devidos ao Ni(II) com uma interação moderada com o suporte, este tipo de Ni(II) é denominado *bound state*. Por sua interação mais forte com o suporte misto MgO-SiO₂, a espécie *bound state* de Ni(II) dificulta a agregação e migração das partículas reduzidas de Ni, favorecendo sua dispersão sobre o suporte. (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013)

O surgimento dos picos de redução em temperaturas maiores, na região acima dos 800 °C, presente para os catalisadores Ni-SC, Ni-AC e Ni-ET, é devido à maior interação entre o Ni(II) com o MgO presente no suporte, pela formação da solução sólida MgNiO₂ (DIEUZEIDE; JOBBAGY; AMADEO, 2013; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013), que, como explicado anteriormente ocorre pelas semelhanças atômicas do Mg e do Ni. Esses dados estão em concordância com os dados de DRX, que mostram a presença do MgNiO₂ para esses catalisadores, os compostos de Ni-AC e Ni-SC apresentaram picos muito mais intensos na análise de RTP para a solução sólida MgNiO₂ do que o catalisador Ni-ET. Para a boa performance de um catalisador, o metal da sua fase ativa deve-se encontrar em sua forma reduzida (metálica), garantindo maior eficácia. Um estudo que avaliou catalisadores de Ni e Cu suportados em MgO mostrou que em nenhum dos métodos estudados (co-precipitação; impregnação úmida e mistura física) o Ni(II) foi completamente reduzido, possivelmente pela formação

da solução sólida MgNiO_2 , devido à maior interação do Ni(II) com o MgO, o que dificulta a redução do metal (ECHEGOYEN et al., 2007).

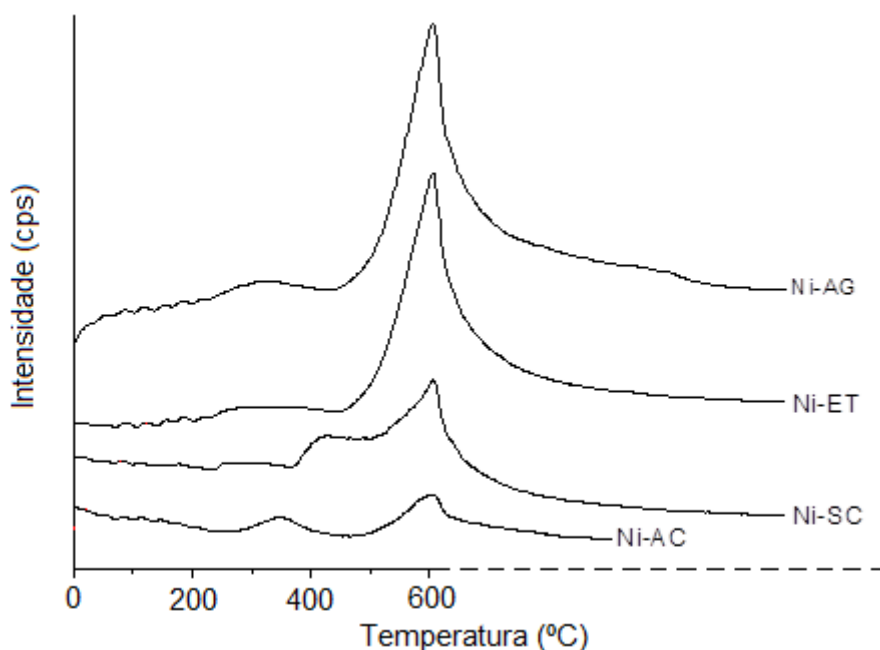
Com base no consumo de H_2 na redução dos catalisadores, calculou-se o grau de redução dos mesmos à 600 °C. Considerando o H_2 quimissorvido e a equação 8, calculou-se a área metálica para os catalisadores, os resultados são exibidos na Tabela 3.

Tabela 3: Consumo de H_2 e grau de redução obtido para os catalisadores preparados.

Amostras	Consumo de H_2 ($\times 10^{-5}$ mol)		Grau de redução à 600 °C (%)	Área metálica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Dispersão metálica (%)
	Real	Teórico			
Ni-AG	13	27	49	9	13
Ni-ET	10	27	39	16	24
Ni-AC	2	27	6	7	10
Ni-SC	6	27	22	7	10

Observa-se que a redução a 600 °C do catalisador Ni-AG foi a maior, isso porque esse catalisador apresentou o maior pico de redução na faixa próxima aos 600 °C (Figura 13), referente às espécies de Ni(II) *bound state* em moderada interação com o suporte. Diferente dos catalisadores Ni-AC e Ni-SC que apresentaram os maiores picos de redução na faixa acima dos 800 °C, que não foi avaliada nesse experimento, conferindo à esses materiais os menores graus de redução. Calculando-se o grau de redução até 1000 °C para os catalisadores Ni-SC e Ni-AC, observa-se grande diferença pois quando se integra os picos de redução até os 1000 °C, esses catalisadores atingem 88% e 87% de redução, respectivamente, mostrando então que são necessárias maiores temperaturas de ativação para esses catalisadores.

Figura 13: Perfis de RTP obtidos para os catalisadores preparados (600 °C)



A maior área metálica para os catalisadores Ni-ET e Ni-AG representa a melhor interação entre o sal precursor de Ni e o suporte misto durante o processo de impregnação. Geralmente, o uso de solventes com menor polaridade durante a impregnação causa um aumento na força de interação entre o sal precursor e a superfície da sílica. Quando se utiliza o solvente aquoso, forma-se uma camada de água imobilizada sobre a superfície da sílica pelas ligações de hidrogênio (ANTONIU, 1964; BASSETI E BURLAMACCI, 1976). Como o etanol é menos polar, ele forma ligações de hidrogênio mais fracas com a sílica, dessa forma, os grupos silanóis podem interagir diretamente com os ligantes aqua do sal precursor, essa interação direta da sílica com o ligante aqua do sal precursor promove melhor fixação do precursor do metal na superfície da sílica e tende a aumentar a dispersão do material. (ZHANG et al, 2007)

Observou-se a validade do efeito da polaridade do solvente já que a dispersão e a área metálica variaram de acordo com as características do solvente utilizado na impregnação. Levando em conta a ordem de polaridade para os solventes Etanol (1,69 D) < Água (1,85 D) < Acetona (2,88 D), observa-se que tanto a dispersão quanto a área metálica variam de maneira inversa com o aumento da polaridade dos solventes de impregnação.

5.5 Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos frente à reação de reforma a vapor de glicerol foram realizados a 600 °C com uma razão molar água/glicerol de 12/1, sob pressão atmosférica, visando avaliar o rendimento dos produtos gasosos e a conversão do glicerol, ao longo da reação de 5 h, exibidos na Tabela 4.

Para fins de comparação, um teste catalítico sem catalisador (Branco) foi realizado. A RVG, na ausência de catalisador, apresenta um baixo rendimento em produtos gasosos, indicando que a maior parte do glicerol foi convertido em produtos líquidos, o que se evidencia pelo maior volume de efluente líquido coletado (Tabela 4). Para o teste branco, observa-se a ausência de CO₂ entre os produtos gasosos, e um pequeno rendimento em H₂ e CO, quando o glicerol se decompõe termicamente (Reação 5) em excesso de água, a 600 °C e pressão atmosférica (THYSSEN; ASSAF, 2014).

Tabela 4: Resultados do efluente líquido coletado e da conversão em produtos gasosos

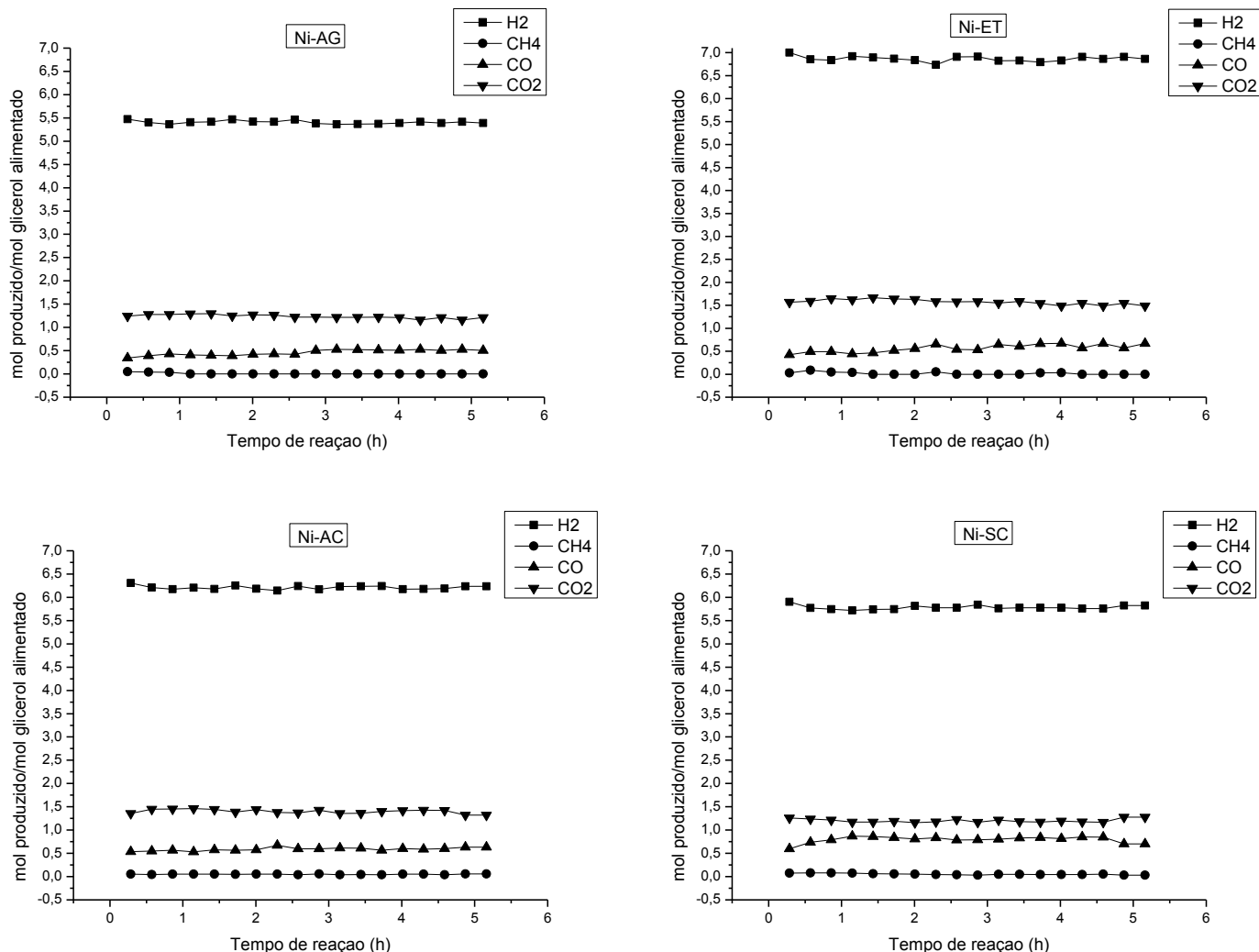
Catalisador	Efluente Líquido Coletado (mL)	Rendimento médio de produtos gasosos (mol produzido/mol de glicerol alimentado)						Conversão (%)		
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CO	X _G	X _L	X _T
		Branco	22,0	0,2	-	0,1	-	-	-	3
Ni-SC	15,5	5,8	0,1	0,8	1,2	4,8	1,5	68	26	94
Ni-AC	15,0	6,2	-	0,6	1,4	4,4	2,3	68	29	97
Ni-ET	15,5	6,9	-	0,6	1,6	4,3	2,6	72	25	97
Ni-AG	16,5	5,4	-	0,5	1,2	4,5	2,4	57	33	90

Observa-se, para todos os catalisadores, maior rendimento para CO₂ do que para CO, o que mostra uma melhor atividade desses catalisadores para a RVG do que para a decomposição térmica do glicerol (Reação 5).

Todos os catalisadores apresentaram elevado rendimento em H₂ (> 5,4) e uma pequena variação nos rendimentos dos produtos gasosos ao longo das 5 h

de reação (Figura 14), o que ilustra a boa estabilidade de todos os catalisadores preparados.

Figura 14: Rendimentos em produtos gasosos obtidos para os catalisadores preparados.



A razão H_2/CO_2 (Tabela 4) foi calculada para todos os catalisadores. Todos os catalisadores, sem exceção apresentaram essa razão maior do que a razão estequiométrica da reação de reforma a vapor de glicerol (7 mol de H_2 para 3 mol de CO_2 ou simplesmente 2,3). Isso mostra que o excesso de água no meio da reação favorece a reforma do glicerol, aumentando o rendimento em H_2 . (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007)

Calculou-se também a razão CO_2/CO (Tabela 4) e para todos os catalisadores essa razão novamente foi maior do que a razão estequiométrica para a reforma a vapor do glicerol (1 mol de CO_2 para 1 mol de CO ou

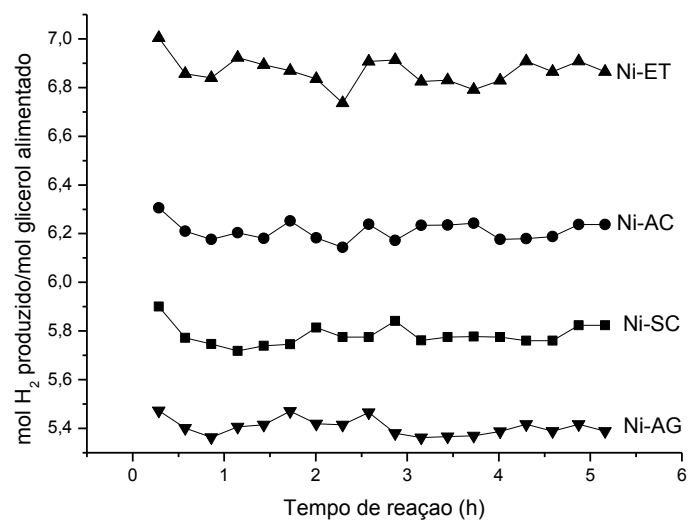
simplesmente 1,0). Esse fenômeno é explicado pela reação "shift" (Reação 6) em excesso de água, que favorece o consumo de CO para a formação de H₂ e CO₂. (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008)

Um pequeno rendimento em CH₄ é observado para o catalisador Ni-SC e pode ser explicado com base na reação de metanação (Reações 2 e 3) onde CO e/ou CO₂ são consumidos para a formação de CH₄, entretanto, nas condições de excesso de água, as reações de metanação são deslocadas para a esquerda, com o CH₄ sendo consumido para produzir CO e/ou CO₂ e H₂O baixo rendimento em CH₄ pode também ser explicado pela sua decomposição térmica (Reação 8), formando H₂ e C, tendo em vista que essa reação é favorecida a 600 °C, temperatura na qual se processaram as reações.

O catalisador preparado com etanol apresentou a maior conversão total e conversão para produtos gasosos, os dados estão em concordância com a maior área superficial, dispersão e maior área metálica calculada para o catalisador Ni-ET tendo em vista que a fase ativa para que a reação de reforma a vapor aconteça é o Ni⁰, que favorece o rompimento da ligação C-C, característica marcante do Ni como fase ativa para os catalisadores (CHEN et al.,2010).

Além da maior conversão para produtos gasosos, o maior rendimento em H₂ (Figura 15) foi observado para o catalisador Ni-ET, preparado pela impregnação úmida com etanol. Já que se sabe que a reação de reforma a vapor do glicerol acontece sob a fase ativa que é o Ni em sua forma metálica, o maior rendimento desse catalisador é explicado pela sua elevada área metálica. Embora todos os catalisadores tenham exibido alto rendimento para a produção de H₂, o catalisador Ni-ET apresentou marcadamente o melhor desempenho, chegando muito perto do limite teórico de 7, embora o seu grau de redução seja comparável à área metálica calculada para o catalisador Ni-AG, o rendimento em H₂ para os dois catalisadores foi muito diferente.

Figura 15: Rendimento de hidrogênio para todos os catalisadores.

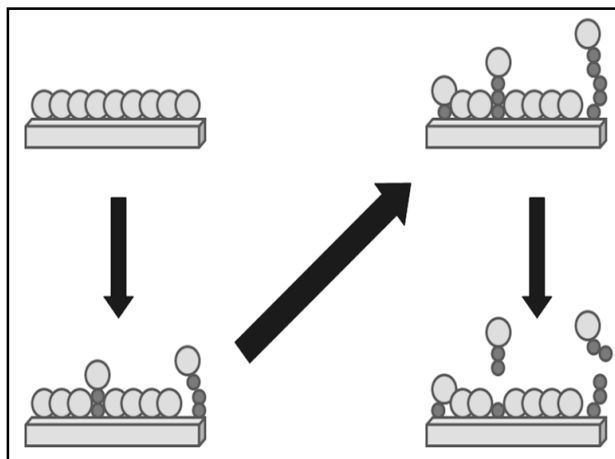


5.6 Formação de Carbono

O carbono é outro produto formado durante a RVG, entretanto, é um produto que leva à desativação do catalisador, portanto, a sua formação deve ser evitada a fim de preservar a atividade catalítica e funcionalidade dos catalisadores.

Para catalisadores que contém Ni em sua composição, espera-se a formação de C filamentos, sendo que o C formado ao longo da reação é depositado sobre a superfície catalítica, mais precisamente na interface entre suporte/fase ativa de Ni, dessa forma, o C filamentos formado separa o Ni⁰ do suporte. A formação do C entre a interface suporte/fase ativa pode progredir até o ponto que o catalisador é desativado pela perda da fase ativa, que ocorre com o rompimento do filamento de C, como ilustrado na Figura 16. (TRIMM, 1999)

Figura 16: Ilustração da formação de C e consequente desativação catalítica num catalisador de Ni.



Observa-se na Tabela 5 que o catalisador Ni-SC levou à maior formação de carbono durante sua aplicação no processo de RVG. E o carbono depositado sobre a superfície catalítica é formado principalmente pelas reações 7, 8, 9 e 10. (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013).

Tabela 5: Formação de carbono para os catalisadores preparados.

Catalisador	Formação de C
	mmol
Ni/SiO ₂	3,2
Ni-ET	0,6
Ni-AC	0,9
Ni-SC	1,1
Ni-AG	0,4

Comparando o catalisador Ni/SiO₂ (10% de Ni em SiO₂ pura) com os demais, suportados em MgO-SiO₂, observa-se que a formação de carbono é bastante desfavorecida quando se usa MgO como promotor no suporte. Isso se deve à propriedade do MgO de aumentar a gaseificação do carbono formado, favorecendo a interação do oxigênio com os compostos carbonáceos adsorvidos sobre a superfície catalítica, acelerando a oxidação do carbono à espécies gasosas (TRIMM, 1999) (Reações reversas 7, 8, 9 e 10).

Comparando a Figura 17 com as Figuras 18 e 19 é possível visualizar nitidamente a formação do C filamentosos sobre a superfície catalítica do

catalisador preparado pela mistura física (catalisador que apresentou a maior deposição de C) após sua aplicação no processo de RVG, provando que há acúmulo de C ao longo da reação que pode levar à desativação do catalisador.

Figura 17: Imagem obtida por MEV do catalisador Ni-SC antes da reação, ampliação de 25000x.

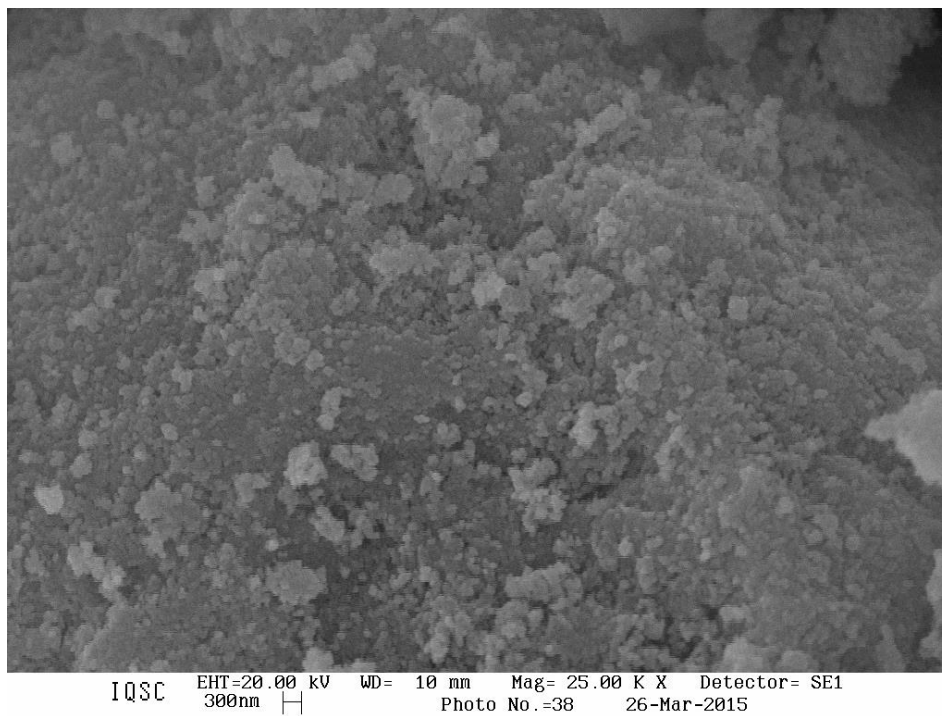


Figura 18: Imagem obtida por MEV do catalisador Ni-SC pós-reação, ampliação de 25000x.

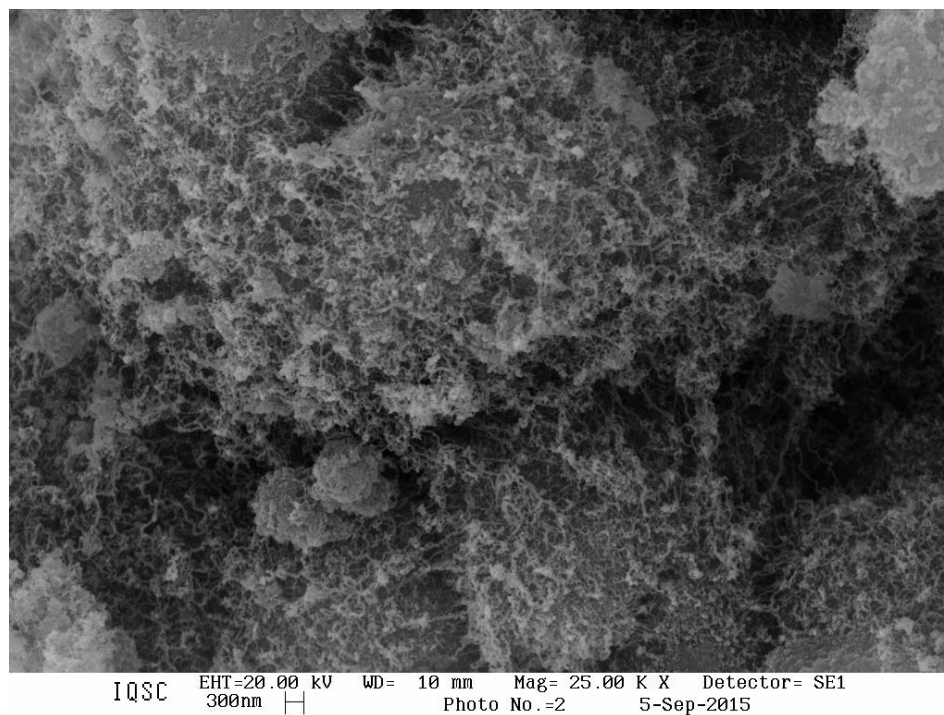
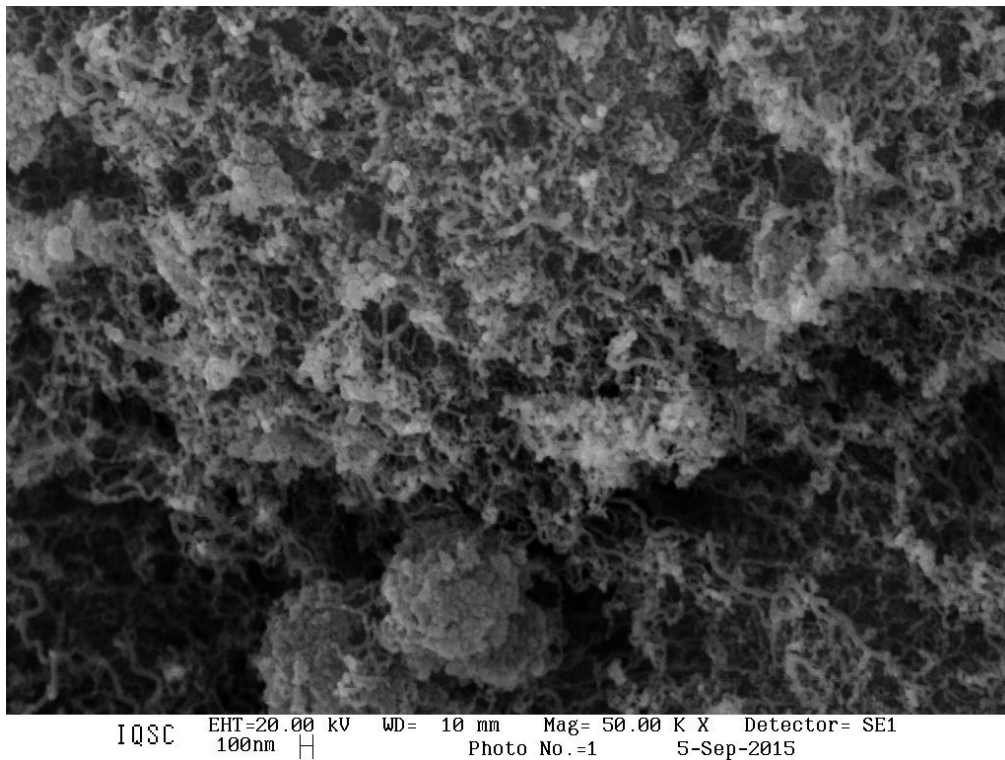


Figura 19: Imagem obtida por MEV do catalisador Ni-SC pós-reação, ampliação de 50000x.



Em contrapartida, pode-se observar a formação do carbono sobre o catalisador Ni-AG, comparando a figura 20 com as figuras 21 e 22. Novamente, é nítida a formação de carbono sobre a superfície catalítica, entretanto, percebe-se a menor densidade de carbono formado sobre esse catalisador, que foi o que apresentou menor formação de carbono.

Figura 20: Imagem obtida por MEV do catalisador Ni-AG antes da reação, ampliação de 25000x.

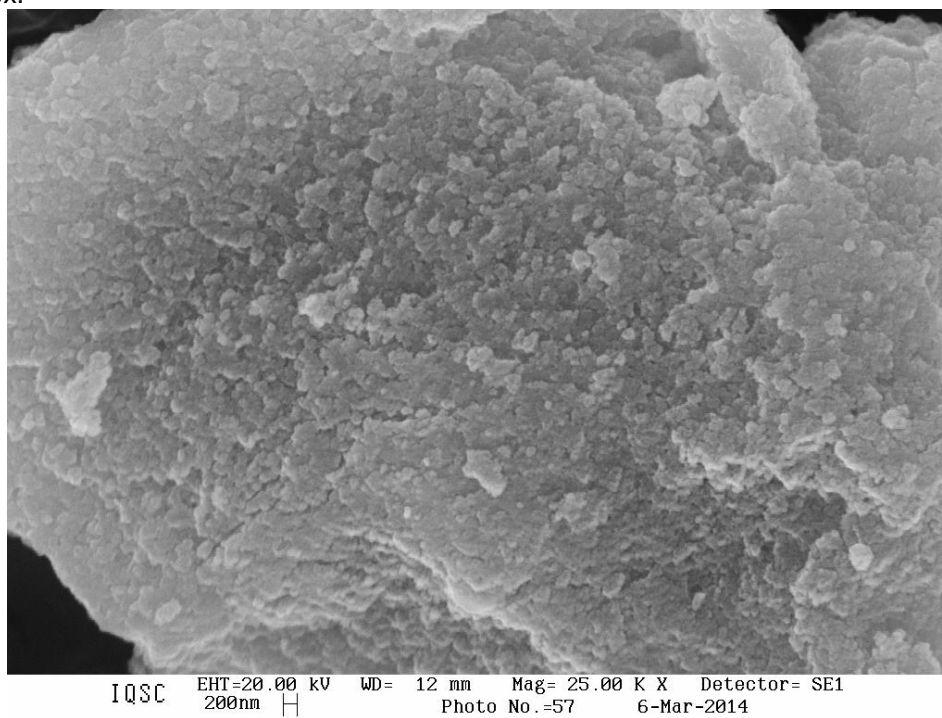


Figura 21: Imagem obtida por MEV do catalisador Ni-AG pós-reação, ampliação de 25000x.

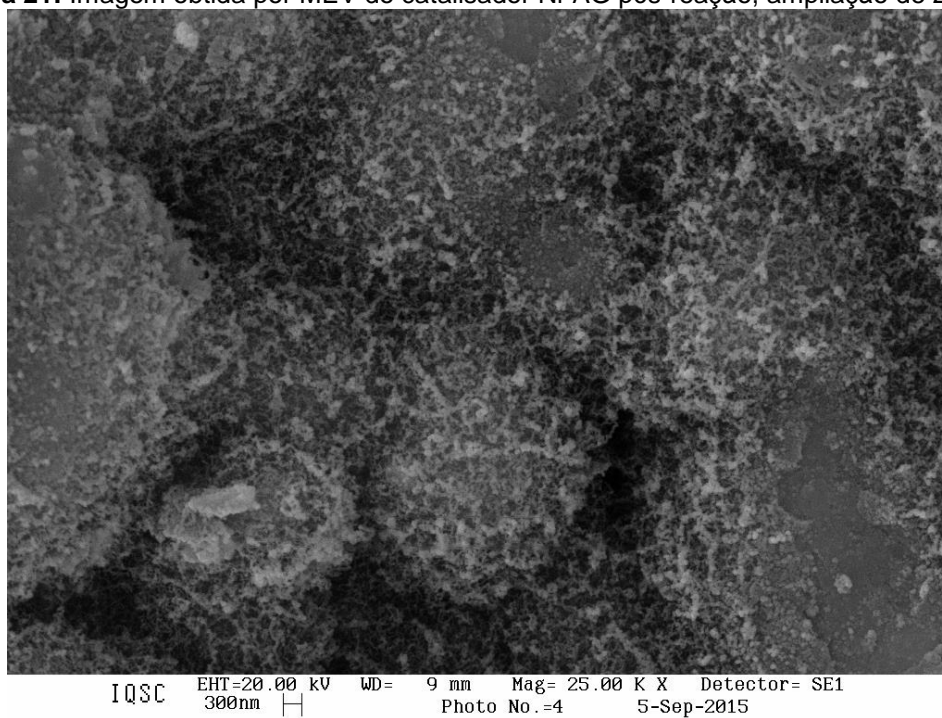
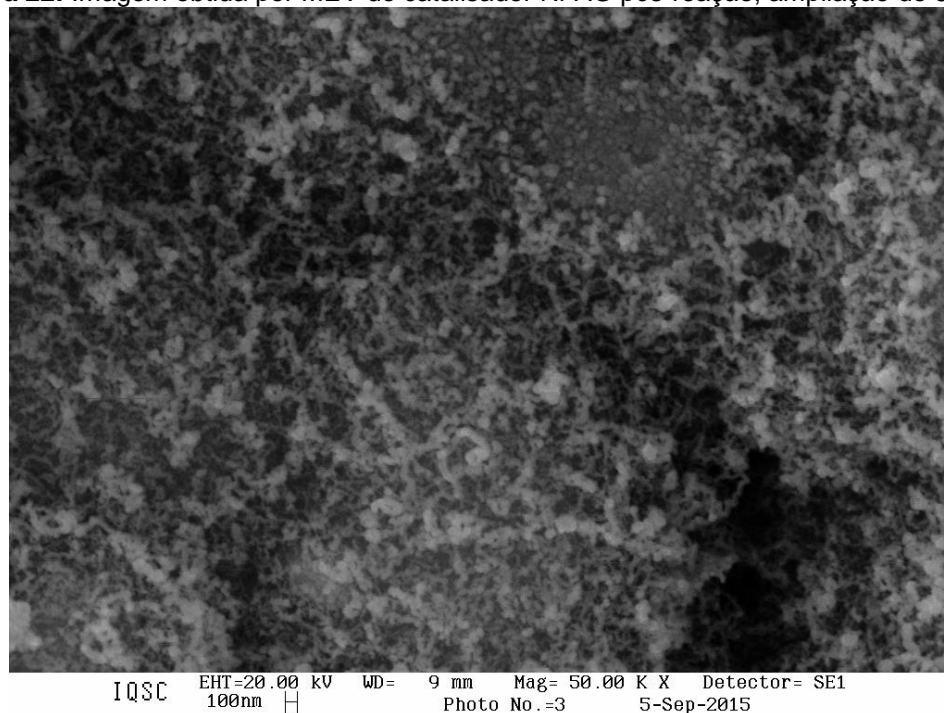


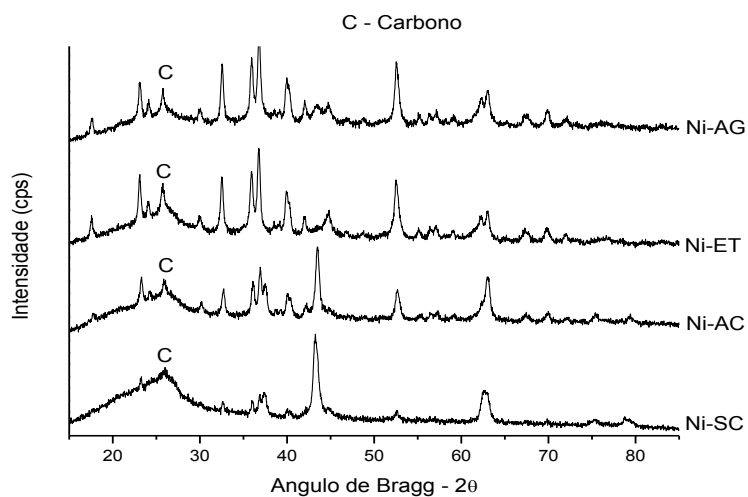
Figura 22: Imagem obtida por MEV do catalisador Ni-AG pós-reação, ampliação de 50000x.



5.7 Difração de raios X pós reação

A análise de DRX após reação tem como objetivo identificar as possíveis espécies formadas e/ou reduzidas após a aplicação dos catalisadores na RVG. Os difratogramas obtidos para os catalisadores pós-reação são exibidos na Figura 23. Os demais picos dos difratogramas referem-se à compostos já identificados na análise de DRX dos catalisadores antes da reação.

Figura 23: Difratogramas dos catalisadores pós-reação.



Nos difratogramas pós-reação de todos os catalisadores, foi possível identificar picos referentes ao carbono grafite (C – PDF – 26-1077) em $2\theta \sim 26^\circ$, que foi formado ao longo da reação. O catalisador Ni-SC apresentou o pico mais alargado referente ao carbono.

6 Conclusão

Pela técnica de EDX comprovou-se a eficácia na preparação dos materiais quanto às suas composições mássicas, tendo em vista a grande similaridade entre os valores reais e nominais. Quanto às áreas específicas calculadas pelo método BET, obteve-se o maior valor para o catalisador Ni-ET.

Pelas técnicas de caracterização de DRX e RTP, observou-se a presença dos mesmos compostos para todos os suportes. A ausência de picos referentes ao NiO para os catalisadores sugere grande interação do Ni com o suporte, sendo que para todos os catalisadores observou-se a formação da espécie de silicato de Mg-Ni hidratado (MNSH). Para os catalisadores Ni-ET, Ni-AC e Ni-SC observou-se maior interação entre o Ni e o suporte, fato evidenciado pela formação da solução sólida de MgNiO_2 , cuja presença foi confirmada pelos cálculos de parâmetro de rede para esse composto. A maior cristalinidade observada para o MgO formado sobre o catalisador Ni-SC sugere que o método de mistura física resulta na formação de espécies de Mg com maior mobilidade.

Pela análise de RTP, observaram-se perfis de redução similares entre os catalisadores Ni-AG e Ni-ET e entre os catalisadores Ni-AC e Ni-SC. A espécie de Ni(II) *bound state* resultou em picos de maior intensidade para os catalisadores Ni-ET e Ni-AG, que pode-se associar à espécie MNSH com a espécie de Ni(II) *bound state*. O catalisador Ni-AG apresentou também o maior grau de redução, entretanto, o catalisador Ni-ET apresentou o maior valor de área metálica e a maior dispersão metálica. Para os catalisadores Ni-AC e Ni-SC seria interessante o emprego de maiores temperaturas durante a ativação dos catalisadores, conferindo aos mesmos um maior grau de redução antes da reação.

Observou-se ainda a relação entre a polaridade dos solventes utilizados na impregnação úmida e as características finais dos catalisadores. Os dados mostram que com o aumento da polaridade do solvente de impregnação obtêm-se menores valores de grau de redução e também da área metálica, sugerindo que solventes menos polares levam à melhores resultados dessas variáveis.

Pela análise de DRX, para todos os catalisadores pós-reação observaram-se picos referentes ao carbono grafite formado. O catalisador Ni-SC apresentou a

maior atividade para a formação de carbono, além dos picos mais alargados, indicando que o carbono formado sobre esse catalisador tinha caráter mais amorfo do que sobre os demais catalisadores.

De maneira geral, todos os catalisadores mostraram-se ativos e estáveis frente à reação de reforma à vapor do glicerol. E o excesso de água empregado nas reações levou à maiores rendimentos na produção de H_2 em todos os casos.

O catalisador preparado com etanol (Ni-ET) resultou no maior rendimento em H_2 , sendo que o rendimento médio obtido de 6,9 (mol H_2 /mol de glicerol alimentado) para esse catalisador é muito próximo do rendimento teórico de 7, esse catalisador apresentou ainda a maior conversão para produtos gasosos (72%). O catalisador Ni-AG apresentou o menor rendimento de H_2 e a menor conversão para produtos gasosos (57%), entretanto, esse catalisador apresentou a menor formação de carbono.

Referências Bibliográficas

- ABDULAH, G.A. et al. Microwavesynthesis, optical properties and surface área studies of NiO nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p.56-61, 2014.
- ABREU, A. J. **Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 355–364, 15 dez. 2007.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, v. 33, n. 5, p. 1097–1100, maio 2008.
- ADHIKARI, S. et al. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. **Energy Fuels**, v. 22, p. 1220-1226, 2008.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **BIOCOMBUSTÍVEIS no Brasil**. Disponível para download em <https://anp.gov.br>. Acessado em 14 de outubro de 2015.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.
- ANTONIOU, A. A. Phase Transformations of Water in Porous Glass. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 2754-2763, 1964.
- BESPALKO, N.; ROGER, A.C.; BUSSI, J. Estudio de la actividad catalítica para catalizadores MeLaZr (Me: Ni, Co) en la producción de hidrógeno por reformado de etanol. Comparación Ni/Co y presencia de Rh. Efecto de la adición de CO₂. **XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile**. Anais em CD-ROM, 2010.
- BOBADILLA, L. F. et al. Influence of the acid e base properties over NiSn/MgO e Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 5704–5712, 2014.
- BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 142, n. 1, p. 73–96, ago. 1996.
- BRASIL. LEI nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Disponível em <http://www.planalto.gov.br>. Acessado em 9 de outubro de 2015.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CALLES, J. A. et al. Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability. **Catalysis Today**, v. 227, p. 198–206, 2014.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. J. **2º CURSO IBEROAMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES**. São Carlos, SP, Brasil, 2001.

CARRERO, A.; CALLES, J. A.; VIZCAÍNO, A. J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, n. 1, p. 82–94, jul. 2007.

CATALUÑA, R. et al. Caracterização de catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃ por redução a temperatura programada e atividade para oxidação de CO. **Química Nova**, v. 24, p. 55-59, 2001.

CHANG, H. N. et al. Biomass-derived volatile fatty acid platform for fuels and chemicals. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 1–10, 2010.

CHANG, M. J. et al. Steam reforming of volatile fatty acids (VFAs) over supported Pt/Al₂O₃ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7505–7515, 2011.

CHEN, H. et al. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 333–339, 2010.

CHEN, H. et al. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 779–88, 2011.

CHI, Z. et al. A laboratory study of producing docosahexaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 11, p. 1537–1545, 2007.

CHICA, A.; SAYAS, S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. **Catalysis Today**, v. 146, p. 37-43, 2009.

COMAS, J. et al. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, n. 1-2, p. 61–68, mar. 2004.

COMAS, J. et al. Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a

Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 11–15, maio 2006.

CUI, Y. et al. The CO₂ reforming of CH₄ over Ni/La₂O₃/α-Al₂O₃ catalysts: The effect of La₂O₃ contents on the kinetic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 60–69, jan. 2007.

DIEUZEIDE, M.L.; AMADEO, N. Thermodynamic analysis of Glycerol steam reforming. **Chemical Engineering and Technology**, v. 33, p. 89-96, 2010.

DIEUZEIDE, M. L.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Glycerol steam reforming over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content. **Catalysis Today**, v. 213, p. 50–57, set. 2013.

DIEUZEIDE, M. L.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Glycerol steam reforming over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content. **Catalysis Today**, v. 213, p. 50–57, set. 2013.

ECHEGOYEN, Y. et al. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts: Effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, n. 2, p. 229–237, 2007.

FARRAUTO, R. et al. New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating hydrogen for the PEM fuel cell. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 1-27, 2003.

FEI, Q. et al. The effect of volatile fatty acids as a sole carbon source on lipid accumulation by *Cryptococcus albidus* for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2695–2701, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **4. Caracterização Físico-Química dos Catalisadores**, p. 77-128, 1987.

GALVITA, V. V et al. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 220, p. 123–127, 2001.

GAO, J. et al. Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 278–284, fev. 2008.

GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, p. 389-399, 2002.

Global Chemical Network. Disponível em <http://www.chemnet.com/IndiaSuppliers/29560>. Acesso em 20 de novembro de 2014.

GOBBO, L. D. A. **Aplicação Da Difração De Raios-X E Método De Rietveld No Estudo De Cimento Portland**. Dissertação (Doutorado em recursos minerais e hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. 5. The scanning electron microscope. **Electron Microscopy and Analysis**, p. 122–169, 2001.

HO, S. W.; HOUALLA, M.; HERCULES, D. M. Effect of particle size on carbon monoxide hydrogenation activity of silica supported cobalt catalysts. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 16, p. 6396–6399, 1990.

JIN, F.; AL-TABBAA, A. Cement & Concrete Composites Strength and hydration products of reactive MgO – silica pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 52, p. 27–33, 2014.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 128–133, 2006.

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

KITAYAMA, Y.; SATOH, M.; KODAMA, T. Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion of ethanol into buta-1,3-diene. **Catalysis Letters**, v. 36, n. 1-2, p. 95–97, 1996.

LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, 2012.

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

LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1-2, p. 156–165, jun. 2011.

LUCREDIO, A. F. et al. Co catalysts supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃ applied to ethanol steam reforming: Effect of the solvent used in the catalyst preparation method. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1424–1430, 2011.

MAIA, T.A. **Desenvolvimento de Catalisadores de Cobalto Suportados em Matrizes de Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ para a Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor e Oxidativa do Etanol**. 2007, 175p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidades de São

Paulo, São Carlos, 2007.

MAIA, T.; NAVARRO, R. M.; ASSAF, E. M. Performance of bimetallic M-Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts (M:Pt or Au) in the steam reforming of ethanol for hydrogen production. **11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI**, Lyon, France, September 1st-6th, 2013.

MARIÑO, F. et al. Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 238, n. 1, p. 41–54, 2003.

MARTINI, G.; BURMALACCHI, L. Mobility of water molecules adsorbed into Y zeolites as studied by the electron spin resonance of the Cu(H₂O)₂₊₆ complex. **Chemical Physics Letters**, v. 41, n. 1, p. 129–132, jul. 1976..

NEWBURY, D. et al. 10. Special Topics in Electron Beam X-Ray Microanalysis. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, p. 453-536, 2003.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 128–133, 2006.

OCHOA, J.; GALLEGO, J.; MORENO, J.; MONDRAGÓN, F. Reformado de glicerol com vapor de água usando catalizadores del tipo Ni/M-Al₂O₃ (M: La, Ce y Pr). **XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Chile**. Anais em CD-ROM, 2010.

PANT, K.K.; JAIN, R.; JAIN, S. Renewable hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni/CeO₂ catalyst prepared by precipitation deposition method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 1859-1866, 2011.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

Relatório Final do Balanço Energético Nacional – BEN 2015. Disponível para download em <https://ben.epe.gov.br/>. Acessado em 22 de setembro de 2015.

RICO-PÉREZ, V. et al. Preparation, characterisation and N₂O decomposition activity of honeycomb monolith-supported Rh/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 18–25, 2011.

ROGGENBUCK, J.; WAITZ, T.; TIEMANN, M. Synthesis of mesoporous metal oxides by structure replication: Strategies of impregnating porous matrices with metal salts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 575–582, ago. 2008.

ROSTRUP-NIELSEN, J. Concepts in Syngas Manufacture. **Imperial College Press**, London, 2011.

- SAD, M. E. et al. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 18, p. 6097–6106, 2015.
- SAHEBDELFI, S. et al. Kinetic study of propane dehydrogenation and side reactions over Pt–Sn/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 8, p. 1090–1097, ago. 2012.
- SÁNCHEZ, E.A.; D'ANGELO, M.A.; COMELLI, R.A. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5902-5907, 2010.
- SCOTT, K.; TAAMA, W. M.; ARGYROPOULOS, P. Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system. **Journal of Power Sources**, v. 79, p. 43-59, 1999.
- SHAO, S. et al. Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 1–7, set. 2014.
- SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Thermodynamic analysis of Glycerol Steam Reforming for hydrogen production with in situ hydrogen and carbon dioxide separation. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 423–430, jan. 2015a.
- SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1187–1213, 2015b.
- THYSSEN, V. V.; ASSAF, E. M. Ni/La₂O₃-SiO₂ catalysts applied in glycerol steam reforming reaction: effect of the preparation method and reaction temperature. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 25, n. 12, p. 2455–2465, 2014.
- THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Ni supported on La₂O₃-SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming. **Fuel**, v. 105, p. 358–363, 2013.
- THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Cu and Ni Catalysts supported on Al₂O₃ and SiO₂ assessed in glycerol steam reforming reaction. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 26, n. 1, p. 22–31, 2015.
- THYSSEN, V. V. **Catalisadores de Ni suportado em La₂O₃ e SiO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol**. 2012. 121p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- TRANE, R. et al. Catalytic steam reforming of bio-oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6447–6472, 2012.
- TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, p. 233–238, ago. 1997.

TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3–10, 1999.

VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.D. Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review. **Chemical Engineering and Technology**, v. 32, p. 1463–1469, 2009.

VAN STEEN, E. et al. TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO₂ Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 229, n. 162, p. 220–229, 1996.

VELU, S. et al. Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production. **Catalysis Letters**, v. 82, n. 1-2, p. 145–152, 2002.

VIZCAÍNO, A. J. et al. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3489–3492, 2008.

VIZCAÍNO, A. J.; LINDO, M.; CARRERO, A.; CALLES, J.A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1985 - 1992, 2012.

VOS, B.; POELS, E.; BLIEK, A. Impact of Calcination Conditions on the Structure of Alumina-Supported Nickel Particles. **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 77–88, 2001.

WACHS, I. E.; FITZPATRICK, L. E. **Characterization of catalytic materials**. Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1992. 202 p.

WANG, X. et al. Thermodynamic Analysis of Glycerin Steam Reforming. **Energy**, v. 22, p. 4285–4291, 2008.

WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981–1007, 2011.

WEN, G. et al. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6657-6666, 2008.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, p. 470-476, 2002.

XU, B. Catalytic Pt-on-Au (Ag) Nanostructures for High-performance Catalysts in Electrochemical Energy Conversions. **11th European Congress on Catalysis - EuropaCat-XI, Lyon, France, 2013**.

ZANGANEH, R. et al. Preparation of Ni_{0.1}Mg_{0.9}O nanocrystalline powder and its catalytic performance in methane reforming with carbon dioxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 234–239, 2013.

ZHANG, T.; CHEESEMAN, C. R.; VANDEPERRE, L. J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 4, p. 439–442, 2011.

ZHANG, Y. et al. Effects of impregnation solvent on Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: A highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalt particles. **Applied Catalysis A: General**, v. 321, n. 1, p. 79–85, 2007.