

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

CATALISADORES DE Ni SUPORTADOS EM Y_2O_3 - SiO_2 APLICADOS NA REAÇÃO
DE REFORMA A VAPOR DE GLICEROL: ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE Y_2O_3
NO SUPORTE

ALINE PEREIRA ROQUE

SÃO CARLOS - SP

2016

ALINE PEREIRA ROQUE

CATALISADORES DE NI SUPORTADOS EM Y_2O_3 - SiO_2 APLICADOS NA REAÇÃO
DE REFORMA A VAPOR DE GLICEROL: ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE Y_2O_3
NO SUPORTE

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

Orientação: Prof.^a Dr.^a Elisabete Moreira Assaf

SÃO CARLOS – SP

2016

Dedicatória

“Dedico este trabalho aos meus pais, Carlos e Inês, minha irmã, Camila, e ao meu noivo, Guilherme, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando em todas as decisões e acreditando sempre na minha vitória.”

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente gostaria de agradecer aos meus queridos pais, Carlos e Inês, e minha irmã, Camila, pela base e suporte que me deram durante toda a minha vida, sempre me incentivando a dar o melhor de mim, ir atrás dos meus sonhos e sempre acompanhando minhas lutas;
- ✓ Ao meu noivo Guilherme, que mesmo estando distante, me dá forças, incentivo e tem muitaaa paciência;
- ✓ Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pela infraestrutura oferecida para a realização do trabalho;
- ✓ A professora Elisabete Moreira Assaf pela orientação, apoio e oportunidade de aprendizado no Laboratório de Catálise Heterogênea;
- ✓ A Vivian Vazquez Thyssen pelo seu apoio, ajuda e paciência;
- ✓ Ao pessoal do laboratório: Ana Maria, Débora, Fernando, Francielle, Gabriela, Kariny, Luciano e, novamente, Vivian;
- ✓ Aos meus queridos amigos do “Pelotão”: Gizele, Regiane, Javier, Andrea, Guilherme, Raphael, Adilson, Regina, Denyze e Flávio, que sempre estiveram me dando força e dispostos a me ajudar;
- ✓ A Gizele Martins e Regiane Kindler pela amizade e companheirismo na etapa final da minha graduação.

RESUMO

O uso de matéria prima renovável para produção de energia limpa vem sendo explorado como fonte alternativa para o suprimento da demanda energética mundial. A produção de biodiesel gera um volume considerável de glicerol como subproduto, sendo seu aproveitamento em diversas áreas, dentre elas a produção de H_2 por meio de processos catalíticos, como por exemplo, pela reforma a vapor de glicerol (RVG). No presente trabalho, catalisadores de Ni suportados em SiO_2 , Y_2O_3 e SiO_2 - Y_2O_3 (com proporções mássicas de 10%, 30% e 50% de Y_2O_3 em SiO_2) foram avaliados na reação de reforma a vapor de glicerol, com o intuito de verificar o efeito da carga de ítria no suporte sobre o desempenho catalítico. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação aquosa utilizando teor mássico de 10% de Ni(II) e caracterizados pelas técnicas de energia dispersiva de raios X (EDX), fisissorção de nitrogênio (método B.E.T), difração de raios X (DRX) pelo método do pó e redução à temperatura programada com H_2 (RTP- H_2). Os catalisadores foram testados na reação de reforma a vapor de glicerol por um período de 5h em um reator de leito fixo tubular de quartzo a 600°C em pressão atmosférica com vazão de entrada de 2,5mL/h, e razão molar da solução água/glicerol de 12:1, utilizando N_2 como gás de arraste. Investigou-se a atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores na reforma a vapor de glicerol, buscando correlacioná-las com as propriedades físico-químicas dos catalisadores, exploradas nas análises de caracterização. Após as reações, os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica para avaliação do carbono formado. O catalisador Ni/ SiO_2 apresentou 100% de conversão de glicerol e alto rendimento em H_2 , porém, teve grande deposição de carbono durante a reação. O catalisador com teor mássico de 30% Y_2O_3 em SiO_2 , mostrou o conjunto de resultados mais satisfatórios com 100% de conversão de glicerol, alta seletividade em H_2 e menor produção de carbono (90% menos carbono que o obtido pelo catalisador Ni/ SiO_2). Tal catalisador foi, então, testado por um período de 12h para que sua estabilidade fosse avaliada, mantendo-se estável durante este intervalo.

Lista de Figuras

Figura 1 - Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel.....	12
Figura 2 - Evolução anual da produção de biodiesel, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.....	13
Figura 3 - Principais setores que utilizam glicerol como matéria-prima em processos de fabricação de produtos.....	14
Figura 4 - Esquematização de funcionamento de uma célula a combustível.....	15
Figura 5 - Representação esquemática do perfil de uma reação com percurso catalítico e não catalítico.....	16
Figura 6 - Rendimentos em H_2 obtidos em diferentes sistemas catalíticos em função da temperatura de reação.....	24
Figura 7 - Esquematização de raios incidentes em um cristal com ocorrência de fenômenos de espalhamento e interferência.....	29
Figura 8 - Padrão de Ag_2O utilizado no tratamento de dados das análises de RTP.....	33
Figura 9 - Linha de reação utilizada para os testes catalíticos.....	34
Figura 10 - Difratomogramas dos suportes.....	38
Figura 11 - Difratomogramas dos catalisadores.....	39
Figura 12 - Difrátograma do suporte Y e catalisador NY.....	40
Figura 13 - Perfis de RTP dos suportes com diferentes teores mássicos de Y_2O_3	42
Figura 14 - Perfis de RTP dos catalisadores com diferentes teores mássicos de Y_2O_3	43
Figura 15 - Rendimento em produtos gasosos obtidos para os catalisadores submetidos RVG.....	47
Figura 16 - Distribuição dos produtos gasosos obtidos ao longo do ensaio catalítico do catalisador N30YS por 12h a 600°C.....	49

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química dos suportes mistos e catalisadores.....	37
Tabela 2 – Área específica dos suportes e dos catalisadores	41
Tabela 3 – Consumo de H_2 nas análises de RTP dos suportes e catalisadores.....	44
Tabela 4 – Tabela 4. Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos e carbono formado ao longo de 5h de reação.....	45
Tabela 5 – Tabela 4. Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos e carbono formado ao longo de 12h de reação.....	49

Lista de Reações Apresentadas

Reação 1 – $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{3(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons 3\text{CO}_{2(\text{g})} + 7\text{H}_{2(\text{g})}$	18
Reação 2 – $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{3(\text{g})} \rightleftharpoons 3\text{CO} + 4\text{H}_{2(\text{g})}$	19
Reação 3 – $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$	19
Reação 4 – $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{3(\text{g})} + 5\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 3\text{CH}_{4(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	19
Reação 5 – $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{CH}_4 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	19
Reação 6 – $\text{CO}_{(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	19
Reação 7 – $\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	19
Reação 8 – $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{CH}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})}$	19
Reação 9 – $\text{CH}_{4(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$	19
Reação 10 – $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	19
Reação 11 – $2\text{CO}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$	19
Reação 12 – $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^0 + \text{H}_2\text{O}$	32

Sumário

Agradecimentos

Resumo

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Reações

1 Introdução.....	11
2 Revisão Bibliográfica.....	16
2.1 Catálise Heterogênea.....	16
2.2 Reforma a vapor de glicerol (RVG)	18
2.3 Aspectos termodinâmicos da RVG.....	20
2.4 Catalisadores a base de Ni e formação de carbono.....	21
2.5 Catalisadores suportados em SiO ₂	22
2.6 Catalisadores promovidos em Y ₂ O ₃	22
3 Objetivos.....	25
4 Procedimento Experimental.....	26
4.1 Preparação dos suportes e catalisadores.....	26
4.2 Caracterização dos materiais.....	26
4.2.1 Energia dispersiva de raios x (EDX)	27
4.2.2 Difração de raios x (DRX)	28
4.2.3 Fisissorção de nitrogênio (B.E.T.).....	30
4.2.4 Redução à temperatura programada com H ₂ (RTP-H ₂).	31
4.3 Ensaios Catalíticos.....	34
4.4 Caracterização dos catalisadores pós-reação.....	36
4.4.1 Análise termogravimétrica (ATG)	36
5 Resultados e Discussão.....	37
5.1 Caracterização dos materiais.....	37
5.1.1 Energia dispersiva de raios x (EDX)	37
5.1.2 Difração de raios x (DRX).....	38
5.1.3 Fisissorção de nitrogênio (B.E.T.)	41
5.1.4 Redução à temperatura programada com H ₂ (RTP- H ₂).....	42
5.2 Ensaios catalíticos.....	45
6 Conclusão.....	51
7 Referências Bibliográficas.....	52

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas intensificou-se a preocupação a respeito das consequências da emissão de gases poluentes na atmosfera, principalmente óxidos de enxofre, carbono e nitrogênio, que são liberados durante a queima de combustíveis fósseis. Esses gases, quando presentes na atmosfera, causam o chamado efeito estufa (cujo maior responsável é o CO₂) e a chuva ácida (causada pelos óxidos de enxofre e nitrogênio), que ocasiona o aumento da acidez das águas superficiais do oceano. (RHEIN et al., 2013).

Ainda, fatores como a diminuição das reservas de combustíveis fósseis, reservas com localização geográfica limitada e instabilidades políticas e econômicas em seus países produtores, têm nos levado a buscar soluções diversificadas baseadas em fontes renováveis de energia visando a geração de combustíveis que não produzam poluentes atmosféricos ou que a mesma seja minimizada, bem como a diminuição da dependência econômica de fontes de energia a partir de combustíveis fósseis (IRIONDO et al., 2011; MAIA, 2012).

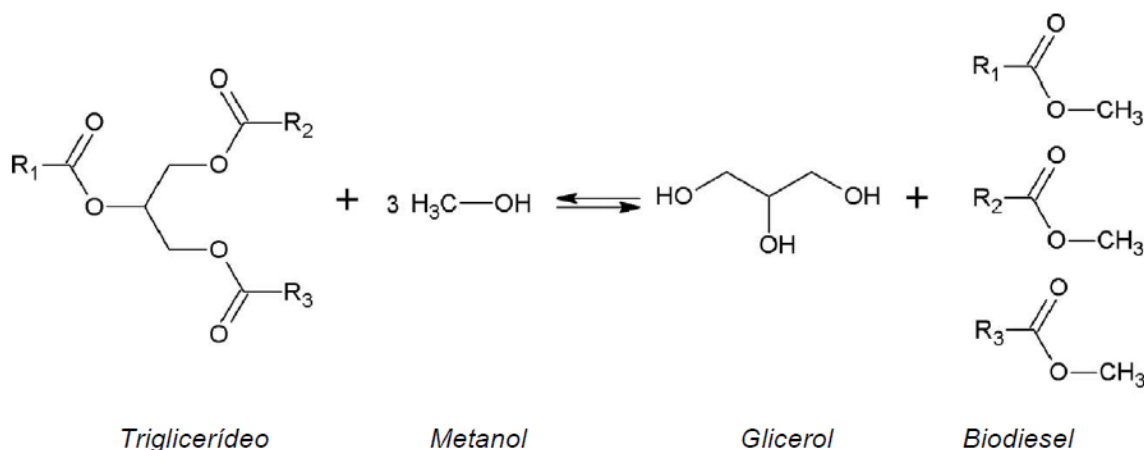
O uso de biomassa vegetal para produção de biodiesel e álcool se destaca dentre as possibilidades para obtenção de energia. Estes compostos podem ser usados diretamente em motores à combustão e também podem ser utilizados como fontes de hidrogênio (H₂) para aplicação em células a combustível – uma das formas de conversão de energia química em energia elétrica para produzir a chamada energia “limpa” (HIRAI et al., 2005). Essas fontes alternativas de energia são mais vantajosas em relação às tradicionais por trazerem baixo risco ao meio ambiente promovendo uma neutralização na emissão do principal gás do efeito estufa, o CO₂ (SOBRINO; MONROY; PÉREZ, 2011).

Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são provindos de fontes renováveis enquanto que no resto do mundo, apenas 14% da energia provem de fontes renováveis . O Brasil apresenta-se como pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, alcançando uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo. (Acesso à informação Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <https://anp.gov.br>. Acessado em 05 de maio de 2016).

Os dois principais biocombustíveis utilizados no Brasil são o etanol, produzido a partir da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais e utilizado em motores a diesel em qualquer concentração de mistura com o diesel mineral. (Acesso à informação Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <https://anp.gov.br>. Acessado em 06 de maio de 2016).

Uma das principais formas de obtenção do biodiesel no Brasil é a partir da reação de transesterificação, Figura 1. A cada 90m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10m³ de glicerol bruto como subproduto. Este valor pode variar de acordo com as condições de reação empregadas, bem como a espécie de planta a partir da qual o óleo é extraído. Desse modo, o grande excedente de glicerol, originário da reação de transesterificação, tem se tornado um problema para a produção do biodiesel, devido a altos custos relacionado à estocagem e manuseio do glicerol. Diante deste cenário, torna-se necessária a busca por novas aplicações para o seu aproveitamento com obtenção de produtos químicos de valor agregado (TAN; AZIZ; AROUA, 2013; IRIONDO et al., 2011).

Figura 1. Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel

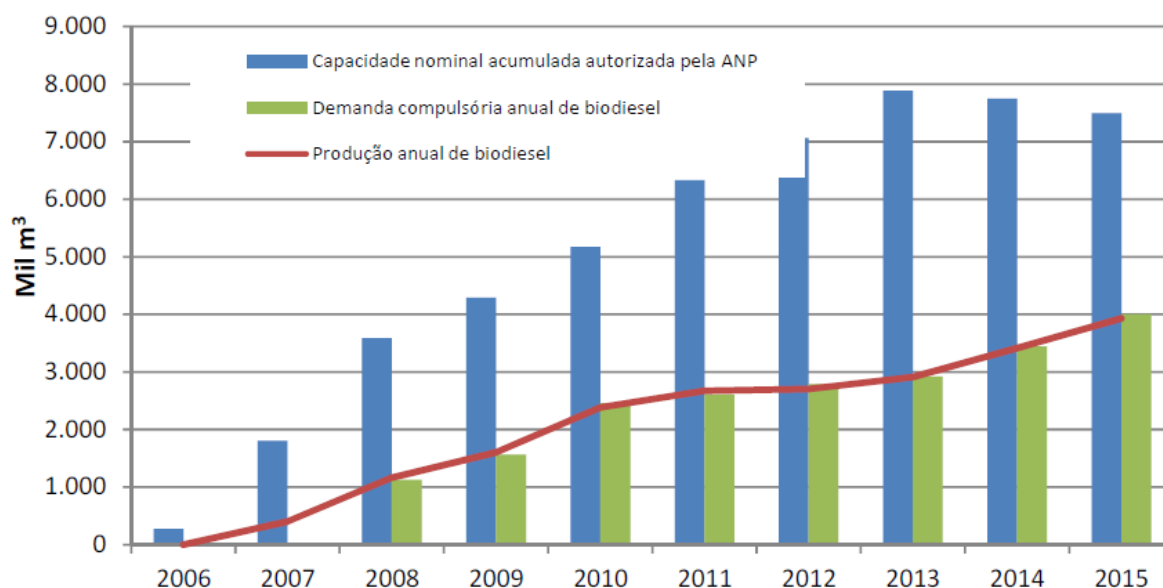


FONTE: SILVA, J. M; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1187-1213, 2015b.

Em 2004 a implementação do programa ProBiodiesel, que visa a gradual substituição do diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel, aumentou a quantidade de glicerol excedente no mercado. Em 2008, todo o diesel vendido teve

em sua composição 3% de biodiesel, passando para 4% em 2009, 5% em 2010, totalizando 325mil toneladas de glicerol produzido neste ano, estando em 7% atualmente. Com o gradual aumento da produção do biodiesel, como mostrado na Figura 2, também houve um aumento no excedente de glicerol (QUISPE; CORONADO; CARVALHO Jr., 2013).

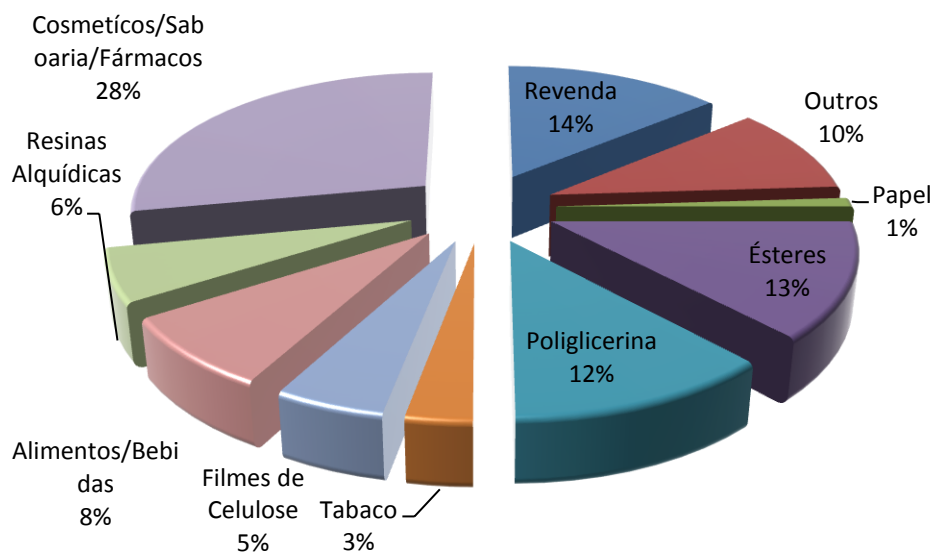
Figura 2. Evolução anual da produção de biodiesel, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país



FONTE: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal do biodiesel abril 2016**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 06 mai. 2016

O glicerol é utilizado como matéria-prima para produção de uma grande variedade de produtos químicos (a maior parte associada à cosméticos e fármacos), Figura 3, e combustíveis. Porém, com a crescente demanda de biodiesel no mercado energético têm-se paralelamente maiores excedentes de glicerol que não são totalmente utilizados. Portanto, faz-se necessária a busca por novas aplicações que sejam de baixo custo para utilização desta matéria-prima (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR., 2013).

Figura 3. Principais setores que utilizam glicerol como matéria-prima em processos de fabricação de produtos.



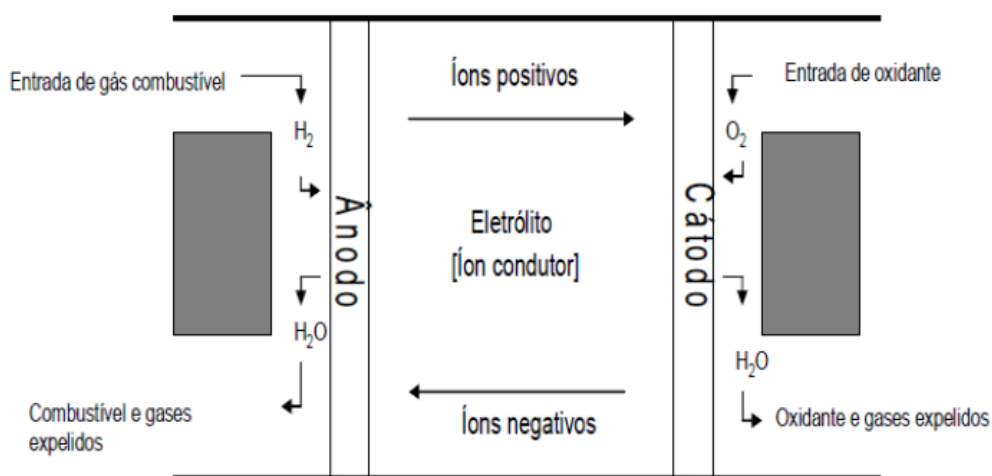
FONTE: Adaptado de MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v.32, n.3, p. 639-648, 2009.

Uma possibilidade de aplicação do crescente excedente de glicerol é utilizá-lo como fonte de H_2 a partir de reforma a vapor. A aplicação do glicerol no processo de produção de H_2 , com possível posterior aplicação em células a combustível, é uma promissora alternativa para utilização do subproduto gerado pela reação de transesterificação. Características como baixa volatilidade à temperatura ambiente e baixa toxicidade favorecem a utilização do glicerol como forte candidato a geração de H_2 para aplicação em células a combustível.

A vantagem da utilização do H_2 como fonte de energia é datado de 1800, sendo a primeira célula a combustível desenvolvida em meados de 1839, com intensificação no interesse por volta de 1970 e 1980 com a crise energética e com os avanços tecnológicos, respectivamente (NIAZ; MANZOOR; PANDITH, 2015).

Comparado a qualquer outro combustível, o H_2 apresenta a mais alta energia por unidade de massa, sendo o seu poder energético correspondente a 2,5 vezes maior se comparado à energia liberada por um hidrocarboneto (gasolina, gasóleo, metano, etc) em uma combustão, sendo sua capacidade energética de $34.500 \text{ kcal.kg}^{-1}$. Sendo assim, para satisfazer um consumo energético, a massa de H_2 necessária é aproximadamente um terço da massa necessária de um hidrocarboneto (SANTOS; SANTOS, 2005; ABREU, 2011).

Figura 4. Esquemática de funcionamento de uma célula a combustível



FONTE: ALDABO, R. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Artliber, 2004, 180p.

Uma célula a combustível é composta pelos compartimentos anódico e catódico, separados por um eletrólito. Em contato com o eletrólito, em cada compartimento, há catalisadores específicos para quebras de ligações químicas. O combustível, no caso o H_2 , é oxidado no ânodo enquanto que o oxigênio é reduzido no cátodo. A reação completa-se com a circulação dos elétrons no circuito externo, que realiza o trabalho elétrico. O único combustível que oferece densidades de corrente satisfatórias para tal aplicação é o H_2 (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). Este dispositivo destaca-se dentre as diferentes tecnologias para a geração de energia sustentável por produzir energia elétrica a partir de fontes renováveis com emissões de poluentes praticamente nulas. (FIERRO et al., 2005).

Embora as vantagens da aplicação de H_2 sejam vastas, ela também possui seus desafios. Dentre eles pode-se ressaltar o problema relacionado ao seu armazenamento e transporte, pois por se tratar de um gás de difícil liquefação, grandes tanques pressurizados são necessários para armazenar quantidades apreciáveis de combustível, tornando seu transporte perigoso, caro e com possíveis vazamentos (BOCKRIS, 2013).

A reação de reforma a vapor de glicerol é apresentada como uma alternativa energética viável e sustentável, uma vez que utilização do glicerol excedente da reação de transesterificação diminuirá os impactos ambientais.

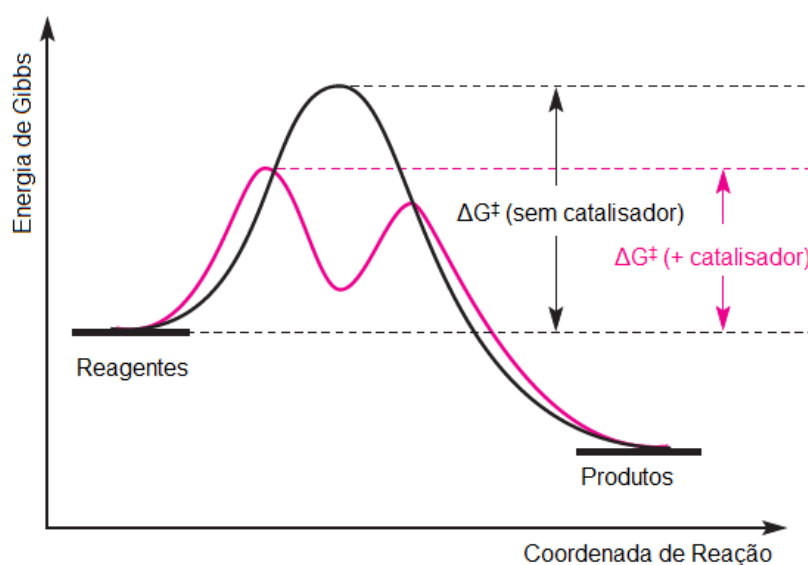
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 1 Catálise heterogênea

Segundo a IUPAC (iupac.org) *catálise* se define como sendo “o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo”.

O catalisador tem como característica aumentar a velocidade dos processos introduzindo caminhos novos com energias de ativação de Gibbs menores, $\Delta^\ddagger G$, não afetando a energia de Gibbs da reação global, $\Delta_r G^0$, por tratar-se de uma função de estado (SHRIVER et al., 2008). Ele atua nas etapas intermediárias da reação catalítica, oferecendo um caminho mais fácil e energeticamente favorável para que a reação ocorra. Na Figura 5, compara-se a reação catalítica com a reação na ausência de catalisador, uma vez que o estado inicial e o final são iguais nos dois processos. Na reação catalisada, o catalisador pode favorecer uma entre várias reações possíveis, propriedade essa designada de seletividade que depende do catalisador utilizado (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987).

Figura 5. Representação esquemática do perfil de uma reação com percurso catalítico e não catalítico.



FONTE: Adaptado: HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Homogeneous and heterogeneous catalysis. In: Inorganic Chemistry. England: Pearson Education Limited, 2005 p. 786-812.

No geral, partindo-se dos mesmos reagentes haverá diversas reações termodinamicamente possíveis, sendo que diferentes catalisadores podem favorecer a geração de produtos diferentes. Para cada caso, o catalisador favorece uma entre várias reações termodinamicamente possíveis, promovendo ou não o processo desejado. Um bom catalisador, para ser industrialmente aplicado, deve reunir três principais propriedades: atividade (aumento da velocidade da reação, por exemplo), seletividade (habilidade de formar um produto em particular) e estabilidade (estável a altas temperaturas, por exemplo) (DROGUETT, 1983; CAMPBELL, 1988).

A catálise heterogênea diferencia-se da catálise homogênea pela fase em que o catalisador e reagente se encontram. Quando os reagentes estão dispersos na mesma fase, diz-se que é uma catálise homogênea, enquanto que se os reagentes constituem uma fase separada do catalisador a catálise é heterogênea. Neste caso, a reação química ocorre na interface entre as fases sendo esta interface um importante fator para o processo (AVERY, 1982).

Na superfície do catalisador, a maioria das interações químicas entre uma molécula adsorvida e o adsorvente ocorre em uma pequena fração do sólido. Sendo assim, as reações químicas dependem fortemente das estruturas e arranjo espacial do sólido, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional a área da superfície (a velocidade depende da concentração dos reagentes em contato com a superfície) (CALLISTER, 2007).

A preparação e caracterização de novos catalisadores heterogêneos são de grande interesse para o desenvolvimento de novos processos para a indústria química. A maioria dos catalisadores industriais é constituído por um sólido de alta área superficial em que um componente ativo, o metal, é distribuído na forma de partículas nanométricas, sendo seu desempenho uma função direta de sua natureza química e/ou de sua estrutura (KIRUMAKKI et al., 2006). O catalisador heterogêneo pode conter aditivos dispersos em sua superfície de forma a assistir sua atuação catalítica por aumentar sua estabilidade. Tais aditivos, chamados de promotores catalíticos, auxiliam no desempenho da atividade catalítica (comparativamente à reação realizada sem ele) melhorando sua atividade, estabilidade ou seletividade para reação desejada (CIOLA, 1981).

2.2 Reforma a vapor de glicerol (RVG)

A reação de reforma a vapor de glicerol ainda é pouco estudada, se comparada a reações de reforma de etanol, metano e metanol, porém se apresenta como alternativa energética promissora visto que a utilização do glicerol como matéria-prima para produção de H_2 se mostra vantajosa uma vez que diminuiria a sua eliminação e os custos associados ao seu tratamento, valorizando, assim, o biodiesel (SILVA et al., 2016).

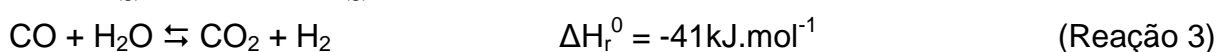
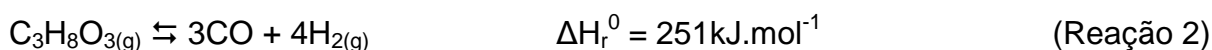
A reação do glicerol com vapor d'água gera H_2 e CO_2 , como principais produtos, Reação 1. O principal objetivo desse processo é a produção máxima de H_2 e CO_2 em relação à quantidade de glicerol alimentado.



A reação global de produção de H_2 a partir da reforma a vapor de glicerol produz até 7mols de H_2 para cada 1mol de glicerol consumido. Observa-se que a reação de reforma do glicerol é altamente endotérmica, portanto altas temperaturas de reação favorecem a sua conversão (ADHIKARI et al., 2007). A RVG se destaca, quando comparada a reações de reforma de outros compostos, por fornecer uma maior quantidade de H_2 gerado por mol de glicerol consumido.

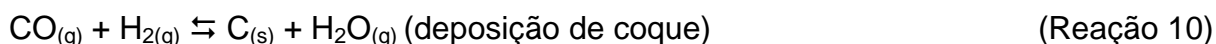
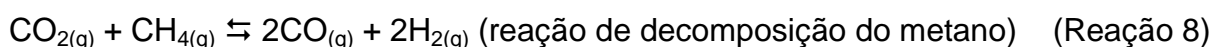
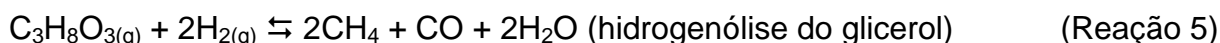
De acordo com as condições reacionais – temperatura, pressão, razão água/glicerol e tipo do catalisador - outros subprodutos podem ser produzidos durante a reação: monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), acetaldeído (CH_3CHO), eteno (C_2H_4), entre outros (FARRAUTO et al., 2003). Entretanto, o CO mesmo que presente em baixa concentração pode bloquear a superfície do eletrocatalisador presente na célula a combustível, fazendo com que haja a perda da atividade eletrocatalítica e a diminuição do desempenho e vida útil da célula (SCOTT et al., 1999).

A Reação 1 pode ser interpretada como a combinação da decomposição direta do glicerol, Reação 2, com a reação deslocamento gás-água (reação “shift”), Reação 3 (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015b):



Em princípio ocorre à decomposição do glicerol em 3mols de CO e 4mols de H₂ e, posteriormente, esses 3mols de CO gerado podem ser aproveitados para obtenção de mais 3mols de H₂. Desse modo, além dos 4mols gerados pela decomposição do glicerol, a reação “shift” é responsável pelos 7mols de H₂ finais possíveis de serem obtidos na reforma.

A decomposição do glicerol possui um complicado processo em série, sendo acompanhada por uma série de reações que ocorrem em paralelo, envolvendo diversas etapas de desidrogenação/hidrogenação, isomerização, polimerização de reações intermediárias, quebra de ligação C-C e C-O (KOUSI et al., 2016). Desse modo, as Reações 2 e 3 podem ser acompanhadas por outras reações (4-12), tais como:



Teoricamente, como já mencionado, a partir de 1mol de glicerol podem ser obtidos 7mols de H₂, porém estudos mostram que os valores obtidos estão abaixo desse limite, consequência da presença de CO e CH₄ no meio reacional que conduz às reações paralelas de formação de metano por meio de hidrogenólise do glicerol (Reação 5), via monóxido de carbono (Reação 6) e também via dióxido de carbono (Reação 7) (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015b; IRIONDO et al., 2009; THYSSEN; ASSAF, 2014; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2015).

2.3 Aspectos termodinâmicos da RVG

A RVG é um processo altamente endotérmico ($\Delta H^0 > 0$), portanto é necessário que uma alta energia seja fornecida ao sistema, desse modo o processo é favorecido a altas temperaturas. Silva, Soria e Madeira (2015b) defendem que

quanto maior a temperatura de reação, maior é a produção de H_2 , sendo que os produtos CH_4 , CO e CO_2 também são afetados por essa variação. Em temperaturas baixas é observada a produção de H_2 , CO_2 e CH_4 como produtos majoritários, fato que pode estar relacionado à reação de deslocamento gás-água e a reação de metanação, ambas exotérmicas (-44kJmol^{-1} e -165kJmol^{-1} , respectivamente), e favorecidas em meios reacionais de menor temperatura.

Estudos sobre a RVG realizados por Dou et al. (2009), num intervalo de temperatura de 400 a 700°C, mostraram que a produção de H_2 é maior conforme a temperatura do meio racional aumenta, enquanto que a formação de CH_4 torna-se insignificante acima de 500°C. Os autores propõem que as reações de reforma a vapor de glicerol sejam realizadas em torno da temperatura de 500°C.

Thyssen, Maia e Assaf (2015) avaliaram os efeitos de diferentes temperaturas na reação de reforma a vapor de glicerol em catalisadores de Cu-Ni suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 . O sistema foi submetido a temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C e foi observado o favorecimento a decomposição térmica do glicerol (Reação 2) para maiores valores de temperatura, havendo uma maior formação de CO e H_2 a 700°C do que a 500°C e 600°C.

A razão molar dos reagentes (água/glicerol) também possui grande influência na produção de H_2 , tanto em rendimento, quanto na seletividade. Espera-se, pelo princípio de *Le-Chatelier*, que quanto maior a razão água/glicerol, maior será o deslocamento do equilíbrio na reação de RVG (Reação 1) com consumo do excesso de água para formação de H_2 . Foi observado que o rendimento em H_2 aumenta para razões de água/glicerol de 4 a 15, independente da temperatura utilizada (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015b).

Para prevenir a formação de carbono (Reações 9, 10, 11 e 12) na superfície do catalisador Adhikari et al. (2007) e Authayanun et al. (2011) defendem que altas razões água/glicerol e temperaturas devem ser utilizadas. Ainda, estudos mostram que para razões água/glicerol acima de 5 a formação de carbono é inibida no intervalo de temperatura entre 550-1000°C.

Silva, Soria e Madeira (2015a), avaliaram o efeito que pressões de 1-5atm têm sob o rendimento de H_2 e CH_4 na RVG. Eles observaram que o rendimento de H_2 em condições de alta pressão diminui devido à influência desta variável nas reações de metanação (Reação 6 e 7), deslocando-as para direita e favorecendo a produção de CH_4 e o consumo H_2 , com consequente diminuição do rendimento do

mesmo. O uso de pressões menores do que a atmosférica seria desejável, entretanto, são mais difíceis de atingir e, conseqüentemente, dispendiosos para aplicações em escala industrial. Uma alternativa para se alcançar pressões baixas é o uso de gás de arraste para a mistura reacional, diluindo os reagentes e, desse modo, diminuindo suas pressões parciais.

2.4 Catalisadores a base de Ni e formação de carbono

Catalisadores baseados em Ni são extensamente utilizados nos processos de reforma a vapor devido, principalmente, ao seu baixo custo, se comparados aos metais nobres (Ru, Rh, Pd e Pt), e à sua eficiência em reações de reforma por ser seletivo a clivagem de ligações C-C.

Apesar de seu baixo custo e alta atividade um dos maiores desafios de se utilizar catalisadores de Ni em reações de reforma está relacionado à sua rápida desativação pela deposição de carbono em sua superfície e sinterização da fase ativa, devido às altas temperaturas de reação utilizadas (FIERRO et al., 2005)

Para os catalisadores baseados em Ni é esperada a formação de C filamentosos ao longo do tempo de reação. Este C é depositado na interface suporte/fase ativa formando um filamento separando Ni metálico e o suporte. Essa formação e acúmulo de carbono pode ocorrer até a desativação do catalisador por perda da fase ativa (TRIMM, 1999).

A formação de C pode ocorrer pela decomposição do CO levando a CO_2 e C, chamada reação de Boudouard (Reação 9), também pela reação de deposição de carbono (Reação 10), ou ainda, pela reação de decomposição do CH_4 (Reação 11).

Uma possível solução para minimizar a formação de carbono, é a utilização de relações não estequiométricas de água/glicerol (3:1) (Reação 1), pois quanto maior a relação água/glicerol, menor é a deposição de carbono (ADHIKARI et al., 2007).

Segundo Trimm (1999) a gaseificação do carbono pode ser acelerada pelo uso de metal alcalino ou suporte contendo metal alcalino, pois a presença destes aditivos básicos nos catalisadores facilita a interação do oxigênio com espécies de carbono adsorvidas na superfície, acelerando a oxidação do carbono a CO e/ou CO_2 .

2.5 Catalisadores suportados em SiO_2

Os suportes catalíticos constituem a maior parte do catalisador e são materiais que sustentam a fase ativa, possuindo, no geral, alta área superficial específica. Do ponto de vista catalítico, o suporte pode apresentar pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987).

Os suportes catalíticos, com elevada área superficial específica, proporcionam uma distribuição mais uniforme das espécies ativas; auxiliam na estabilidade do catalisador, evitando a sinterização (aglomeração de partículas) da fase ativa por efeito da temperatura, podendo ainda melhorar a atividade ou seletividade, bem como a resistência a formação de coque (SZABÓ E KALLÓ, 1976).

Dentre os suportes utilizados em reações de reforma a vapor pode-se destacar a SiO_2 sintética amorfa por ser inerte em reações catalíticas. Um dos motivos pelos quais a sílica é bastante utilizada é por sua elevada área específica que proporciona uma maior área de contato no meio reacional e possivelmente maior disponibilidade no número de sítios ativos para que ocorram as reações desejadas. Entretanto, foi observado em muitos estudos, que a SiO_2 não apresenta uma boa interação com a fase ativa do catalisador, o que poderia favorecer a sinterização do metal, bem como a deposição de carbono durante a reação; sendo, talvez, relevante uma modificação no material com a adição de algum promotor que melhore essa propriedade do suporte. (THYSSEN, 2016; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2015)

2.6 Catalisadores promovidos em Y_2O_3

Os promotores catalíticos são aditivos adicionados ao catalisador de modo a melhorar seu desempenho catalítico. Os promotores podem auxiliar na não aglomeração de partículas e crescimento de cristais metálicos facilitando a dispersão da fase ativa sobre o suporte, bem como na interação entre eles. A adição de promotores básicos ao catalisador auxilia na dissociação da H_2O e CO_2 com mudança na cinética da reação, retardando a deposição de carbono na superfície do catalisador que pode minimizar a desativação.

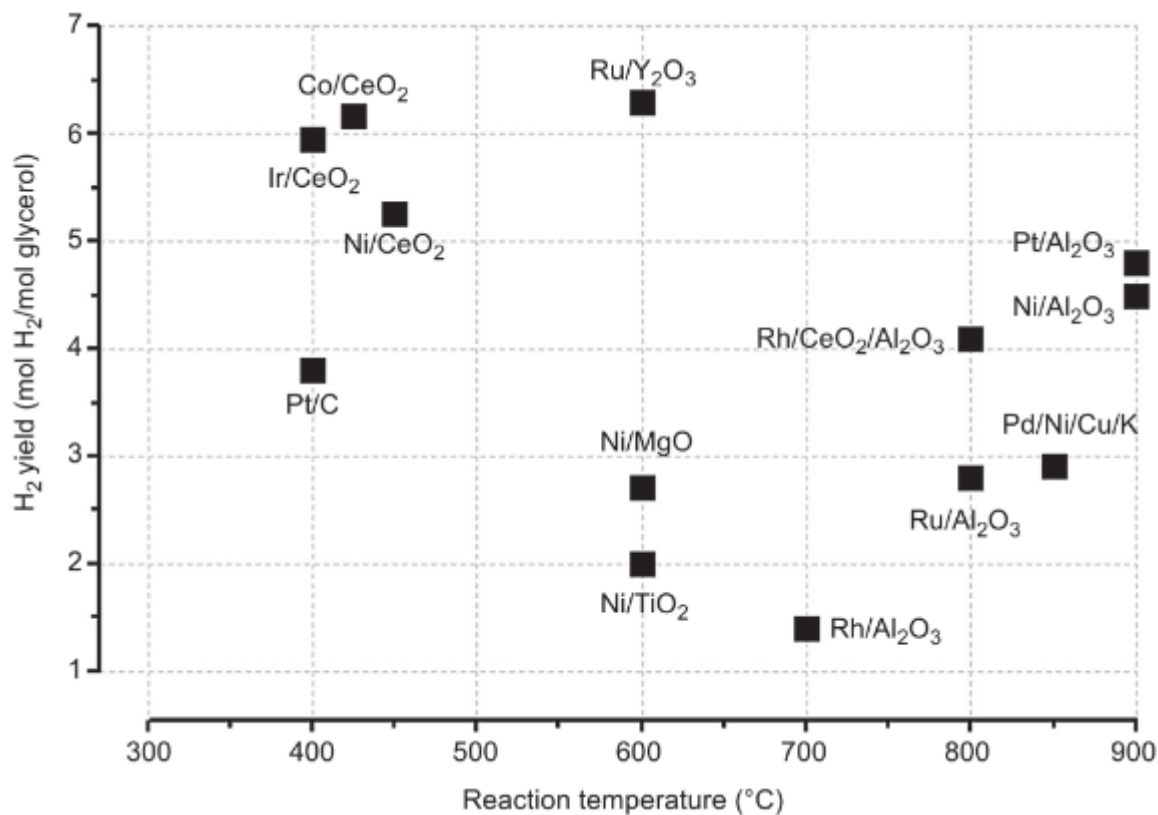
Já em alguns casos, a interação entre o promotor e a fase ativa pode resultar em formação de solução sólida que é caracterizada pela adição de impurezas atômicas à estrutura do metal resultando em uma nova fase, porém mantendo-se a estrutura do cristal. A solução sólida é formada apenas se os dois componentes tiverem algumas propriedades semelhantes entre si como tamanho atômico, estrutura cristalina, eletronegatividade e suas valências (CALLISTER, 2007).

O Y_2O_3 , importante metal óxido de caráter básico, tem sido bastante utilizado em diversas áreas por apresentar estabilidades térmicas e químicas (LIU e HE, 2011). Estudos indicam que a adição de Y_2O_3 no catalisador em reações de reforma, pode estar diretamente relacionada com a mobilidade do oxigênio no catalisador, melhorando a atividade catalítica pelo aumento da redutibilidade do catalisador (RAMÍREZ-HERNANDEZ et al., 2016).

Bellido (2008) estudou a reação de reforma seca de metano em sistemas de Ni suportados em ZrO_2 e em Y_2O_3 . O estudo mostrou que as conversões de CH_4 e CO_2 aumentaram com teor mássico de Y_2O_3 no suporte até um valor de 8%, sofrendo decréscimo na produção quando o teor de Y_2O_3 é aumentado a 12%. Houve também evidências de formação de solução sólida $NiO-Y_2O_3$, sendo também reportado no trabalho de Asencios (2013).

Hirai et al. (2005) estudaram a viabilidade da reação de reforma a vapor de glicerol utilizando catalisadores de Ru, Rh, Ni, Ir, Co, Pt, Pd e Fe suportados em Y_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , SiO_2 , MgO e Al_2O_3 , Figura 6. A conversão catalítica do glicerol em H_2 no catalisador de Ru/Y_2O_3 apresentou seletividade de 90% para produção de H_2 e conversão de 100% do glicerol utilizado e melhor desempenho e atividade durante um maior período de tempo. De acordo com o mesmo estudo, a ordem decrescente de atividade dos catalisadores suportados em Y_2O_3 segue a seguinte sequência: $Ru \approx Rh > Ni > Ir > Co > Pt > Pd$. Neste mesmo estudo, o catalisador Ru/Y_2O_3 submetido a reação de reforma a $600^\circ C$ obteve alto rendimento de H_2 , fato que pode estar relacionado a alta razão suporte/catalisador utilizada e o uso do promotor básico Y_2O_3 , que possivelmente promoveu a reação de deslocamento gás-água.

Figura 6. Rendimentos em H_2 obtidos em diferentes sistemas catalíticos em função da temperatura de reação.



FONTE: SUBRAMANI, V.; BASILE, A.; VEZIROGLU, T. N. Compendium of hydrogen energy. Cambridge: Woodhead Publishing, v.1, 2015, 550p.

3. OBJETIVOS

Diante do exposto e motivado pelas limitações e consequências envolvidas na utilização dos combustíveis fósseis, este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de catalisadores de Ni suportados em SiO_2 , promovidos com diferentes teores de Y_2O_3 , com intuito de avaliar a atividade e seletividade para produção de H_2 e estabilidade do catalisador frente a reação de reforma a vapor de glicerol.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos suportes e catalisadores

Foram preparados suportes mistos Y_2O_3 - SiO_2 com teores mássicos de 10%, 30% e 50% de Y_2O_3 em SiO_2 . Esses materiais foram obtidos a partir da impregnação aquosa de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ em SiO_2 comercial (Aerosil 200) previamente tratada a 600°C por 2h sob fluxo de ar sintético. O $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ foi dissolvido em água com posterior adição da SiO_2 . O excesso de água foi removido por rota-evaporação a 80°C, para realização da impregnação aquosa, com posterior secagem em estufa por 12h a 80°C. Os suportes mistos foram, então, obtidos pelo tratamento térmico a 600°C por 2h com rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, sob fluxo de ar sintético e pressão atmosférica. Os suportes foram então nomeados como 10YS, 30YS e 50YS.

Para fins comparativos, SiO_2 comercial e Y_2O_3 , previamente tratados a 600°C por 2h sob fluxo de ar sintético, foram utilizados como suportes puros e nomeados S e Y, respectivamente.

Os catalisadores, com 10% em massa de Ni, foram obtidos pelo método de impregnação aquosa de $Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ sobre os suportes preparados, seguindo os mesmos passos descritos acima. O tratamento térmico dos catalisadores foi feito a 600°C, com rampa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, por 3h, sob fluxo de ar sintético e pressão atmosférica. Os catalisadores foram então nomeados como NS, N10YS, N30YS, N50YS e NY, para 10%Ni/ SiO_2 .

4.2 Caracterização dos materiais

Os materiais obtidos após a síntese foram caracterizados pelas técnicas de fisissorção de nitrogênio (BET), energia dispersiva de raios x (EDX), difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (RTP). Por meio das caracterizações desses materiais é possível identificar estruturas e morfologias presentes, podendo-se assim adquirir informações relevantes que possam ajudar na compreensão do fenômeno catalítico.

4.2.1 Energia dispersiva de raios X (EDX)

Através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios X pode-se obter a composição média dos elementos presentes no catalisador. Neste trabalho a técnica de EDX foi aplicada para obtenção da quantidade mássica de Ni e Y_2O_3 nos materiais preparados.

A técnica de EDX é uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios X e se baseia na análise dos raios X secundários emitidos pela amostra após a interação da mesma com elétrons de alta energia. Os átomos da amostra são irradiados com fótons primários de raios X de alta energia e, como resposta, os elétrons são ejetados na forma de fotoelétrons, criando lacunas nos orbitais destes átomos, tornando-os íons instáveis. Para retornar à sua estabilidade, elétrons de orbitais mais externos preenchem as lacunas deixada pelos elétrons ejetados, transição esta acompanhada por emissão de energia na forma de fóton de raios X secundário (resultante da interação dos fótons primários com a amostra), fenômeno conhecido por fluorescência. Cada orbital participante da transição corresponde a um nível de energia diferente, que está relacionado a uma energia específica. Desse modo, a energia (E) do fóton emitido é determinada pela diferença de energia entre os orbitais inicial (E_{inicial}) e final (E_{final})p da transição, seguindo a relação abaixo:

$$E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Equação 1})$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda característico de cada elemento, que é inversamente proporcional a energia. Desse modo, estes raios X gerados são selecionados por energia e passam por um detector para serem separados nos diferentes elementos presentes, sendo que cada elemento possui uma estrutura única, portanto os raios X emitidos são característicos a cada espécie. Além disso, a intensidade de emissão é proporcional a concentração do elemento na amostra sendo, então, possível a análise semi-quantitativa dos elementos. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra (WACHS,1992).

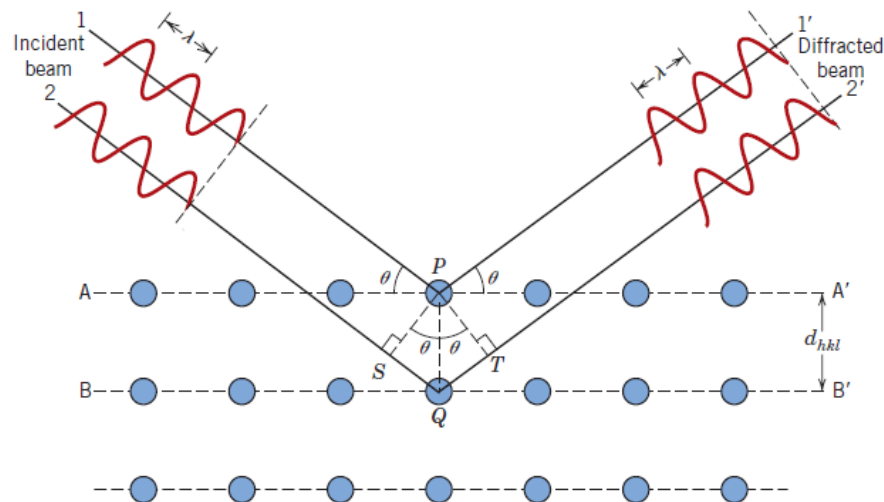
As amostras dos suportes e catalisadores foram analisadas em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV à 5,9keV e área de 10mm², acoplado a um microscópio eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20kV, distância focal de 25mm, dead time de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 2,5nA. A área da amostra analisada foi de 110x110mm.

4.2.2 Difração de raios X pelo método do pó (DRX)

Além dos processos de absorção e emissão de raios X, processos não destrutivos como a difração de ondas também pode ser utilizado para obter informação a respeito da estrutura dos materiais. Cada material cristalino difrata os raios X em diferentes direções e intensidades, o que torna possível a identificação de sua estrutura cristalina (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Raios X apresentam-se na forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda (na ordem de angstroms). Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície e a outra parte não-espalhada penetra na segunda camada de átomos, onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada sofrendo interferências sucessivas, como ilustrado na Figura 7. Dessa forma, as distâncias das ligações químicas atuam como “fendas” para que este feixe de raios X possa sofrer interferência e carregar a informação cristalográfica da amostra. O efeito cumulativo do espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe.

Figura 7. Esquematização de raios incidentes em um cristal com ocorrência de fenômenos de espalhamento e interferência.



FONTE: CALLISTER, W. L. J. Materials Science and Engineering: an Introduction. New York: John Wiley, 2007, ed. 7, p. 68.

A Lei de Bragg, mostrada na Equação 2, relaciona o comprimento de onda do feixe de raios X e a distância inter-reticular com o ângulo de difração θ :

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

onde, θ é o ângulo de incidência do feixe, λ o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de refração e d a distância entre os planos inter-reticulares.

As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006).

A radiação refletida passa por um detector que transfere a informação em forma de difratogramas, cuja aparência se apresenta em um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ) apresentando uma série de picos característicos a cada cristal.

A técnica foi utilizada para identificação das fases cristalinas presentes nas amostras preparadas. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex a uma velocidade de varredura de 2°min^{-1} , entre 2θ de 10° a 80° . A

radiação incidente foi a banda K α Cu, com comprimento de onda médio igual a 1,5418Å e potência de 40kV/40mA.

Os difratogramas das amostras dos suportes e catalisadores foram comparados com padrões do software Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems, 1996-2004) e com a literatura.

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

As técnicas de adsorção gasosa envolvem, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para que se forme uma monocamada adsorvida na superfície analisada. A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade de sítios ativos em catalisadores suportados; paralelamente têm-se os fenômenos de adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos que estão diretamente relacionados ao formato e dimensão dos poros, fenômenos tais que podem interferir em variáveis como seletividade em uma reação catalítica.

A fisissorção de nitrogênio é a técnica mais utilizada para análise dessas características das áreas superficiais de sólidos particulados. Basicamente, a técnica determina a quantidade de nitrogênio adsorvido que é necessária para formar a monocamada sobre a superfície do material sólido, estimando-se a área superficial total a partir desta quantidade (GROEN, 2007). A quantidade de nitrogênio adsorvido é determinada a partir do volume do mesmo para diversas pressões relativas p/p_0 , na temperatura do nitrogênio líquido. Para os valores de p/p_0 têm-se os volumes de nitrogênio adsorvidos V , e pela equação B.E.T. elaborada por Braunauer Emmet e Teller, Equação 3 (CARDOSO, 1987), determina-se o volume de N_2 , adsorvido para formar a monocamada:

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{c-1}{CV_m} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{Equação 3})$$

onde p_0 é a pressão de saturação do N_2 líquido, V é o volume de N_2 adsorvido à pressão p/p_0 , V_m é o volume de N_2 para cobrir a monocamada do adsorbato e C é a constante do sistema gás-sólido.

A curva de $\frac{p}{v(p_0-p)}$ versus (p/p_0) é chamada isoterma de adsorção, onde os coeficientes linear e angular podem ser encontrados obtendo-se os valores de C e

V_m , respectivamente. Utilizando o V_m (cm^3) obtido, determina-se a área superficial específica (S) do catalisador pela Equação 4 :

$$S = N\sigma V_m/V_M \quad (\text{Equação 4})$$

onde N é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{moléculas.cm}^{-3}$), σ é a área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido e V_M é o volume molar de N_2 (CARDOSO, 1987). A expressão $\frac{V_m}{V_M}$ corresponde à capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato para cobrir uma monocamada, mol.g^{-1}).

Assim, a área superficial S do sólido pode ser calculada desde a área superficial total S_T e o peso da amostra w , conforme a Equação 5

$$S = \frac{S_T}{w} \quad (\text{Equação 5})$$

As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido (-196°C) com o equipamento Quantachrome NOVA 1000e. A amostra é colocada em um porta-amostra onde é tratada a vácuo a temperatura de 190°C por 2h para degaseificação. Então, é transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com o porta-amostra e a análise se inicia com a passagem do gás adsorbato N_2 na amostra. As pressões são variadas e o fenômeno de adsorção ocorre.

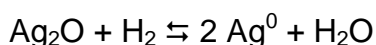
4.2.4 Redução à temperatura programada com H_2 (RTP- H_2).

A técnica de redução à temperatura programada com H_2 (RTP- H_2) foi utilizada para determinar as fases redutíveis presentes nas amostras e também o grau de interação do suporte com a fase ativa. A técnica utiliza a passagem de uma mistura gasosa (H_2 como agente redutor diluído em um gás inerte) sobre a amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada provocando a redução das espécies de compostos óxidos, o que permite a medida do consumo de H_2 , mediante um detector de condutividade

térmica. O funcionamento do detector de condutividade térmica (DCT) baseia-se no princípio de que um corpo aquecido perde calor numa velocidade que depende da composição do gás em seu redor. Portanto, usa-se a velocidade de perda de calor na medida da composição de um gás. Nesses detectores, o corpo quente é um filamento de um metal (Pt, W, Ni etc), encerrado dentro de um bloco metálico, aquecido por corrente constante. Com a passagem do gás de arraste sobre o filamento, o calor é dissipado com velocidade constante. Quando o gás de arraste muda de composição, ao longo da análise, a velocidade de perda de calor se altera, mudando assim a resistência do filamento. A velocidade das moléculas que batem no filamento é função da massa molecular e, como resultado, quanto menor a molécula, maior a sua velocidade e mais alta será sua condutividade térmica. A variação da resistência é facilmente medida por uma ponte de Wheatstone obtendo-se um sinal que é enviado ao registrador. O DCT é chamado de detector universal já que tem resposta para praticamente todas as substâncias com exceção do gás de arraste que neste detector deve ter condutividade térmica elevada, isto é, pequena massa molecular como o He e H₂. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2006; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2007).

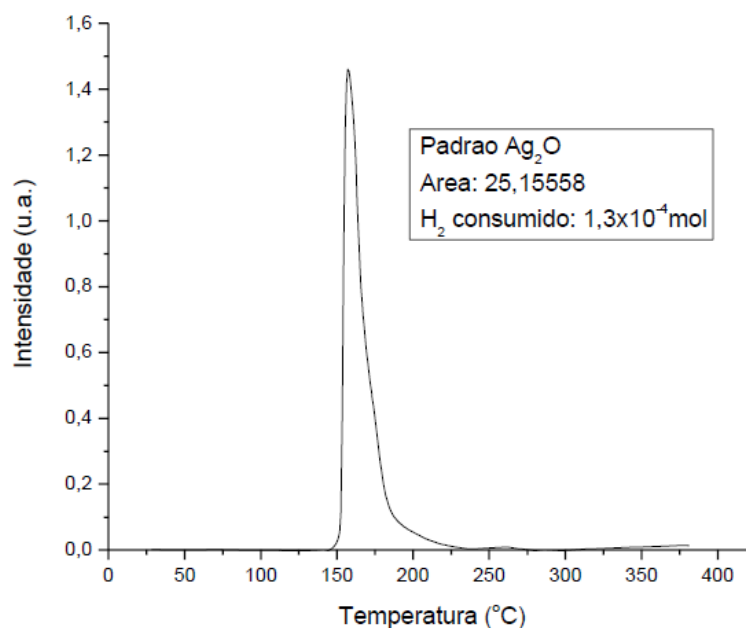
O perfil de RTP consiste de um ou uma série de picos obtidos pelo registro da variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H₂. A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H₂ consumida na redução da espécie em questão. (CARDOSO; JORDÃO; MACHADO, 2001).

Utilizou-se um padrão de redução de Ag₂O, Figura 8, para calcular a quantidade molar de H₂ consumido no processo de redução das amostras. Pela estequiometria da Reação 12, nota-se que 1mol de H₂ é necessário para a redução de 1mol de Ag₂O.



(Reação 12)

Figura 8. Padrão de Ag₂O utilizado no tratamento de dados das análises de RTP



Sendo a área (A) sob o pico proporcional à quantidade total de H₂ consumida na redução da espécie, foi possível calcular o consumo de H₂, n_{H_2} , para cada espécie reduzida e a redutibilidade das amostras utilizando-se a redução do padrão de Ag₂O.

Considerando que a área sob o pico é de 25,16 e corresponde ao consumo de 1,3x10⁻⁴ mol de H₂, calculou-se a quantidade de H₂ consumida na redução dos catalisadores (N_{H_2}) pela Equação 6:

$$N_{H_2} = (A_c \cdot n) / A_p \rightarrow N_{H_2} = 5,17 \times 10^{-6} \cdot A_c \quad (\text{Equação 6})$$

em que A_c corresponde a área abaixo do pico de redução dos compostos óxidos do catalisador; n é o número de mols de H₂ consumido na redução do padrão Ag₂O; A_p é a área sob o pico de redução do padrão de Ag₂O.

Com a análise de RTP, além de identificar os óxidos presentes para complementar a caracterização dos catalisadores, pode-se observar o grau de interação suporte/fase ativa.

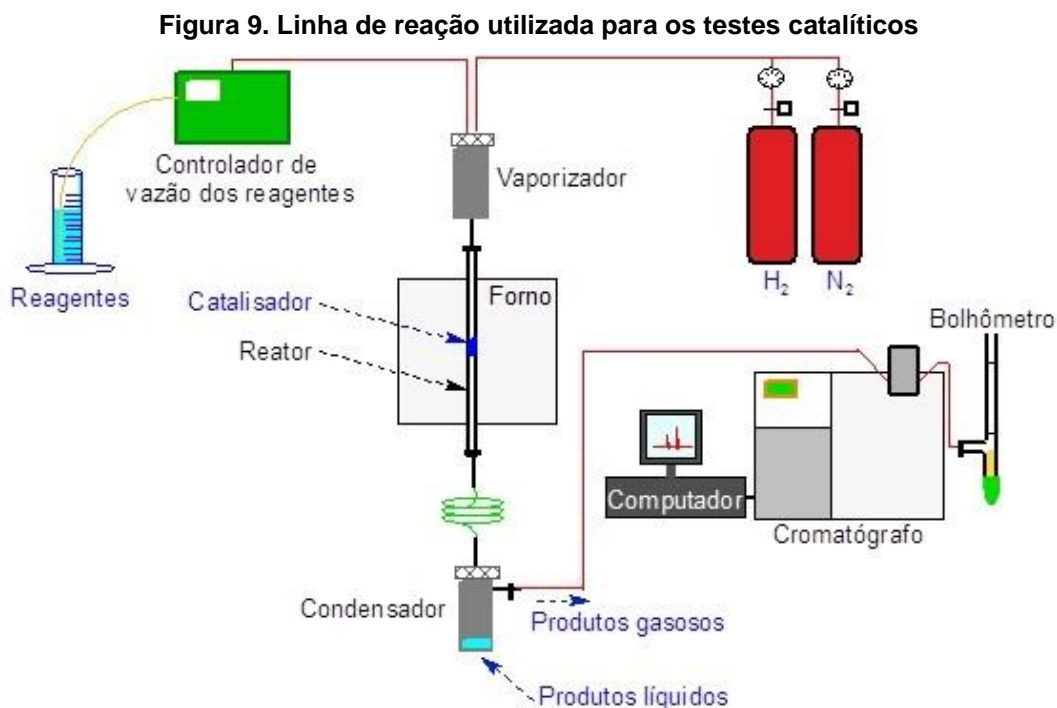
Para realização das análises utilizou-se um equipamento Micromeritics Chemisorb 2750 com um detector de condutividade térmica. Em um reator de quartzo com formato de “U” foi colocado 100mg de amostra e introduzido em um

forno com programação de temperatura. O aquecimento foi feito a uma taxa de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ sob fluxo de 25mLmin^{-1} de H_2/Ar (10%v/v) até a temperatura máxima de 1000°C .

4.3 Ensaios catalíticos

Após a caracterização dos catalisadores, estes foram avaliados na reforma a vapor de glicerol em uma linha de reação mostrada na Figura 9, acoplada a um cromatógrafo a gás para identificação e quantificação, em linha, dos produtos gasosos formados durante as reações.

Na montagem experimental, Figura 9, o reator encontra-se localizado verticalmente no interior de um forno tubular elétrico, equipado com controlador de temperatura e programador de velocidade de aquecimento e pode ser continuamente alimentado com os reagentes pré-aquecidos. Uma bomba de pistão foi utilizada para se obter um fluxo constante. A temperatura da reação é monitorada por termopares inseridos no leito catalítico.



FONTE: THYSSEN, V. V. Catalisadores Ni/MgO-SiO_2 aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. 2016. 137f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Inicialmente, os catalisadores foram ativados a 600°C por 30min, para obtenção do Ni⁰, que é a fase ativa do material, com uma corrente de H₂ ultra-puro. Após a ativação, o sistema foi limpo com fluxo de gás N₂ ultra-puro por 30min. Os ensaios foram realizados em um reator tubular de quartzo numa razão molar água:glicerol de 12:1, com uma vazão de 2,5mLh⁻¹ obtida a partir de uma bomba dosadora de alta precisão, e N₂ foi utilizado como gás de arraste a 30mLmin⁻¹. Para cada reação foi utilizada uma massa de 150mg de catalisador e os testes realizados a 600°C por 5h. O catalisador que apresentou melhor desempenho na RVG foi submetido a outro ensaio catalítico por um período de 12h sob as mesmas condições para avaliação de sua estabilidade.

A fase gasosa foi analisada em linha em um cromatógrafo a gás VARIAN CHROMPACK modelo GC-3800, que possui dois canais (ambos com detector de condutividade térmica DCT): o primeiro canal possui duas colunas empacotadas em série, Porapak-N e Peneira Molecular 13X utilizando He como gás de arraste; o segundo canal, utiliza apenas uma Peneira Molecular 13X e N₂ como gás de arraste. O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual por meio de um software adequado realiza, automaticamente, a injeção da amostra a ser analisada. Para análise dos produtos gasosos curvas analíticas foram feitas utilizando padrões de H₂, CO, CO₂ e CH₄.

O rendimento em H₂ foi calculado baseando-se na Equação 7

$$H_2 = \frac{H_2(\text{mol produzido})}{n_{\text{total}}} \quad \text{Equação 7}$$

onde n_{total} é o número de mol de glicerol na alimentação da reação.

Os rendimentos nos demais produtos gasosos pela Equação 8.

$$R_i = \frac{n_{i\text{mol produzido}}}{n_{\text{total}}} \quad \text{Equação 8}$$

onde $n_{i\text{ mol produzido}}$ é o número de mol do gás i formado e n_{total} é o número de mol de glicerol na alimentação da reação.

Os efluentes líquidos, contendo reagentes não convertidos e produtos obtidos, foram condensados e analisados em um cromatógrafo a gás (Shimadzu) com H₂ como gás de arraste e coluna capilar FFAP, entre 60°C e 220°C para a obtenção da conversão do glicerol.

Baseando-se em curvas analíticas, a concentração do glicerol não reagido foi determinada em mol.L⁻¹, multiplicando essa concentração pelo volume de efluente

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 9.

$$\%X_T = \left[\frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

onde n_{total} é o número de mol de glicerol na alimentação da reação.

Desse modo, conversão do glicerol para produtos gasosos foi calculada pela Equação 10.

$$\%X_G = \left(\frac{\sum C_{\text{molgás}}}{3n_{\text{total}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

onde 3 é a relação estequiométrica da reação de RVG (Reação 1), onde 1 mol de glicerol origina 3 mols de gás C_1 .

Então, conversão do glicerol para produtos líquidos foi calculada pela Equação 11.

$$\%X_L = \%X_T - \%X_G \quad \text{Equação 11}$$

4.4 Caracterização dos catalisadores pós-reação

4.4.1 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada com a finalidade de se quantificar a formação do carbono durante a reação de reforma de glicerol. Esta técnica acompanha a variação (perda ou ganho) de massa da amostra, em função da programação da temperatura. Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica (TG), em que se registra a variação de massa em função da temperatura, ou na forma da curva termogravimétrica derivada (DTG), em que se registra a primeira derivada da TG contra a variação da temperatura. (SKOOG et al., 2002)

O aparelho utilizado foi METTLER TOLEDO, modelo TGA/DSC1, com o software STARe System e utilizou-se atmosfera de ar sintético sob faixa de temperatura de 50°C a 1100°C

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos materiais

5.1.1. Energia dispersiva de raios X (EDX)

Por meio da análise de EDX foi possível obter as porcentagens mássicas de Ni e Y_2O_3 presentes no suporte e nos catalisadores preparados com diferentes teores de Y_2O_3 . A Tabela 1 apresenta os percentuais médios dos teores de Y_2O_3 e Ni, selecionando-se 3 pontos distintos das amostras

Tabela 1. Composição química dos suportes mistos e catalisadores

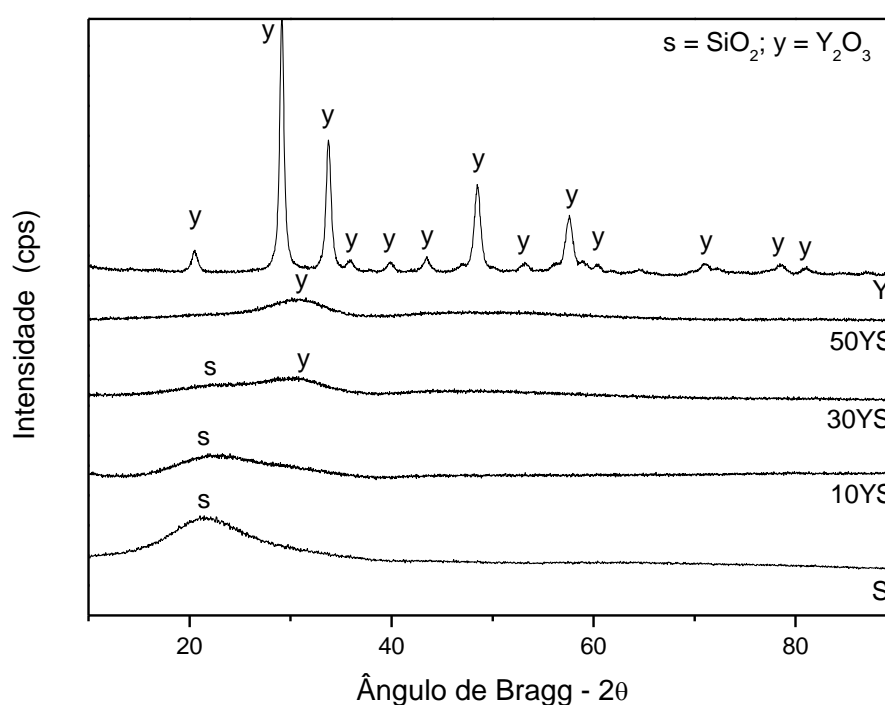
Amostra	Quantidade (% mássica)			
	Suporte misto (Y_2O_3)		Catalisador (Ni)	
	Valor nominal	Valor real	Valor nominal	Valor real
NY	-	-	10	11 ± 2
N50YS	50	51 ± 1	10	12 ± 1
N30YS	30	32 ± 3	10	13 ± 2
N10YS	10	8 ± 2	10	11 ± 2
NS	-	-	10	11 ± 1

Os resultados apresentados indicam que as composições reais de Y_2O_3 e Ni são próximas dos valores nominais 10, 30 e 50% para Y_2O_3 e 10% para Ni, para todas as amostras analisadas, evidenciando que a metodologia empregada para o preparo das amostras foi adequado. As amostras apresentaram pequenas diferenças, comparativamente aos valores teóricos, que são decorrentes do manuseio, pureza dos reagentes utilizados e manipulação dos reagentes durante a impregnação úmida.

5.1.2 Difração de raios X pelo método do pó (DRX)

A partir da técnica de DRX foi possível identificar as fases cristalinas presentes nos suportes e catalisadores. As fases cristalinas dos suportes foram identificadas com padrões da base de dados do software Crystallographica Search-Match (OXFORD, 1994-2004). A Figura 10 apresenta os difratogramas dos suportes.

Figura 10. Difratogramas dos suportes



Materiais amorfos são caracterizados pela ausência de ordenamento regular a longa distância em sua estrutura. No difratograma de um material amorfo a presença de picos alargados e pouco definidos é esperada, como é ilustrado no suporte utilizado SiO_2 (s- PDF- 27-605), com um único pico largo e pouco definido em aproximadamente $21,5^\circ$ (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013).

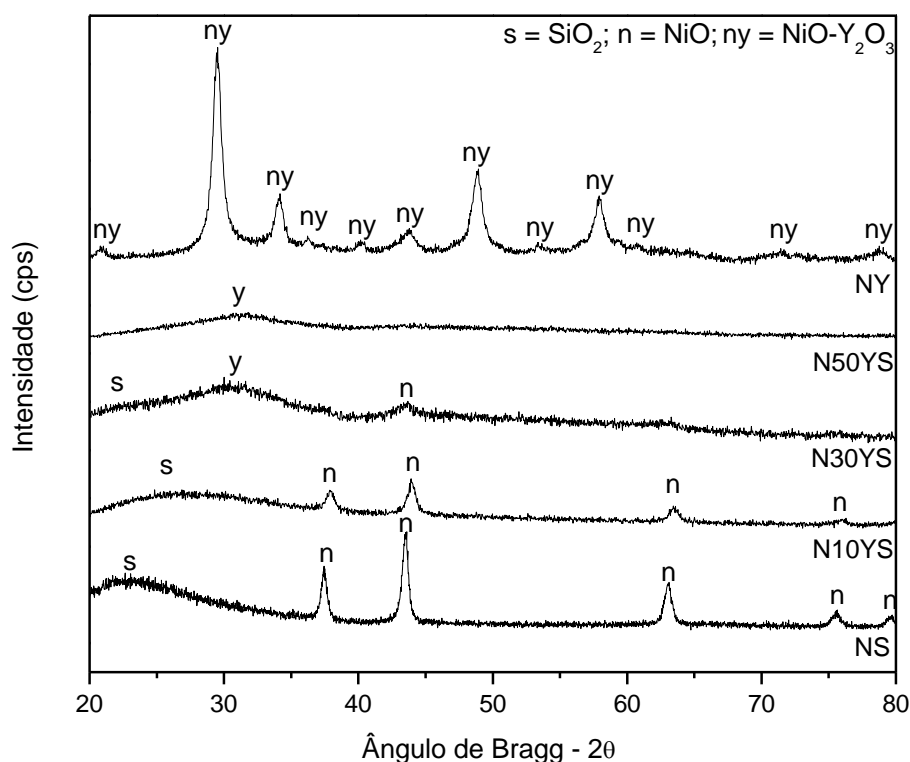
No difratograma do suporte puro Y_2O_3 , observa-se a presença de picos bem definidos, referentes à espécie Y_2O_3 , em aproximadamente $20,5^\circ$; 29° ; $33,7^\circ$; $35,9^\circ$; $39,8^\circ$; $43,4^\circ$; $48,5^\circ$; 53° ; $57,6^\circ$; $60,5^\circ$; 71° ; $78,4^\circ$ e 81° (y – PDF 43-1036).

Com a adição de Y_2O_3 na sílica, o pico referente à fase SiO_2 some gradativamente ao aumento da quantidade de Y_2O_3 no suporte, sendo os picos referentes a fase Y_2O_3 praticamente imperceptíveis nos difratogramas dos suportes

mistos. A ausência de picos bem definidos da espécie Y_2O_3 nos suportes mistos sugere que houve uma boa dispersão dessa fase sobre a sílica e/ou baixa cristalinidade da espécie (GAO et al., 2008; THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013).

A Figura 11 apresenta os difratogramas dos catalisadores.

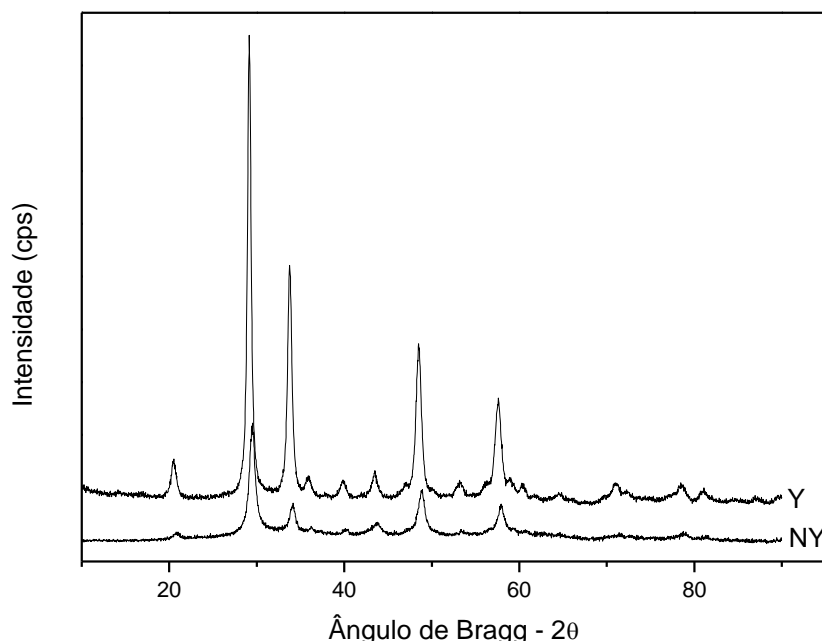
Figura 11. Difratogramas dos catalisadores.



Além dos picos referentes à espécie SiO_2 do suporte, foram identificados os picos da fase NiO na amostra NS (n - PDF 47-1049), em, aproximadamente, 37°, 43°, 63°, 75° e 80°.

Nota-se no difratograma do catalisador NY apenas picos correspondentes ao óxido Y_2O_3 , que se encontram deslocados para maiores ângulos de Bragg, comparativamente ao suporte puro Y, em $2\theta \sim 21^\circ; 29,5^\circ; 34,5^\circ; 36,3^\circ; 40,3^\circ; 44^\circ; 49^\circ; 54^\circ; 58^\circ; 61^\circ; 71,5^\circ$ e 79° , como mostrado na Figura 12.

Figura 12. Difratograma do suporte Y e catalisador NY



Tais deslocamentos indicam a possível formação de solução sólida (ny) $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3$ (WANG et al., 2008; XU; LIU; XU, 2016; RIBEIRO et al., 2011). Neste caso, a formação da solução sólida é possível, pois ambos os óxidos possuem a mesma estrutura cristalina cúbica de face centrada (FCC) e raios atômicos com diferenças entre eles próxima a 15% (CALLISTER, 2007; ASENCIOS, 2013).

Com o auxílio dos softwares Crystallographica Search Match-Oxford Cryosystems e Checkcell, calculou-se o parâmetro de rede para o catalisador NY, com intuito de se investigar a formação de solução sólida. O valor teórico do parâmetro de rede do Y_2O_3 é de 10,604Å contra o valor de 10,547Å calculado para a amostra NY (LACROIX, 2006). Essa diminuição de 0,53%, mostra a contração do parâmetro de rede da estrutura do Y_2O_3 e evidência a difusão dos íons Ni(II) , que possui menor raio atômico (0,78Å) na rede cristalina do Y_2O_3 (Y^{3+} raio atômico 0,89Å) com formação de solução sólida.

Observa-se nos catalisadores N10YS, N30YS e N50YS que a intensidade do pico correspondente ao NiO decresce conforme há aumento no teor de Y_2O_3 sobre o suporte, o que pode ser atribuído a atuação da ítria na dispersão do NiO no suporte misto, e também ao Ni bastante difundido na matriz Y_2O_3 por formação da solução sólida (WANG et al., 2014; MA et al., 2012).

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

A Tabela 2 apresenta a área superficial dos suportes e dos seus respectivos catalisadores.

Tabela 2. Área específica dos suportes e dos catalisadores

Amostra	Área Específica (m²g⁻¹)	
	Suporte	Catalisador
NS	324	212
N10YS	173	154
N30YS	76	113
N50YS	25	85
NY	6	16

Observa-se que a adição de Y₂O₃ em SiO₂ causa a diminuição da área superficial, fato possivelmente ligado a aglomeração de partículas na superfície, e obstrução parcial dos poros, possivelmente proveniente do método de impregnação (XU; LIU; XU, 2016).

No catalisador NS pode-se observar uma redução no valor da área específica ao se impregnar o suporte S com Ni, de 324 para 212m²g⁻¹, fato que pode ser, novamente, atribuído à aglomeração de partículas durante o processo de impregnação.

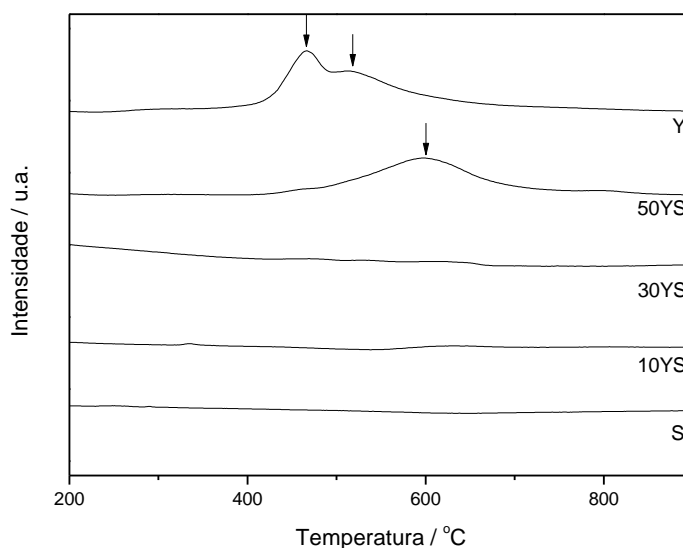
Com relação aos catalisadores N30YS, N50YS observa-se um aumento no valor da área específica com a impregnação do Ni nos suportes mistos, aumento de 67% e 29%, respectivamente, comparativamente aos seus suportes. Este fato pode estar relacionado ao relatado por Wang et al. (2014), em que expõem que a melhor dispersão do Ni no suporte se dá pelo auxílio da espécie óxida Y₂O₃. Ainda que o catalisador N10YS também possua Y₂O₃ em sua composição, observou-se uma pequena diminuição na sua área específica com a impregnação do Ni, de 173 para 154m²g⁻¹, possivelmente devido à aglomeração de partículas. Este fato pode ser explicado, provavelmente, em virtude do menor teor mássico do promotor Y₂O₃, que mesmo auxiliando na dispersão do Ni nos outros catalisadores, neste caso é um teor insuficiente para que haja aumento da área específica pela dispersão do Ni.

O catalisador NY apresentou aumento na sua área específica em 37%, comparativamente ao seu suporte. Neste caso, a adição de Ni sobre o suporte Y_2O_3 contribuiu para o aumento da área específica, de apenas $6m^2g^{-1}$.

5.1.4 Redução à temperatura programada com H_2 (RTP- H_2)

O perfil de RTP do suporte Y, ilustrado na Figura 13, apresenta picos em $466^\circ C$ e em $513^\circ C$. De acordo com a literatura, espécies de óxidos de ítrio presentes na amostra sofrem redução parcial dentro da faixa de temperatura de $500-800^\circ C$ (WANG et al., 2014). Segundo Sun et. al. (2008), as espécies sofrem essa redução parcial devido à presença de oxigênio localizado na superfície do suporte, ou seja, as moléculas de H_2 consomem apenas os oxigênios disponíveis na superfície do material. Resultados similares foram encontrados por Passos et al. (2006). A amostra 50YS apresenta um pequeno pico de redução em $598^\circ C$ correspondendo, também, à redução parcial da espécie Y_2O_3 (LIU; HE, 2011).

Figura 13. Perfis de RTP dos suportes com diferentes teores mássicos de Y_2O_3

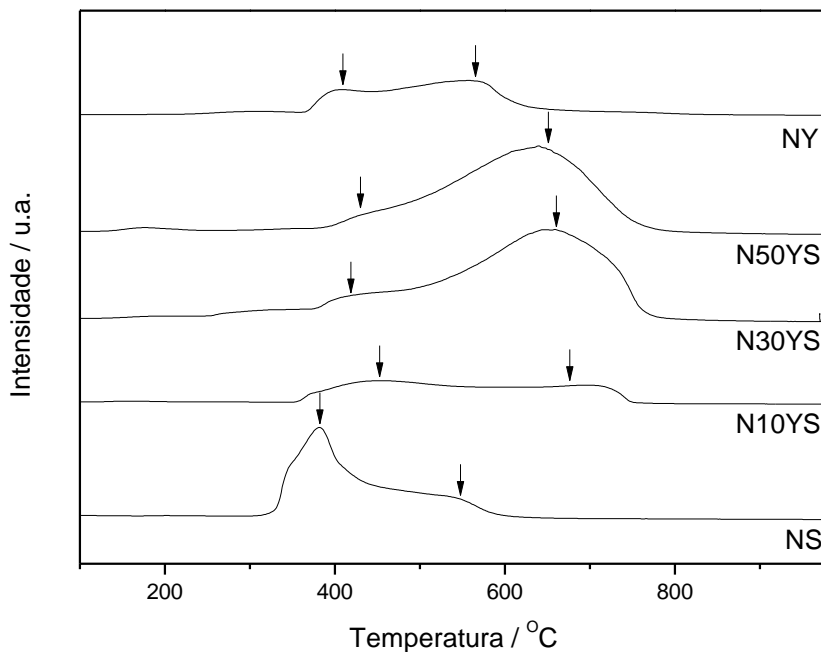


Já nos perfis RTP dos catalisadores, ilustrado na Figura 14, o pico presente entre $300^\circ C$ e $600^\circ C$, em todos os catalisadores, pode ser atribuído a redução de espécies $Ni(II)$ com fraca interação com o suporte, $Ni(II) \rightarrow Ni^0$, em que o $Ni(II)$ se encontra possivelmente, na fase NiO . Esse tipo de NiO é conhecido como NiO “microcristalito” e tem sido relatado como *free state* da fase ativa de Ni devido sua

alta mobilidade. A presença de NiO *free state* no catalisador é uma das principais razões pelas quais a desativação de catalisadores baseados em Ni ocorre rapidamente, pois essas espécies possuem grande mobilidade e facilmente se agregam, migram, ocasionando o crescimento de partículas em altas temperaturas com diminuição da dispersão da fase ativa. (THYSSEN, 2016).

Os picos que aparecem acima de 600°C para os catalisadores N10YS, N30YS e N50YS, referem-se ao Ni(II) com uma interação moderada/forte com o suporte. Percebe-se que, à medida que se aumenta o teor de Y₂O₃ no suporte os picos referentes à redução dessa espécie, da amostra N10YS até a N50YS, permanecem bem próximos - de 676°C para o N10YS até 660°C e 652°C para o N30YS e N50YS, respectivamente. Esta fase de Ni é descrita na literatura como *bound state* devido a sua forte interação com o suporte de SiO₂ modificado com Y₂O₃, o que dificulta a agregação e a migração das partículas de Ni reduzidas e facilita a maior dispersão destas. (THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2013; THYSSEN, 2016).

Figura 14. Perfis de RTP dos catalisadores com diferentes teores mássicos de Y₂O₃



O consumo total de H₂ obtido para os suportes Y e 50YS e todos os catalisadores foi calculado com base no padrão de redução do Ag₂O, utilizando-se as áreas dos picos de redução obtidos para cada amostra. O grau de redução foi

calculado considerando a temperatura de 600°C, mesma temperatura em que as amostras foram ativadas e submetidas à reação catalítica, como mostra a Tabela 3.

Observa-se uma diminuição do grau de redução a 600°C nos catalisadores mistos com a adição de Y_2O_3 no suporte, possivelmente devido presença de espécies da solução sólida $NiO-Y_2O_3$, que aumentam a interação $Ni(II)$ com o suporte, e assim os picos de redução apareceram a temperaturas mais elevadas. Esperava-se que o catalisador NY tivesse um menor consumo de H_2 a 600°C, já que em sua composição estão presentes apenas as espécies químicas que formam a solução sólida $NiO-Y_2O_3$, entretanto, observa-se que praticamente toda a redução ocorre antes de 600°C. O maior grau de redução observado para o catalisador NY e menor grau para os restantes, sugere que, possivelmente, a SiO_2 (ausente no catalisador NY) auxilia na melhor interação do suporte misto com a fase ativa, tendo influência entre os componentes constituintes da solução sólida e, conseqüentemente, suas temperaturas de redução são mais altas.

Tabela 3. Consumo de H_2 nas análises de RTP dos suportes e catalisadores

Amostra	Consumo Real de H_2 ($\times 10^{-5}$ mol)		Consumo Teórico de H_2 ($\times 10^{-5}$ mol)	Grau de redução à 600°C
	Ni(II)	Y_2O_3		
NY	13,4	----	13,4	100%
N50YS	7,3	----	13,4	54%
N30YS	8,4	----	13,4	63%
N10YS	10,2	----	13,4	76%
NS	13,4	----	13,4	100%
Y	---	3,12	45	7%
50YS	---	1,96	22,5	9%

5.2 Ensaio catalítico

Os ensaios catalíticos frente à reação de reforma a vapor de glicerol foram realizados a fim de avaliar a produção de H_2 bem como a distribuição dos produtos gasosos para cada catalisador.

Os valores médios dos rendimentos em produtos gasosos obtidos na reação bem como a formação de carbono estão apresentados na Tabela 4 e o rendimento ao longo da reação ilustrado na Figura 15.

Para comparação, foi realizado um teste catalítico sem catalisador. Neste teste, obteve-se alta conversão total do glicerol, 86%, sendo que deste total apenas 13% foram convertidos em produtos gasosos e os restantes 73% em produtos líquidos, evidenciando que a RVG na ausência de catalisador apresenta baixo rendimento em produtos gasosos. Neste caso, só foi observada uma pequena produção de H_2 e CO indicando que sem o catalisador a reação se dá por decomposição térmica do glicerol (Reação 2) (THYSSEN; ASSAF, 2014).

Tabela 4. Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos e carbono formado ao longo de 5h de reação

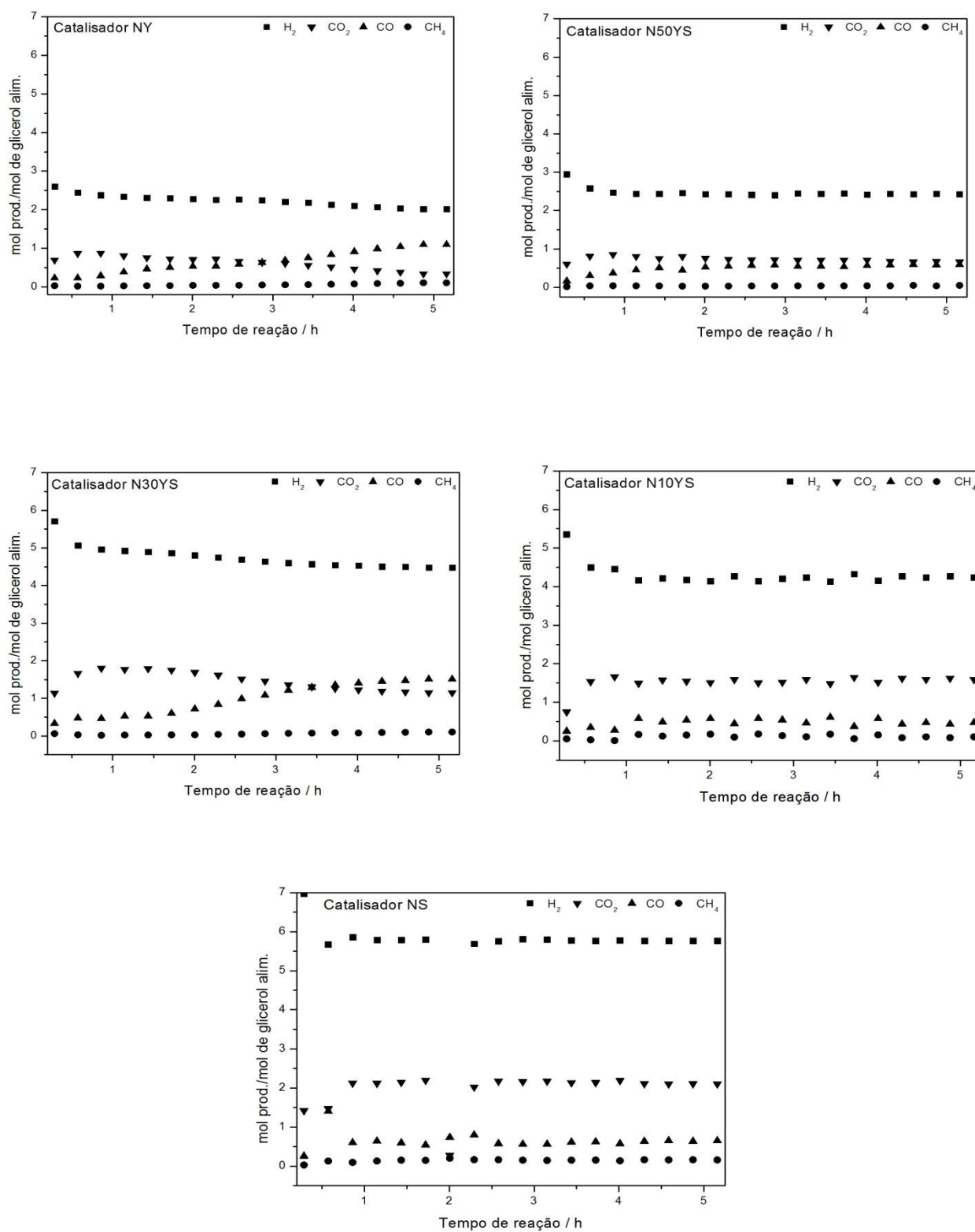
Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2/CO_2	CO_2/CO	X_T	X_G	X_L	C
NY	2,2	0,1	0,6	0,6	3,7	1,0	95	43	52	0,12
N50YS	2,5	0,1	0,5	0,7	3,6	1,4	94	43	51	0,26
N30YS	4,7	0,1	1,0	1,4	3,4	1,4	100	83	17	0,19
N10YS	4,3	0,1	0,5	1,5	2,9	3,0	100	70	30	0,34
NS	5,9	0,1	0,6	2,0	3,0	3,3	100	90	10	1,35
Sem catalisador	0,4	0,1	0,3	0	---	0	86	13	73	-

Rendimento médio em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol alim.), razão H_2/CO_2 (molmol⁻¹), razão CO_2/CO (molmol⁻¹), conversão total do glicerol (X_T - %), conversão do glicerol em produtos gasosos (X_G - %), conversão do glicerol em produtos líquidos (X_L - %), carbono formado (mmol/h)

Dos catalisadores testados ao longo de 5h de reação, o N10YS, N30YS e NS apresentaram os maiores rendimentos em H_2 e, também, os maiores valores de formação de CO_2 , comparativamente aos catalisadores NY e N50YS. Isto pode ser

explicado pela conversão do CO e H₂O em CO₂ e H₂ pela reação de deslocamento gás-água (Reação 3). Em relação a razão CO₂/CO, esperava-se obter um valor igual a 1, pois de acordo com a reação deslocamento gás-água (Reação 3) o equilíbrio levaria a um valor teórico igual a 1 (molmol⁻¹), onde a cada mol de CO formado na reação de decomposição direta do glicerol (Reação 2) se reagido com H₂O, gera-se CO₂ e H₂. Todos os catalisadores apresentaram razão CO₂/CO igual ou maior ao valor esperado se mostrando efetivos para tal conversão o que indica que o CO produzido na decomposição direta do glicerol (Reação 2) está sendo convertido a CO₂ e H₂ pela reação deslocamento gás-água (Reação 3).

Figura 15. Rendimento dos produtos gasosos obtidos para os catalisadores submetido à RVG



Pela reação de reforma a vapor de glicerol (Reação 1), tem-se que a razão teórica H_2/CO_2 seria de, aproximadamente, 2,3 ($mol\ mol^{-1}$). Entretanto, observa-se na Tabela 4 que todas as razões calculadas excedem o valor previsto em no mínimo 21% do que seria obtido pela razão estequiométrica no equilíbrio, revelando maior produção de H_2 em relação à produção de CO_2 . Isto indica que o excesso de H_2O utilizado no meio reacional favorece a RVG e, conseqüentemente, a produção de H_2 .

Um pequeno rendimento em CH_4 (0,1mol prod/mol glicerol alim) foi observado para todos os catalisadores e pode ser explicado baseando-se nas reações de metanação (Reações 6 e 7), em que CO e CO_2 seriam consumidos formando CH_4 . Entretanto, nas condições de excesso de água, as reações de metanação são deslocadas para a esquerda, com o CH_4 sendo consumido para produzir CO e CO_2 . O baixo rendimento em CH_4 também pode ser explicado pela sua reação de decomposição (Reação 9), formando H_2 e C , sendo favorecida a $600^\circ C$, temperatura na qual foram realizadas as reações.

Pela Tabela 4 observa-se que todos os catalisadores tiveram alta conversão do glicerol, entretanto, somente com os catalisadores NS e N30YS o glicerol foi convertido a maiores porcentagens de produtos gasosos. Os catalisadores NY, N50YS e N10YS tiveram as maiores conversões a produtos líquidos, comparativamente ao NS e N30YS. Dentre os produtos líquidos possíveis de serem formados pode-se destacar a acetona, ácido propanóico, 2-propanona, ciclopropanol, 2-haxanona, etanol, (MAIA, 2012; THYSSEN, 2016).

O catalisador NY apresentou a menor formação de carbono, entretanto também apresentou baixo rendimento em H_2 ; já para o catalisador NS observou-se a maior produção em H_2 , porém a maior formação de carbono. O catalisador que apresentou o melhor balanceamento entre rendimento em H_2 e formação de carbono foi o N30YS.

Estudos mostram que a adição de Y_2O_3 em uma quantidade ótima minimiza a deposição de carbono na superfície do catalisador, devido ao favorecimento à adsorção de H_2O , CO_2 e fragmentos de $\cdot OH$ (efeito “spillover”) na superfície do Ni. Desse modo, esses fragmentos de $\cdot OH$, bem como a dissociação de H_2O na superfície do Ni, que formam espécies reativas O^* e OH^* , interagem com o carbono depositado sobre a superfície catalítica liberando-o na forma de CO e CO_2 , evitando a deposição de carbono e possível desativação do catalisador (NOGUEIRA, 2014; LIU; WU; HE, 2014; BELLIDO, 2008).

Os catalisadores que apresentaram melhor atividade e rendimento em H_2 , aplicados à RVG, foram o NS e N30YS, porém apenas o último apresentou baixa formação de carbono, com 0,19mmol/h, contra 1,35mmol/h do NS. Assim sendo, o catalisador N30YS foi submetido à reação de reforma por um período de 12h para avaliação de sua estabilidade, sob as mesmas condições reacionais da reação catalítica de 5h.

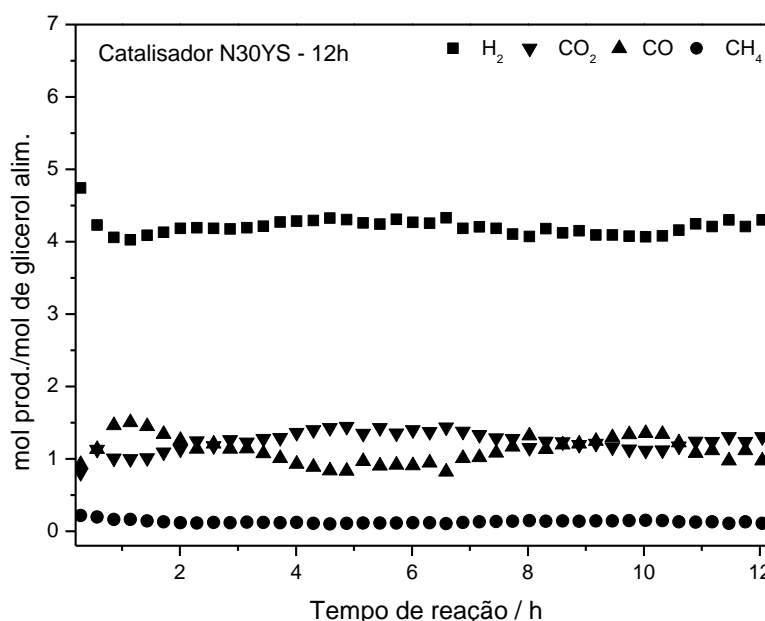
Teste de estabilidade com o catalisador N30YS

Tabela 5. Rendimento médio em produtos gasosos, razão H_2/CO_2 , razão CO_2/CO , conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos e carbono formado ao longo de 12h de reação

Catalisador	H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2/CO_2	CO_2/CO	X_T	X_G	X_L	C
N30YS – 12h	4,2	0,1	1,1	1,2	3,5	1,1	99	83	16	0,15
N30YS – 5h	4,7	0,1	1,0	1,4	3,4	1,4	100	83	17	0,19

Rendimento médio em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol alim.), razão H_2/CO_2 (molmol⁻¹), razão CO_2/CO (molmol⁻¹), conversão total do glicerol (X_T - %), conversão do glicerol em produtos gasosos (X_G - %), conversão do glicerol em produtos líquidos (X_L - %), carbono formado (mmol/h)

Figura 16. Distribuição dos produtos gasosos obtidos ao longo do ensaio catalítico do catalisador N30YS por 12h a 600°C



Este catalisador manteve-se estável durante as 12h de reação. A razão H_2/CO_2 apresentou valor experimental de 3,5 ($mol\ mol^{-1}$) contra 2,3 ($mol\ mol^{-1}$) teórico, revelando maior produção de H_2 do que CO_2 , fato diretamente relacionado ao excesso de H_2O utilizado no meio reacional. A razão CO_2/CO apresentou valor maior que $1\ mol\ mol^{-1}$, o que indica que o CO produzido na reação de decomposição direta do glicerol (Reação 2) está sendo convertido em CO_2 e H_2 na reação de deslocamento gás-água (Reação 3)

Este catalisador levou a 99% de conversão do glicerol, dos quais a maior parcela foi em produtos gasosos e apenas 16% em produtos líquidos.

Observou-se semelhança no rendimento médio em produtos gasosos comparativamente à reação realizada durante 5h, indicando que o catalisador se manteve igualmente ativo por 12h na conversão do glicerol. A formação de carbono também foi equivalente ao tempo de reação, com um pequeno decréscimo no valor de 0,19mmol/h da reação de 5h para 0,15mmol/h para a reação de 12h.

6. CONCLUSÃO

Pelas análises de EDX pode-se evidenciar a eficácia do método de preparação dos suportes e catalisadores, apresentando pequenas diferenças entre os valores teóricos e experimentais.

As análises de fisissorção de N_2 mostraram uma diminuição da área específica do catalisador conforme aumentou o teor mássico de Y_2O_3 no suporte. Porém, após a adição de Ni aos suportes, este contribui com o aumento da área.

Nos difratogramas dos catalisadores, pode-se identificar a presença de solução sólida $NiO-Y_2O_3$ para as amostras NY, N50YS, N30YS e N10YS, bem como a atuação da Y_2O_3 como promotor catalítico de forma a favorecer a dispersão do Ni no suporte.

As análises de RTP evidenciaram a existência de forte interação da fase ativa com o suporte nos catalisadores N10YS, N30YS e N50YS pela presença de picos de redução acima de $600^{\circ}C$, enquanto que os catalisadores NS e NY apresentaram redução total até $600^{\circ}C$, mesmo com a existência de solução sólida no catalisador NY, revelado nas análises de DRX. Isso indica que o catalisador que possui apenas Y_2O_3 ou SiO_2 como suporte em sua composição não exibe uma interação tão forte com a fase ativa quanto os catalisadores que possuem ambos como aditivos.

Observou-se que a adição $Y_2O_3-SiO_2$ levou a maior interação do suporte com a fase ativa do catalisador, formando solução sólida $NiO-Y_2O_3$. Este fato pode ser observado nas análises de DRX e RTP através da ausência de picos de difração correspondentes a espécie NiO e pelas altas temperaturas de redução observadas para os catalisadores com suportes mistos, respectivamente.

O catalisador que apresentou melhor desempenho na reação de reforma a vapor de glicerol foi N30YS, que demonstrou equilíbrio entre uma menor deposição de carbono e um bom rendimento em H_2 .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, p.355-364, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal do biodiesel abril 2016.** Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 06 mai. 2016.

ALDABO, R. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era.** São Paulo: Artliber, 2004, 180p.

ASENCIOS, Y. J. O. **Reações de reforma de biogás sobre catalisadores de NiO-MgO-ZrO₂ e NiO-Y₂O₃-ZrO₂.** 2013. 122f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

AUTHAYANUN, A.; ARPORNWICHANOP, A.; PATCHARAVORACHOT, Y.; WIYARATN, W.; ASSABUMRUNGRAT, S. Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p. 267-275, 2011.

AVERY, H. E. **Cinética química básica y mecanismos de reacción.** Barcelona: Reverte. 1982. 190 p.

BELLIDO, J. D. A. **Estudo de catalisadores de Ni suportados em ZrO₂ modificados aplicados em reações de reforma.** 2008. 203f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008

BOCKRIS, J. O'M. The hydrogen economy: its history. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p. 2579-2588, 2013.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction.** New York: John Wiley & Sons, 2007. 911p.

CAMPBELL, I. M. **Catalysis at surfaces.** Londres: Chapman and Hall LTD, 1988, 250p.

CARDOSO, D. **Introdução a catálise heterogênea.** São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987. p.22.

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

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Ed. Moderna Ltda, 1981, p.377.

DOU, B.; DUPONT, V.; RICKETT, G.; BLAKEMAN, N.; WILLIAMS, P. T.; CHEN, H.; DING, Y.; GHADIRI, M. Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3540-3547, 2009.

DROGUETT, S. E. **Elementos de catálisis heterogênea**. Washington, D.C.: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983. 116 p.

FARRAUTO, R.; HWANG, S.; SHORE, L.; RUETTINGER, W.; LAMPERT, J.; GIROUX, T.; LIU, Y.; ILINICH, O. 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

FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 659-666, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989. p. 352.

GAO, J.; HOU, Z.; GUO, J.; ZHU, Y.; ZHENG, X. . 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.

GROEN, J. C.; **Mesoporous Zeolites Obtained by Desilication**, Ph D Thesis, Delf University of Technology of Netherlands, 225f., 2007.

HIRAI, T.; IKENAGA, NO.; MIYAKE, T.; SUZUKI, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. **Energy & Fuels**, v.19, p. 1761–1762, 2005.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Homogeneous and heterogeneous catalysis. In: Inorganic Chemistry. England: Pearson Education Limited, 2005 p. 786-812.

IRIONDO, A.; CAMBRA, J. F. BARRIO, V. L. GUEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L.; SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J.L.G. Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 83-93, 2011.

KIRUMAKKI, S. R.; SHPEIZER, B. G.; SAGAR, G. V.; CHARY, K. V. R.; CLEARFIELD, A. Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Structure–activity correlation. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 319-331, 2006.

KOUSHI, K.; CHOURDAKIS, N.; MATRALIS, H.; KONTARIDES, D.; PAPADOPOULOU, C.; VERYKIOS, X. Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 129-141, 2016.

LACROIX, B. **Influence des défauts cristallins sur les changements de phase induits par faisceaux d'ions dans les films minces d'oxyde d'yttrium Y₂O₃**. 2006. 264f. Thèse (Doctorale sciences et ingénierie en matériaux) - Faculté des Sciences Fondamentales et appliquées, Poitiers, 2006

LIU, H.; HE, D. Properties of Ni/Y₂O₃ and its catalytic performance in methane conversion to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14447-14454, 2011.

LIU, H.; WU, H.; HE, D. Methane conversion to syngas over Ni/Y₂O₃ catalysts — Effects of calcination temperatures of Y₂O₃ on physicochemical properties and catalytic performance. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 81-86, 2014.

MA, H.; ZHANG, R.; HUANG, S.; CHEN, W.; SHI, Q. Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol at low temperature. **Journal of Rare Earths**, v. 30, p. 683-690, 2012.

MAIA, T. A. **Desenvolvimento de catalisadores de Ni/CeO₂-ZrO₂ com adição de promotores para a produção de hidrogênio e/ou gás de síntese a partir da reação de reforma a vapor de álcoois**. 2012. 273f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012

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

NIAZ, A.; MANZOOR, T.; PANDITH, A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 457-469, 2015.

NOGUEIRA, F. G. E. **Catalisadores de Ni promovidos com Mg e Nb para reforma a vapor do ácido acético como molécula modelo de bio-óleo**. 2014. 107f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

OXFORD, C. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1: Power Diffraction File (PDF): 27-605, File (PDF): 43-1036, File (PDF): 71-1179. Oxford Cryosystems, 1996-2004.

PASSOS, F. B.; OLIVEIRA, E. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Effect of the support on the mechanism of partial oxidation of methane on platinum catalysts. **Catalysis Letters**, v. 110, p. 261-267, 2006.

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.

RAMÍREZ-HERNANDEZ, G. Y.; VIVEROS-GARCÍA, T.; FUENTES-RAMÍREZ, R.; GALINDO-ESQUIVEL, I. R. Promoting behavior of yttrium over nickel supported on alumina-yttria catalysts in the ethanol steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.30, p, 1-12, 2016.

RIBEIRO, V. M.; RABELO NETO, R. C.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Catalisadores de Ni suportados para produção de H₂ a partir da reforma do ácido acético. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 16, 2011, Campos do Jordão. **Anais...**São Paulo, 2011, p. 1733-1738.

RHEIN, M.; RINTOUL, S. R.; , AOKI, S.; CAMPOS, E.; CHAMBERS, D.; FEELY, R. A.; GULEV, S.; JOHNSON, G. C.; JOSEY, S. A.; KOSTIANOV, A.; MAURITZEN, C.; ROEMMICH, D.; TALLEY, L. D.; WANG, F. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. **Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge: United Kingdom: New York, 2013, p. 291-294.

SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. O Combustível “Hidrogênio”. **Millenium– Revista do ISPV**, n. 31, p. 252-270, 2005.

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.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L. ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química inorgânica**. Tradução de Roberto de Barros Faria e Cristina Maria Pereira dos Santos. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848p.

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, 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.

SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Steam reforming of glycerol for hydrogen production: Modeling study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 1408-1418, 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOBRINO, F. H.; MONROY, C. R.; PÉREZ, J. L. H. Biofuels and fossil fuels: Life Cycle Analysis (LCA) optimisation through productive resources maximisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2621-2628, 2011.

SUN, G. B.; HIDAJAT, K.; WU, X. S.; KAWI, S. A crucial role of surface oxygen mobility on nanocrystalline Y_2O_3 support for oxidative steam reforming of ethanol to hydrogen over Ni/Y_2O_3 catalysts. **Applied Catalysis**, v. 81, p. 303-312, 2008.

SZABÓ, Z.; KALLÓ, D. Contact catalysis. New York: Elsevier Scientific Publishing, 1976.

TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118-127, 2013.

THYSSEN, V. V.; ASSAF, E. M. $Ni/La_2O_3-SiO_2$ 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 $La_2O_3-SiO_2$ 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 Al_2O_3 and SiO_2 assessed in glycerol steam reforming reaction. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 26, n. 1, p. 22-31, 2015.

THYSSEN, V. V. Catalisadores $Ni/MgO-SiO_2$ aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. 2016. 137f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações** 2.ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

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

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

WANG, Y.; WANG, L.; GAN, N.; LIM, Z.; WU, C.; PENG, J.; WANG, W. G. Evaluation of $Ni/Y_2O_3/Al_2O_3$ catalysis for hydrogen production by autothermal reforming of methane. **Hydrogen Energy**, v. 39, p. 10971-10979, 2014.