

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> VIA REFORMA A VAPOR DE ÁCIDO  
PROPIÔNICO GERADO PELO TRATAMENTO DE ÁGUAS  
RESIDURÁRIAS SOBRE CATALISADORES Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
EFEITO DO TEOR DE CaO NO SUPORTE

DEDALUS - Acervo IQSC



30800040344

FERNANDO OLmos DUARTE FIGUEIREDO

Monografia de conclusão de curso de  
Bacharelado em Química sob orientação da  
Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf do Instituto  
de Química de São Carlos, Universidade de  
São Paulo.

SÃO CARLOS – SP

2015

À Luiz Felipe Bastardo (in memoriam).

*"As nuvens, meu irmão, são leviandades da criação".*

*Millôr Fernandes.*

## RESUMO

Resumo: O uso de H<sub>2</sub> como transportador de energia é uma alternativa promissora a fim de reduzir a dependência de combustíveis fósseis. Uma fonte sustentável e promissora de H<sub>2</sub> é o biogás e os ácidos graxos voláteis (AGV) produzidos no tratamento anaeróbio de efluentes. Estes AGV (ácido acético, ácido propiónico e ácido butírico) podem ser convertidos em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> por meio de reforma a vapor após uma recuperação adequada do processo de tratamento. Catalisadores à base de níquel são amplamente utilizados em reações de reforma e apresentam alta atividade para quebrar a ligação CC. O objetivo deste trabalho foi o estudo de catalisadores de Ni suportados em CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados na reforma a vapor de ácido propiónico (SRPA), a fim de correlacionar o efeito de CaO sobre o desempenho catalítico.

As amostras foram caracterizadas por Energia dispersiva de raios X (EDX), Difração de Raios X (DRX), Área superficial específica (B.E.T.), FT-IR com piridina adsorvida, Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.), Redução à Temperatura Programada (RTP) e Dessorção a Temperatura Programada (TPD). A reforma a vapor do ácido propiónico foi conduzida em um reator de leito fixo à temperatura de 600°C. Nas condições da reação, observou-se que a adição do Ca no catalisador por impregnação enfraqueceu as interações do Ni com o suporte, e o catalisador sem aditivos, NiAl foi o que obteve maior seletividade para a reforma. Observou-se também que a adição de Ca mudou a seletividade da reação, sugerindo um favorecimento da cetonização do ácido propiónico na presença do promotor.

3.3.2.1 Caracterização das amostras	31
3.3.2.2 Propriedades catalíticas	31
3.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	32
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	34
4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRASARO	34
4.1.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (B.E.T.)	35

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>4</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>5</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 PREPARAÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA TOTAL.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP-H<sub>2</sub>) E DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-H<sub>2</sub>) .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) COM PIRIDINA ADSORVIDA.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3 ENSAIOS CATALÍTICOS .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1 REFORMA A VAPOR.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2 CÁLCULOS RELATIVOS AO TESTE CATALÍTICO .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.2.1 CÁLCULOS DAS CONVERSÕES DO ÁCIDO .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.2.2 PRODUTOS FORMADOS E SELETIVIDADE .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.).....</b>	<b>32</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX) .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA TOTAL (B.E.T) ...</b>	<b>35</b>

4.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	36
4.1.4 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP).....	39
4.1.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) COM PIRIDINA ADSORVIDA.....	41
4.2 ENSAIOS CATALÍTICOS .....	44
4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.) .....	48
5 CONCLUSÕES .....	50
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

estudo contínuo

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios oriundos do contínuo aumento da população mundial e do desenvolvimento econômico é fornecer mais energia enquanto limita-se a emissão de gases do efeito estufa (GEE) no meio ambiente. O aumento drástico nas concentrações de dióxido de carbono, metano e óxidos nitrosos na atmosfera, a diminuição do pH da superfície do oceano e aumento da temperatura atmosférica mostram que a atividade humana afeta sistemas geoquímicos em uma escala global [1,2].

Nos últimos anos, cada vez mais se debateu as consequências da sucessiva emissão de gases poluentes em nossa atmosfera, principalmente os óxidos de enxofre, carbono e nitrogênio originados da queima de combustíveis fósseis. Quando estes gases estão expostos na atmosfera, muitos são os efeitos que produzem, como a chuva ácida, que é a designação dada à chuva, ou qualquer outra forma de precipitação atmosférica, cuja acidez seja substancialmente maior do que a resultante do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) atmosférico dissolvido na água precipitada [3]. A principal causa dessa acidificação é a presença, na atmosfera terrestre, de gases e partículas ricas em enxofre e nitrogênio reativo, com consequências como acidificação de corpos d'água, corrosão de construções, danos à vegetação, etc. Mas talvez a principal consequência da emissão destes gases seja o efeito estufa, cujo principal responsável é o  $\text{CO}_2$ , e promove uma aceleração no aquecimento do planeta [4].

O maior e mais abrangente relatório sobre mudanças climáticas, divulgado em 2014 pela ONU (Organização das Nações Unidas), apontou que, se não houver redução imediata na emissão de gases de efeito estufa, a vida no planeta pode ficar cada vez mais ameaçada. Caso as emissões de gases do efeito

estufa continuem crescendo às atuais taxas ao longo dos próximos anos, a temperatura do planeta poderá aumentar até 4,8 graus Celsius neste século – o que poderá resultar em uma elevação de até 82 centímetros no nível do mar e causar danos importantes na maior parte das regiões costeiras do globo [5].

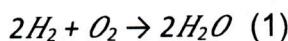
As principais fontes de emissões de GEE são devido à combustão de gás natural, carvão, petróleo e seus derivados para inúmeros usos como transporte e fins industriais. Por exemplo, o petróleo representa 39% das emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas com hidrocarbonetos. O GN representa 20%, com carvão e as outras fontes de emissão representando o restante [6,7].

A utilização dos combustíveis fósseis apresenta outros empecilhos além da emissão de gases poluentes, podendo-se destacar o fato de que a localização geográfica de suas reservas serem limitada. Apesar disto, sua demanda ainda é global [8], o que nos leva a um impacto ambiental e social que inclui não somente extração, mas também o transporte partindo destas poucas regiões produtoras para todo o planeta, ocasionando eventualmente grandes vazamentos durante estas atividades. As consequências são desastrosas não somente para o meio ambiente, mas também até para as pessoas envolvidas indiretamente com a atividade petrolífera [9].

O uso mais eficiente de combustível tem focado a pesquisa atual sobre novas fontes de energia que não emitam gases de efeito estufa, que podem ser formas eficazes de diminuir gradualmente a quantidade de emissões de GEE. Diante este cenário, as células eletroquímicas a combustível movidas a hidrogênio têm recebido particular atenção, surgindo como uma energia de futuro por serem tecnologias realmente promissoras para a geração de energia limpa.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química diretamente em energia elétrica, sem promover a combustão.

As células que usam hidrogênio tem maior eficiência de conversão de energia do que os motores a gasolina e diesel convencionais, uma vez que elas produzem apenas água como produto (Equação 1) sem qualquer emissão de poluentes, ao contrário do metanol e etanol, que também produzem CO<sub>2</sub> como produto da oxidação completa, tornando-o um combustível extremamente limpo e de grande interesse ambiental.



**Equação 1:** Reação global de oxidação de hidrogênio, na presença de O<sub>2</sub>

O Hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, correspondendo a aproximadamente 75% da massa total e, apesar de ser muito inflamável, apresenta um elevado coeficiente de difusão, fazendo com que ele dificilmente se acumule em grandes quantidades em um vazamento, o que o torna menos perigoso que outros combustíveis líquidos. Além disso, não apresenta riscos à saúde. A vantagem de sua utilização em células a combustível está no fato de apresentar uma taxa de oxidação elevada, por ser uma molécula muito simples, e de não apresentar intermediários que inativam o catalisador, como no caso do metanol, etanol e outros combustíveis que apresentam outras rotas de oxidação [10].

O mundo produz de milhões de toneladas/ano de hidrogênio hoje para fins industriais e comerciais, mas a maior parte dessa produção ainda é baseada em combustíveis fósseis, quer seja a partir da reforma de gás natural, ou da eletrólise da água usando eletricidade produzida a partir do carvão, gás natural, petróleo, ou nuclear [11-13]. As fontes de energia renováveis, por outro lado, são fontes de energia desejadas para a produção de hidrogênio, devido à sua diversidade, abundância e potencial de sustentabilidade. Vêm sendo mostrado que há muitos desafios para a produção de hidrogênio a partir de energias

renováveis - e talvez a maior delas seja reduzir o custo para ser competitivo com a gasolina e o diesel.

O hidrogênio renovável pode ser produzido de várias maneiras:

- Eletrólise - separação da água em hidrogênio e oxigênio usando eletricidade a partir de uma das muitas fontes renováveis;
- Conversão de biomassa - seja através de conversão termoquímica ou bioquímica de produtos intermediários, que podem então ser reformados a hidrogênio; ou técnicas de fermentação que produzem hidrogênio diretamente;
- Conversão de energia solar - seja por termólise ou fotólise da água<sup>[14]</sup>.

A biomassa pode ser utilizada para produzir hidrogênio sem uma mudança líquida de CO<sub>2</sub> na atmosfera, e por isso poderá desempenhar um papel importante como fonte de hidrogênio renovável e sustentável no futuro. Ácidos graxos voláteis (AGV) derivados da fermentação por via anaeróbia da biomassa orgânica podem servir como principais plataformas para a produção de biocombustíveis e produtos químicos na era pós-combustível fóssil<sup>[15,16]</sup>.

Várias tecnologias químicas e biológicas estão disponíveis para gerar hidrogênio a partir da biomassa. Durante as últimas décadas, a biomassa renovável tem sido considerada como uma matéria-prima potencial para o processo de gaseificação para a produção de gás de síntese (uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono). Este processo pode ser realizado com ou sem um catalisador<sup>[17,18]</sup>. No entanto, os processos de gaseificação típicos têm a desvantagem de baixo rendimento térmico (30-50%) devido a grandes quantidades de água na biomassa.<sup>[19]</sup>

Outra tecnologia de produção hidrogênio é a pirólise rápida da biomassa seguida da reforma a vapor catalítica do óleo pirolítico resultante (bio-óleo), o

qual corresponde a uma mistura complexa de vários compostos oxigenados alifáticos / aromáticos [20]. Porém, as tentativas para produzir hidrogênio a partir de bio-óleo usando reforma a vapor foram esbarram na rápida desativação do catalisador causada pela deposição de coque nos mesmos [21]. Uma abordagem mais realista tem sido proposta com o uso de componentes individuais presentes no bio-óleo, tais como ácido acético, ácido butírico e propiônico.

A fermentação ácida e a digestão anaeróbia são processos largamente usados no tratamento de lamas de águas residuárias e resíduos orgânicos, uma vez que resulta em uma significante redução do volume e da massa dos resíduos utilizados. Após a hidrólise enzimática dos resíduos por microrganismos, os resíduos orgânicos são convertidos em vários ácidos graxos de cadeia curta, tais como o ácido acético, propiônico e butírico. Esses ácidos graxos voláteis são convertidos anaerobicamente em dióxido de carbono e gás metano, um biogás usado como fonte renovável de energia. Porém, a formação de metano é uma reação muito lenta devido ao lento crescimento de microrganismos formadores do gás. Além disso, o efeito estufa causado pelo metano é muito mais severo do que o causado pelo CO<sub>2</sub>, e quando ele é produzido desta maneira contém muitas toxinas como o sulfeto de hidrogênio.

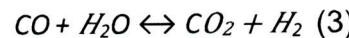
Por isso, Jeong e colaboradores [22] propuseram um processo alternativo para a produção de hidrogênio a partir de biomassa que envolve a fermentação ácida da mesma para gerar ácidos graxos voláteis (AGV) seguindo com uma reforma a vapor destes antes de os mesmos serem convertidos a metano. Essa reforma foi feita de forma eficaz em um reator de leito fixo na presença de catalisadores de platina suportados em alumina. Um rendimento acima de 60% de hidrogênio foi mantido durante 10 h utilizando-se um catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% em massa de Pt). Mesmo concluindo-se que a reforma contínua dos AGV é viável utilizando estes tipos de catalisadores, os mesmos foram desativados por coque formado em seus poros.

Portanto, são necessários testes preliminares com o uso de componentes modelos para se projetar um catalisador eficiente. Neste trabalho, o ácido propiônico (HProp), sendo um dos componentes mais representativos nesta etapa de tratamento de águas residuárias [23], foi escolhido como um composto modelo. Estequiométricamente, a reforma a vapor do HProp pode ser representada como se segue na Equação 2:



**Equação 2:** Reação da reforma a vapor do Hprop [19].

Após essa reação, ocorre também a “water-gas shift reaction” (reação de deslocamento gás-água), que transforma CO em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, como mostrada pela Equação 3:



**Equação 3:** Reação de deslocamento gás-água [19].

Portanto, o processo global pode ser representado pela Equação 4, nos fornecendo uma quantia de 7 mols de H<sub>2</sub>:



**Equação 4:** Reação global da reforma do HProp

A reação de reforma pode ser catalisada por vários metais de transição. Normalmente, são cada vez mais utilizados catalisadores de Ni suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ou MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, para se impregnar o metal do catalisador, uma vez que esses suportes promovem maior dispersão da fase ativa, proporcionando maior contato entre reagentes e fase ativa, e possivelmente maior número de sítios ativos onde ocorrerão as reações desejadas. Dentre os óxidos para suporte para a reforma a vapor, os à base de alumina são muito utilizados devido às suas propriedades químicas e físicas. Esse óxido oferece boa resistência mecânica e estabilidade térmica. O Ni aparece como um metal muito ativo nas indústrias de

catalisadores por ser extremamente barato e suficientemente ativo para estimular sua utilização em escala industrial [24-26]. Além disso, este metal é geralmente utilizado para a fase ativa para conduzir a reforma a vapor de compostos orgânicos, tais como metano, etanol e glicerol, devido à alta atividade na quebra de ligações C-C e C-H [27,28]. Catalisadores de metais nobres são muito mais ativos, porém são de custo muito elevado para o uso comercial [29]. Catalisadores de ferro podem ser oxidados, e o cobalto dificilmente mantém a estabilidade no estado metálico quando submetido a razões de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O típica das condições de reforma a vapor. Desta forma, o níquel suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta grande vantagem, tanto sob o ponto de vista catalítico, como do econômico.

Porém, nas condições empregadas para a reforma, este catalisador tem se mostrado bastante sensível à desativação pela deposição de carbono e sinterização da fase metálica [30]. Assim sendo, com o fim de prolongar a vida útil e a estabilidade dos catalisadores de níquel suportados, promotores de metais alcalinos terrosos, tais como cálcio e magnésio, podem ser adicionados, pois podem atuar como modificadores do suporte e/ou da fase ativa, aumentando a atividade e a resistência à desativação durante as reações a altas temperaturas, uma vez que aceleram a oxidação do carbono, reduzindo a deposição de coque [26]. O uso de aditivos e promotores básicos tais como metais alcalinos tem sido sugerido como uma alternativa para neutralizar os sítios ácidos do  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31]. Ainda não há na literatura referências sobre a reforma a vapor do ácido propiônico, sendo de difícil análise qual a substância que possui o melhor desempenho frente à esta reação. Pesquisadores mostram que pequenas quantidades de MgO sobre catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causou uma diminuição significativa na deposição de coque em reações de reforma a vapor de etanol devido à diminuição da acidez suporte [32].

O cálcio é um metal com propriedades básicas e vem sendo testado como catalisador por diversos grupos de pesquisa em diferentes tipos de reações, tais como a reforma a seco de metano, síntese Fischer-Tropsch, desidrogenação de propano e hidrodessulfurização de matérias-primas de petróleo [33]. Por isto, sabe-se que o CaO tem alta atividade catalítica em reações diferentes e resistência à deposição de coque. Assim, neste trabalho o efeito da adição de cálcio sobre catalisadores Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi estudada com o objetivo de diminuir a acidez de suporte e, consequentemente, a formação de etileno e também de deposição de carbono na reacção de reforma a vapor do ácido propiônico (RVHPr).

## 2 OBJETIVOS

Tendo em vista a necessidade de se encontrar rotas alternativas para a geração de energia e conhecendo as vantagens obtidas pelo uso do H<sub>2</sub>, assim como a necessidade de se propor novas aplicações para a biomassa resultante do tratamento de lamas de águas residuárias e de resíduos orgânicos, o objetivo deste trabalho foi preparar, caracterizar e estudar o desempenho de catalisadores de Ni suportado em matrizes mistas CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como o efeito do teor de CaO no processo de obtenção de H<sub>2</sub> via reforma a vapor de ácido propiônico, um sub-produto do tratamento de água residuária.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARAÇÃO

Foram preparados suportes mistos CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com porcentagens mássicas de 5%, 10% e 15% de Ca em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A obtenção destes materiais foi a partir do método de impregnação aquosa de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, previamente tratado a 800°C, por 3h, com rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Na impregnação, o sal de cálcio foi pesado, dissolvido em água destilada e adicionado a um balão, juntamente com a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, previamente tratada. Em seguida, o balão foi acoplado a um rotoevaporador, à baixa pressão. Este sistema foi mantido à temperatura de 75°C até a remoção do solvente. Após isto, os suportes foram levados à estufa, a 80°C por 24h para eliminar o excesso de solvente. Em seguida, os suportes mistos foram então obtidos pelo tratamento térmico a 800°C, por 3h, com rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar sintético para obtenção das fases oxidadas.

Após a obtenção dos suportes, 10% em massa de Ni foi incorporado aos mesmos. Os catalisadores foram obtidos pelo método da impregnação aquosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O sobre os suportes preparados, seguindo os mesmos passos descritos para a obtenção dos suportes. O tratamento térmico dos catalisadores foi feito a 500°C, com rampa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>, por 3h, sob fluxo de ar sintético e pressão atmosférica.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 3.2.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de Raios X é uma técnica essencial para a caracterização microscópica de materiais. As análises por EDX, que é uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios X, proporciona informações sobre a distribuição elementar e composição química média dos elementos no catalisador. Sistemas de EDX são montados em microscópios eletrônicos de varredura e usam um feixe primário do microscópio para gerar raios X característicos, uma vez que cada elemento tem uma estrutura única e os elétrons de um determinado átomo possuem energias específicas e distintas para cada tipo específico de elemento.

Os átomos da amostra são irradiados com fótons primários de raios X de alta energia, e assim, são ejetados elétrons na forma de fotoelétrons. Isso cria lacunas em um ou mais orbitais nestes átomos, convertendo-os em íons instáveis. As lacunas dos orbitais internos são então preenchidas com elétrons dos orbitais mais externos, para restaurar a estabilidade do átomo. Com estas transições, pode ser emitida energia na forma de fóton de raios X secundário (resultante da interação dos fótons primários com a amostra), fenômeno conhecido como fluorescência.

Após incidirem na amostra, os raios X passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si dopado com Li, e então são produzidas cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons pelo cristal. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia ( $E$ ) que, por sua vez está relacionada com a frequência da onda eletromagnética/raio X ( $\nu$ ), pela relação  $E=h \cdot \nu$ , sendo  $h$  a constante de Planck. A equação Moseley (Equação 5) pode ser reformulada em termos de energia conforme a Equação 6:

$$\nu^{1/2} \alpha Z \quad (5)$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (6)$$

Onde:

E= energia dos fótons

h= constante de Planck

Z= número atômico do elemento X

C= constante

Esta carga elétrica é transformada num pulso por um transistor. O pulso de tensão de amplitude proporcional à energia do fóton é amplificado e transferido por um cabo até o processador de pulsos. Nele a amplitude é medida, transformada num número e mostrada na tela. Fótons de energia correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector de EDX quase simultaneamente, e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda, também de modo simultâneo. O espectro de raios X consiste de uma série de picos representativos do tipo e quantidade de cada amostra [34,35].

Foram feitas pastilhas dos catalisadores para realização das análises. As pastilhas foram coladas em fita adesiva de dupla face de carbono e 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 10mm<sup>2</sup>, 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.

### 3.2.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA TOTAL

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller elaboraram um método matemático (B.E.T) que permite determinar a área superficial específica, cuja base é a determinação do volume de nitrogênio adsorvido na monocamada, através de adsorções e dessorções, a diversas pressões relativas ( $P/P_0$ ) na temperatura do nitrogênio líquido. Esse processo é conhecido como Fissorção de  $N_2$  [36]. O conhecimento da área específica de um catalisador é importante na interpretação de sua atividade catalítica, uma vez que a catálise heterogênea é um fenômeno de superfície, e a área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados [37]. Também, o formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção de reagentes, dessorção dos produtos formados e podem interferir sobre a seletividade de uma reação catalítica.

As técnicas de adsorção gasosa envolvem, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para formar camadas monomoleculares adsorvidas nas superfícies analisadas. A análise é feita colocando-se uma determinada quantidade de amostra em um recipiente de vidro com volume e temperatura precisamente conhecidos, e este é submetido à temperatura do  $N_2$  líquido. Nitrogênio é fornecido ao sistema em temperatura ambiente e pressão conhecida. Então, é computada a quantidade molar de gás adsorvido no equilíbrio pela variação de pressão de gás quando quantidades de gás da porta-amostra são admitidas adsorvidas sobre a amostra. Valores diferentes de  $P/P_0$  são utilizados e os valores do volume adsorvido são determinados. Com a equação de B.E.T. (Equação 7), pode-se determinar o volume adsorvido de  $N_2$  para a formação de uma monocamada ( $V_m$ ):

$$\frac{P}{v(Po-P)} = \frac{1}{CVm} + \frac{C-1}{CVm} (P/Po) \quad (7)$$

Onde:

$v$  = volume de  $N_2$  adsorvido à pressão relativa  $P/Po$ ;

$Vm$  = volume de  $N_2$  para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

$Po$  = pressão de saturação do  $N_2$  líquido;

$C$  = constante de saturação do sistema gás-sólido;

Uma curva de  $\frac{P}{v(Po-P)}$  versus  $(P/Po)$  pode ser construída. É a chamada isoterma de adsorção. Os coeficientes angular ( $\frac{C-1}{CVm}$ ) e linear ( $\frac{1}{CVm}$ ) são determinados, obtendo-se os valores de  $Vm$  e  $C$ , respectivamente. Utilizando o  $Vm$  ( $cm^3$ ) obtido, determina-se a área superficial específica ( $S_g$ ) do catalisador através da Equação 8:

$$S_g = n \cdot \sigma \cdot Vm / m_a \quad (8)$$

Onde:

$n = 6,023 \times 10^{23}$  moléculas  $cm^{-3}$

$m_a$  = massa da amostra em gramas

$\sigma$  = área da cobertura de uma molécula de  $N_2$  adsorvido ( $16 \text{ \AA}^2$ ) [38]

A área superficial específica foi determinada através do método B.E.T., utilizando um equipamento Quantachrome NOVA-1000.

orientações ao redor da amostra.

A radiação refletida é, então, registrada no difratograma, o qual é um gráfico

### **3.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)**

A identificação dos componentes e estruturas cristalinas pode ser determinada por meio da difração dos raios X difratados quando uma amostra é irradiada. Cada material cristalino difrata os raios X em diferentes direções e intensidade, o que torna possível a identificação de sua estrutura cristalina [35]. Qualquer radiação eletromagnética pode sofrer difração quando passa por uma série de obstáculos ordenados de maneira regular, cuja distância entre eles seja aproximadamente igual ao do comprimento de onda da radiação incidente [39].

Do mesmo modo, para que a difração de raios X possa ocorrer, é necessário que o espaçamento entre as camadas de átomos sobre o qual ele incide seja aproximadamente igual ao seu comprimento de onda, e que os centros espalhadores estejam espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular [40]. Um feixe de raios X, quando atinge a superfície de um cristal em um ângulo  $\theta$ , tem uma parte espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos, onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe.

Neste tipo de análise, a amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X. Se for cristalina, é constituída por um grande número de cristalitos orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Assim, todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexões e apresentará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente [41].

A radiação refletida é registrada, e o registro é conhecido como difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de

Bragg ( $2\theta$ ). Nele, uma série de picos aparece, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, podendo-se identificá-la. Para isso, utiliza-se a Lei de Bragg (Equação 9):

$$n.\lambda=2d.\sin\theta \quad (9)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $n$  é a ordem de reflexão e  $d$  a distância entre os planos interreticulares.

Deste modo, submetendo-se uma amostra cristalina a um feixe de raios X de determinado comprimento de onda e traçando um gráfico com a intensidade de radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtém-se por meio dos máximos de difração um conjunto de distâncias entre os planos cristalinos.

É possível identificar os principais minerais presentes por comparação com dados de referência do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), uma vez que os cristais que constituem os diferentes minerais apresentam distâncias interplanares diferentes. Para essas análises, foi utilizado um Difratômetro Rigaku Multiflex com radiação  $K\alpha$  do cobre  $\lambda=1,5418\text{\AA}$ , tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura de  $2^\circ\text{min}^{-1}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ .

### 3.2.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP-H<sub>2</sub>) E DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-H<sub>2</sub>)

A redução à temperatura programada permite determinar as fases redutíveis do material, tendo como fundamento a medida do consumo de hidrogênio associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra. Esta técnica utiliza a passagem de uma mistura gasosa (hidrogênio como agente redutor diluído em um gás inerte, argônio, no caso deste estudo) sobre a amostra, enquanto a mesma é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada, o que permite a medida do consumo de H<sub>2</sub> mediante um detector de condutividade térmica (DCT). Ou seja, a RTP indica a ocorrência de uma reação química entre a amostra e a atmosfera envolvida, que neste caso é o hidrogênio.

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 há variável da composição do gás de arraste ao longo da análise, a velocidade de perda de calor se altera, mudando assim a resistência do filamento. A velocidade das moléculas que colidem 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 medida por uma ponte de Wheatstone obtendo-se um sinal que é enviado ao registrador.

O perfil da RTP consiste de um ou uma série de picos, que são obtidos registrando-se a 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  $H_2$ . A área sob o pico será proporcional à quantidade total de  $H_2$  consumida na redução da espécie em questão. Os fatores que mais influenciam na curva de RTP são velocidade de aquecimento, vazão da mistura redutora, massa da amostra contida no reator e concentração do gás redutor na mistura.

As análises de RTP foram realizadas pela introdução da amostra no reator tubular de quartzo em forma de "U", o qual é colocado no forno que possui um controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. A amostra de catalisador foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la. O sistema foi aquecido a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob fluxo de  $25 \text{ mL min}^{-1}$  de  $H_2/\text{Ar}$  (10% v/v) até a temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Para a determinação da área e dispersão metálicas, é necessário além dos resultados de TPR, de análises em TPD (termodessorção programada de  $H_2$ ). A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Ela, ao contrário da fisssorção, ocorre em temperaturas superiores ao ponto de ebulição do gás adsorvido e, por ser uma interação específica entre o gás e o sólido, ocorre em uma só camada.

Por ser um fenômeno específico, a quimissorção é utilizada na determinação da área de metais suportados e da sua dispersão sobre o suporte. A maioria dos catalisadores industriais é constituída por um agente ativo altamente disperso num suporte. Por isso, principalmente no caso dos catalisadores metálicos suportados, a determinação da área metálica acessível aos reagentes, bem como da dispersão do metal no suporte, é de grande importância, já que este parâmetro é capaz de influenciar a atividade catalítica desses sistemas.

Os testes para calcular a área metálica do catalisador foram realizados no mesmo aparelho utilizado para os ensaios de RTP-H<sub>2</sub>. As amostras foram reduzidas a 700°C por 30min sob fluxo de 25 mL·min<sup>-1</sup> de 10%H<sub>2</sub>/Ar. A quimissorção foi efetuada a 25°C através da passagem de H<sub>2</sub> puro por 30 min em um fluxo de 25 mL·min<sup>-1</sup>.

Para o cálculo da área metálica, primeiramente calcula-se o número total de átomos acessíveis, utilizando a equação 10:

$$N_s = \frac{V_{(CNTP)}}{22.400} \cdot \frac{6,023 \times 10^{23}}{m_{cat}} \cdot n \quad (\text{átomos/g}) \quad (10)$$

Onde:

N<sub>s</sub> = Número total de átomos acessíveis

V(CNTP) = Volume total de H<sub>2</sub> adsorvido nas condições padrões (cm<sup>3</sup>)

m<sub>cat</sub> = massa da amostra (g).

n = razão H-M. No caso do Ni-H = 1

Com isto, a área metálica é calculada como a razão entre o número total de átomos disponíveis e a densidade máxima de sítios, de acordo com a equação::

$$S_m = \frac{N_s}{Y \times [L]} \quad (\text{m}^2/\text{g}_{\text{metal}}) \quad (11)$$

Onde:

S<sub>m</sub> = Área metálica

N<sub>s</sub> = Número total de átomos acessíveis

Y = fração da massa do metal suportado

[L] = Densidade máxima de sítios, ou número de átomos metálicos superficiais por m<sup>2</sup>. Esta densidade é tabelada para diferentes metais (Ni= 1,59 e<sup>+19</sup>).

Já para a dispersão metálica, primeiramente necessita-se calcular o número total de átomos do metal,  $N_t$  usando-se a equação 12:

$$N_t = \frac{y \cdot m_{cat}}{M} \cdot N_A \quad (12)$$

Onde:

$N_A$  = número de Avogadro

$m_{cat}$  = massa de catalisador

$M$  = massa molecular

$Y$  = fração da massa do metal suportado

Assim, a Dispersão metálica,  $D(%)$ , pode ser calculada pela a Equação 13:

$$D(%) = \frac{N_s}{N_t} \times 100 \quad (13)$$

### 3.2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) COM PIRIDINA ADSORVIDA.

A identificação dos sítios ácidos foi realizada mediante a adsorção de piridina gasosa (molécula sonda), utilizando a técnica FTIR [42]. A adsorção de moléculas-sonda acompanhada por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é particularmente interessante para a obtenção de informações sobre a força e distribuição dos sítios. De maneira geral, sólidos ácidos podem exibir tanto sítios de Bronsted, como de Lewis, e utilizando diferentes moléculas pode-se quantificar a acidez de alguns materiais. Diferentes moléculas podem sondar diferentes tipos de sítios ácidos, provendo informações mais detalhadas sobre

os sítios ácidos. As moléculas como piridina, aminas e  $\text{NH}_3$  formam uma ligação química com os prótons dos grupos hidroxila, dando informações sobre a concentração dos sítios ácidos [43].

As medidas realizadas por adsorção de piridina, monitorada por FTIR, são importantes porque identificam os tipos de sítios existentes no material analisado, isso devido ao fato da molécula de piridina ser específica, e poder adsorver-se fortemente, ou não, à superfície do material em estudo. Os melhores resultados na determinação da acidez total da maioria dos óxidos metálicos podem ser obtidos através da adsorção-dessorção de piridina, Py. Apesar de a piridina ser menos básica que a amônia, ainda é uma base suficientemente forte e pode interagir com sítios de diferentes forças ácidas. Além disso, em sistemas não fortemente básicos, a piridina adsorvida não se submete a reações superficiais, pelo menos até temperaturas relativamente altas.

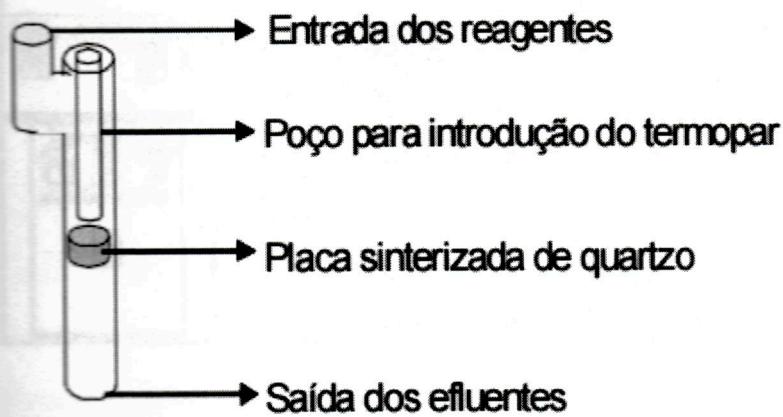
Para o estudo da acidez foram utilizados 50 mg de amostra que inicialmente foram desidratadas a 300 °C por 1 h em fluxo de 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  e depois resfriadas até 150 °C sob o mesmo fluxo de  $\text{N}_2$ . Em seguida, as amostras foram submetidas ao mesmo fluxo de  $\text{N}_2$ , o qual foi desviado e borbulhado em um frasco contendo piridina de modo a arrastar a piridina gasosa durante 1 h. Na sequência, o fluxo foi novamente desviado, sendo mantido apenas o fluxo de  $\text{N}_2$  para retirada da piridina fisicamente adsorvida durante 1 h. Após esse processo, as amostras foram analisadas através da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), usando o equipamento IR Prestige-21 Shimadzu.

### 3.3 ENSAIOS CATALÍTICOS

#### 3.3.1 REFORMA A VAPOR

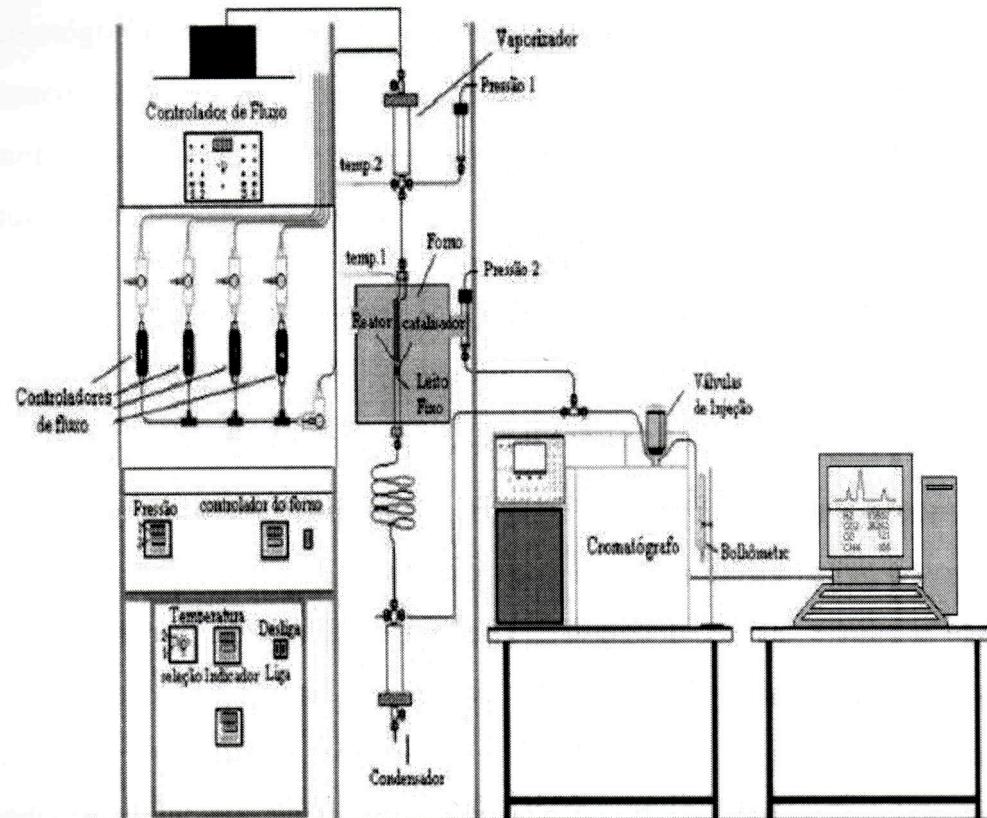
Para a realização dos ensaios catalíticos, utilizou-se um micro-reactor de leito fixo (Figura 1), de quartzo, a fim de se analisar a atividade para geração de hidrogênio e a estabilidade dos sólidos frente aos processos de desativação.

Figura 1: Reator utilizado nos ensaios catalíticos



O reator é montado colocando-se lã de quartzo e quartzo moído sobre o qual foram depositados 100mg do catalisador a ser estudado. O reator é posicionado dentro do forno tubular equipado com programação de temperatura, que faz parte da linha de reação catalítica (Figura 2), e é alimentado continuamente com os reagentes pré-aquecidos.

Figura 2: Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos



A linha de reação consiste de controladores de fluxo, a unidade do reator e o sistema analítico. A solução água/ácido da alimentação é conduzida por uma bomba de baixa vazão até o vaporizador. Após sair do vaporizador, na fase gasosa, os reagentes seguem para o reator de quartzo, que fica situado dentro do forno de aquecimento, já a temperatura de reação. A mistura efluente do reator passa por um condensador, onde ocorre a separação das fases líquida e gasosa. A fase líquida fica retida até o final da reação, quando é coletada para análise dos produtos formados. A fase gasosa atravessa primeiramente um filtro empacotado com sílica, cuja função é reter possíveis vestígios da fase líquida. A análise da fase gasosa foi realizada em linha em um cromatógrafo a gás VARIAN modelo CP-3800, com dois canais. O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual por meio de um software

realiza a injeção da amostra a ser analisada automaticamente, pelo acionamento da válvula de injeção e a integração dos picos do cromatograma. O cromatógrafo contém dois detectores de condutividade térmica e duas colunas empacotadas, uma peneira molecular que utiliza N<sub>2</sub> como gás de arraste para a quantificação do H<sub>2</sub>, e outra Porapak-N que utiliza He como gás de arraste para a quantificação de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

O reator foi alimentado com a mistura água/ácido propiônico na razão molar de 4:1, que é a razão estequiométrica da reação, à vazão de 2,5 mL.h<sup>-1</sup>.

Antes das reações, os catalisadores foram reduzidos a 700°C, por 1h, sob fluxo de H<sub>2</sub>, com rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. Esta é a etapa final do processo de preparação do catalisador, pois é onde ocorre a redução dos óxidos presentes à forma metálica, a fim de torná-los ativos para a reação química. Este processo é realizado geralmente no interior do próprio reator catalítico para evitar contato do metal com o oxigênio do ar, o que provocaria uma imediata reoxidação, inutilizando o catalisador. Após a ativação, o sistema foi limpo com fluxo de gás N<sub>2</sub> ultra-puro até alcançar a temperatura de reação, de 600°C.

Após o tempo de reação estudado (5h), o fluxo dos reagentes foi interrompido, o líquido foi recolhido e o catalisador foi guardado em estufa para posteriores análises. O produto líquido foi posteriormente analisado em um cromatógrafo a gás (Hewlett Packard) com H<sub>2</sub> como gás de arraste e coluna capilar FFAP, operando entre 35°C e 150°C para a obtenção da conversão do ácido propiônico. Baseando-se em curvas analíticas, a concentração do ácido não reagido foi determinada em mol.L<sup>-1</sup>, multiplicando essa concentração pelo volume de efluente coletado ao final da reação determinou-se o número de mol de ácido propiônico não reagido (n<sub>residual</sub>) e a conversão total do ácido propiônico (X), de modo apresentado a seguir.

### 3.3.2 CÁLCULOS RELATIVOS AO TESTE CATALÍTICO

Após os testes catalíticos, foram realizados cálculos para quantificar a conversão do ácido, formação gasosa e a seletividade para o H<sub>2</sub>.

#### 3.3.2.1 CÁLCULOS DAS CONVERSÕES DO ÁCIDO

Os efluentes líquidos, contendo reagentes não convertidos e produtos obtidos, foram condensados e analisados em um cromatógrafo a gás para a obtenção da conversão dos ácidos. Baseando-se em curvas analíticas feitas a partir dessas substâncias puras, a concentração do ácido não reagido foi determinada em mol.L<sup>-1</sup>, multiplicando essa concentração pelo volume de efluente coletado ao final da reação determinou-se o número de mol de ácido propiônico não reagido (n<sub>residual</sub>) e a conversão total do ácido (X), pela Equação 14.

$$X(\text{ácido}) = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad (14)$$

Onde n<sub>total</sub> é o número de mols de ácido alimentado e n<sub>residual</sub> o número de mols não reagido.

#### 3.3.2.2 PRODUTOS FORMADOS E SELETIVIDADE

Para determinar o número de mols dos produtos gasosos formados, foram feitas curvas analíticas utilizando padrões externos de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, de onde foi obtido um fator de resposta para cada gás nas condições de análise. Para a análise, os produtos gasosos foram injetados automaticamente no cromatógrafo e a área obtida relativa a cada gás formado foi multiplicada pelo fator de resposta de modo a obter a fração de cada gás no volume do loop. Considerando o fluxo molar total na saída do reator e a fração de cada gás, calculou-se a vazão molar

de cada gás, a qual foi relacionada com a vazão molar alimentada de ácido e a conversão de ácido propiônico. Com isso, pode-se determinar a seletividade para cada produto formado, considerando a razão entre mols do produto desejado formado e mols de ácido convertido como mostra a Equação 15:

$$S(\text{seletividade}) = \frac{\text{mol}(i) \text{ produzido}}{\text{mol}(\text{ácido}) \text{ convertido}} \quad (15)$$

Para o cálculo de quantidade de carbono depositada no catalisador (mmol.h<sup>-1</sup>), foi feito um balanço de massa, inserindo uma quantidade do catalisador pós reação, retirado do reator, e colocando-a na mufla por algumas horas. Após isto, calculou-se qual foi a massa perdida (de carbono), transformando-a em unidades de mmol e dividindo-se pelo tempo de reação (5h).

### 3.3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.)

A microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX) é adequada para o estudo da morfologia de sólidos e foi utilizada para visualizar os tipos de depósitos carbonáceos ao final da reação de reforma a vapor do ácido propiônico.

Essa técnica faz uso, essencialmente, de elétrons secundários. Um feixe de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida (elétrons secundários) e coletada pelo detector. A imagem obtida provém das colisões inelásticas entre elétrons e amostra. Há uma perda de energia com pequena mudança de direção.

As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 20kV. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro

em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. As condições de metalização foram: pressão na câmara de  $2,00 \times 10^{-2}$  mbar; corrente de 60mA e taxa de deposição de 0,60nm/s. O aparelho utilizado foi o mesmo da análise de EDX já citado no item 3.2.1, operando com feixes eletrônicos de 20kV e para a análise, a amostra foi recoberta com ouro por pulverização catódica (sputtering)

A composição não se alterou significativamente em comparação com a esperada, indicando níveis muito baixos de contaminação. Pequenas diferenças podem ser observadas, provavelmente devido a diferenças durante a preparação da amostra.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

Com as análises de EDX, obteve-se uma avaliação dos elementos presentes nos suportes e catalisadores estudados. As análises foram feitas selecionando-se 3 pontos distintos das amostras. A Tabela 1 apresenta a média das quantidades mássicas de Ca dos suportes e de Ni dos catalisadores com os respectivos desvios entre as análises.

**Tabela 1:** Média percentual dos metais nos catalisadores.

Catalisador	Quantidade (% mássica)			
	Ca		Ni	
	Nominal	Real	Nominal	Real
<b>10NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	-	10	10,2 ± 1,9
<b>10Ni5CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5	5,1 ± 0,1	10	10,4 ± 0,1
<b>10Ni10CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10	9,1 ± 0,1	10	8,8 ± 0,1
<b>10Ni15CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15	15,6 ± 0,2	10	13,3 ± 0,2
<b>5CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5	4,6 ± 0,1	-	-
<b>10CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10	9,93 ± 0,1	-	-
<b>15CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15	14,96 ± 0,1	-	-

A composição mássica real obtida para Ni e Ca é muito próxima da esperada, indicando que o método de preparação dos catalisadores foi efetivo. Pequenas diferenças podem ser decorrentes da manipulação dos reagentes durante a preparação das amostras.

obstrução da passagem de ar.

#### 4.1.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA TOTAL (B.E.T)

Na Tabela 2 estão apresentados os valores das áreas superficiais dos suportes e catalisadores.

**Tabela 2: Área superficial específica dos suportes e catalisadores**

Catalisador	S (m <sup>2</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	199
10NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130
5CaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	131
10Ni5CaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142
10CaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123
10Ni10CaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115
15CaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87
10Ni15CaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	107

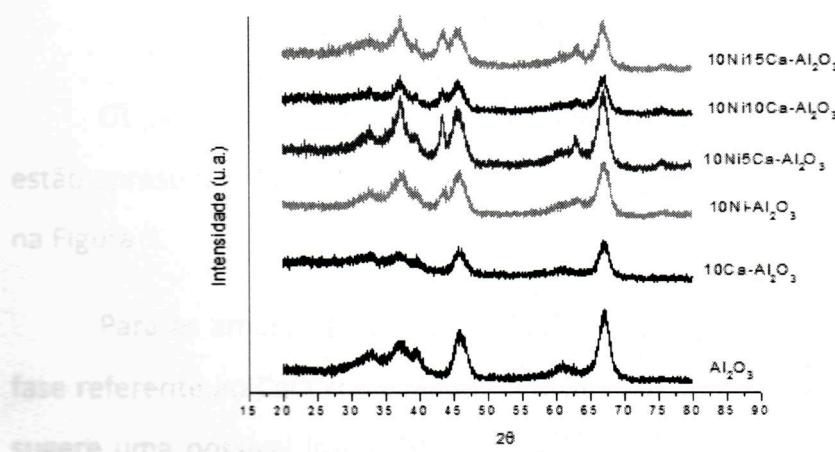
Pode-se observar que a adição de Ca ao suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levou a um decréscimo no valor da área superficial e que esse valor diminuiu continuamente com o aumento do teor de cálcio. Com a adição do níquel, observa-se um aumento no valor da área para as amostras contendo 5 e 15% de cálcio e uma leve diminuição na amostra contendo 10% de cálcio. Considerando que o erro do equipamento é de 10%, pode-se inferir que nas amostras com 5 e 10% de cálcio que a adição de Ni não teve um efeito significativo no valor da área e que na amostra contendo 15% de cálcio a adição de Ni levou a um pequeno aumento no valor da área superficial, que pode ser atribuído ao fato de que a área superficial para 15CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era muito baixa, sendo aumentada pela contribuição de área do próprio Ni. A diminuição no valor da área pode ser atribuída, possivelmente ao recobrimento da superfície do suporte pelas partículas de óxidos de cálcio que se depositam na matriz gerando a uma

obstrução parcial dos poros no suporte e diminuindo o valor de área superficial. Essa diminuição também pode ser atribuída a aglomeração de partículas durante o processo de impregnação ou a um grande tamanho de cristalito de NiO formado sobre esse suporte após a calcinação, os quais podem levar a uma redução da área superficial quando sua área for menor que a do suporte<sup>[44]</sup>. No caso da amostra com 15% de cálcio, devido ao baixo valor de área superficial do suporte, o aumento no valor da área com a adição de Ni possivelmente se dá devido à contribuição da área superficial do NiO.

#### 4.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 3 apresenta os difratogramas dos suportes e dos catalisadores estudados. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com dados da literatura JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

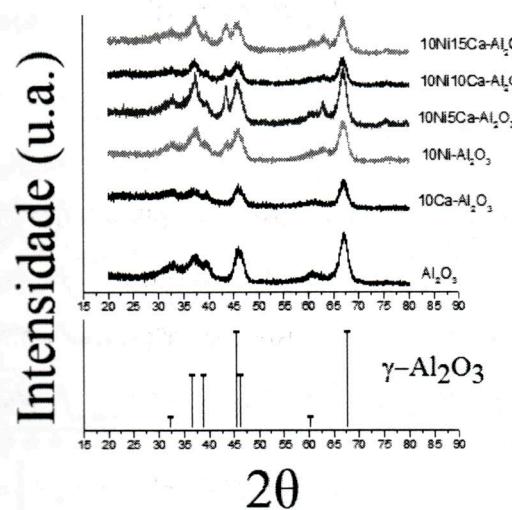
**Figura 3:** Difratograma dos suportes e catalisadores



Uma substância é considerada cristalina quando apresenta picos bem definidos (finos e intensos) em seu difratograma. Já para materiais amorfos, que não apresentam ordenamento regular na estrutura a longa distância, é esperada a presença de picos alargados e menos intensos. Esse é o caso do suporte puro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que o composto apresenta baixa cristalinidade. É

observado que todas as amostras possuem os picos de difração da alumina, que podem ser vistos no difratograma do suporte puro, atribuídos ao  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em  $2\theta \sim 33,15^\circ; 37,27^\circ; 39,49^\circ; 45,78^\circ; 46,53^\circ; 60,02^\circ$  e  $67,30^\circ$  (JCPDS 47-1308). Os picos da base de dados para o  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  estão apresentados na Figura 4, para melhor comparação.

Figura 4: Comparação dos difratograma com os picos da base de dados



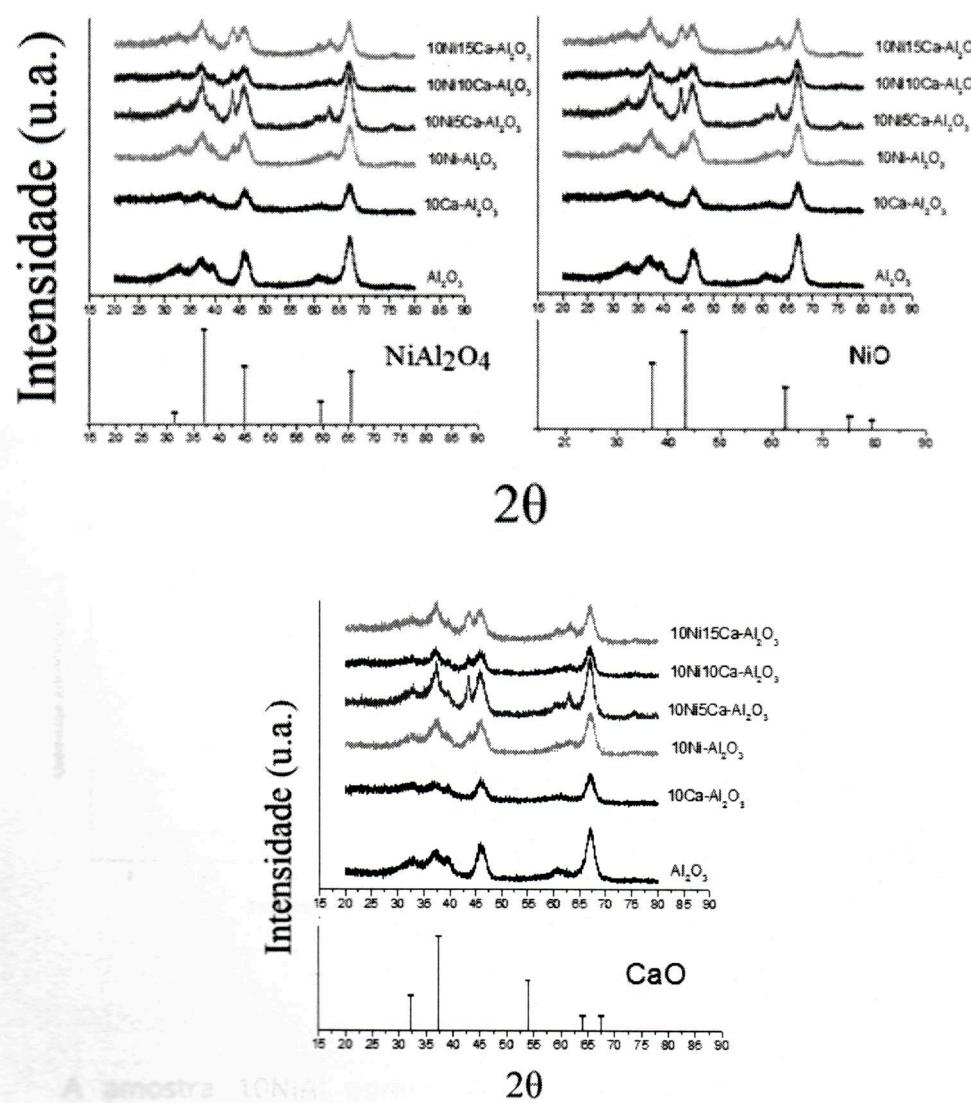
Os picos dos padrões retirados do JCPDS para  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{CaO}$  também estão apresentados nos difratogramas das amostras, para melhor comparação, na Figura 5.

Para as amostras que contém cálcio, não foi possível detectar nenhuma fase referente ao  $\text{CaO}$ , indicando boa dispersão da fase no suporte. A literatura sugere uma possível interação do  $\text{Ca}$  com a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dada a alta temperatura de calcinação do suporte,  $800^\circ\text{C}$ , levando a formação da fase  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , a qual é de difícil identificação por DRX dada a baixa cristalinidade das amostras [39].

Nos difratogramas das amostras que contêm níquel, os picos em  $2\theta \sim 31,40^\circ; 37,01^\circ; 44,99^\circ; 59,65^\circ$  e  $65,53^\circ$  podem se referir ao composto aluminato de níquel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS 10-339), uma vez que os compostos aluminato e

alumina apresentam padrões de difração muito similares. Por essas análises, as amostras também podem apresentar a presença de NiO, evidenciada pelos sinais em  $2\theta \sim 37,26^\circ$ ;  $43,29^\circ$  e  $62,89^\circ$  (JCPDS 78-643). Sendo os picos referentes ao NiO mais evidentes nas amostras contendo 5 e 15% de cálcio, indicando uma maior cristalinidade dessa fase nestas amostras, sugerindo espécies de NiO menos dispersas no suporte.

**Figura 5:** Comparação dos difratograma com os picos da base de dados para  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , NiO e CaO.

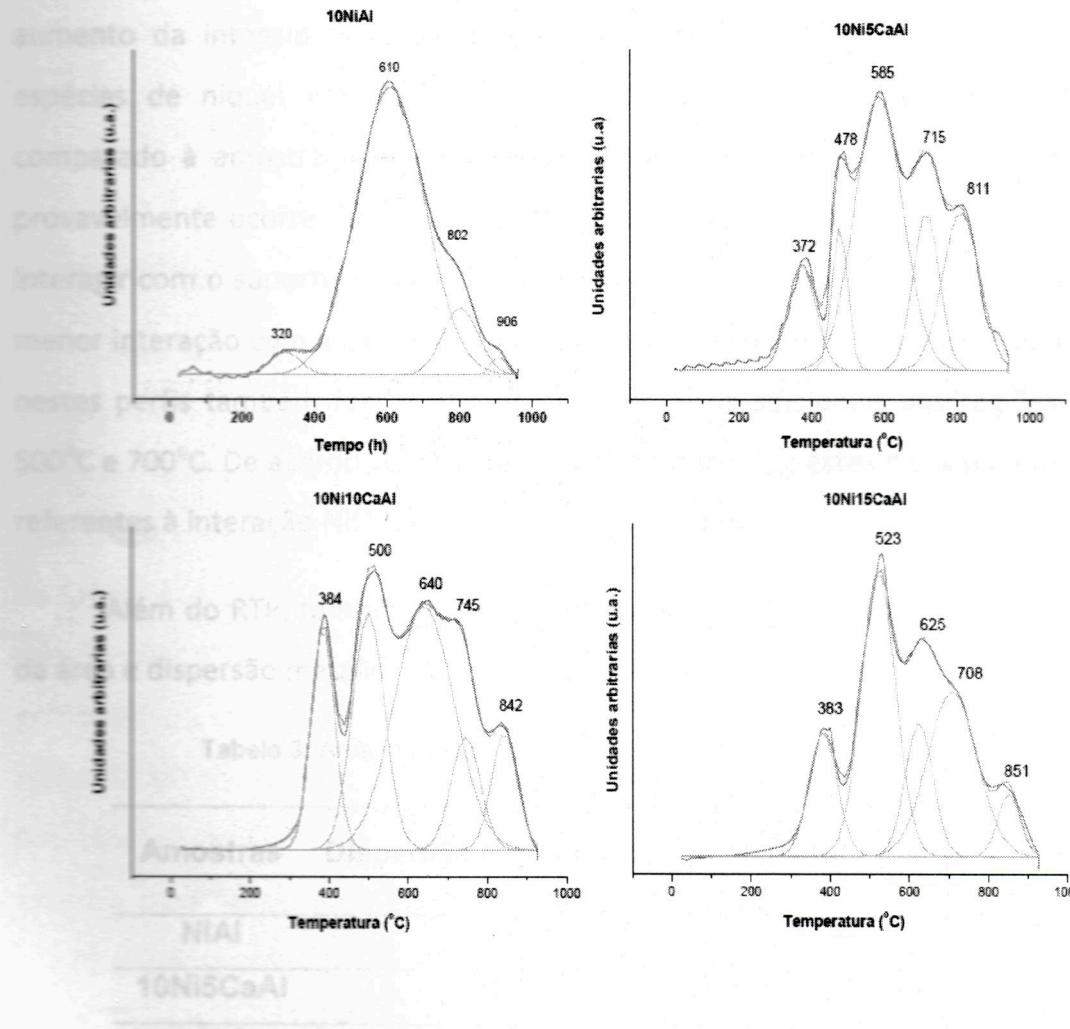


primeiro pico localizado em  $37,26^\circ$  pode ser referido à existência de espécies NiO livres, ou seja, forma granular.

#### 4.1.4 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

A redução à temperatura programada (RTP) é uma ferramenta poderosa para se estudar o comportamento da redução de fases óxidas em catalisadores suportados, e em alguns casos é possível obter também o grau de interação do óxido com o suporte. Os perfis de redução das amostras são mostrados na Figura 6.

Figura 6: Perfis de RTP dos catalisadores



A amostra 10NiAl apresenta três regiões principais de redução. O primeiro pico localizado em 320°C pode ser atribuído à redução de partículas da espécie NiO livres, ou seja, com fraca interação com o suporte. Já o segundo

pico, em 610°C, de acordo com a literatura, é referente à redução de compostos com interação do tipo não-estequiométrica de níquel-alumina ( $\text{NiO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>[45]</sup>. Os picos localizados acima de 800°C representam a redução das fases de níquel em forte interação com o suporte, na forma de aluminato de níquel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . O  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  tem uma estrutura de espinélio, e é termicamente estável, requerendo altas temperaturas para reduzir<sup>[46]</sup>.

De acordo com esses perfis de RTP, a adição de cálcio causou uma redução na interação entre o metal e suporte, como pode ser notado pelo aumento da intensidade dos picos em menores temperaturas referentes à espécies de níquel em fraca ou média interação com o suporte quando comparado à amostra NiAl. Este fato está de acordo com a literatura<sup>[47]</sup> e provavelmente ocorre devido a uma competição entre o cálcio e o níquel para interagir com o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , causando a formação de espécies de níquel com menor interação com a alumina. Além dos picos citados para a amostra 10NiAl, nestes perfis também foram observados dois picos adicionais nas regiões de 500°C e 700°C. De acordo com Ashok e colaboradores<sup>[48]</sup>, estes picos podem ser referentes à interação  $\text{NiO}\text{-}\text{CaO}$  com diferentes forças.

Além do RTP, também foram feitos ensaios de TPD- H<sub>2</sub> para a obtenção da área e dispersão metálica apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Área metálica e dispersão do Ni obtidos por TPD-H<sub>2</sub>.

Amostras	Dispersão metálica (%)	Área metálica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
NiAl	7,9	52
10Ni5CaAl	3,3	22
10Ni10CaAl	3,6	24

Pode-se observar nos resultados de dispersão metálica da Tabela 3, que a adição de cálcio levou a uma diminuição da dispersão metálica, indicando

aglomeração das espécies de Ni metálico com a adição de cálcio. Isso ocorre devido a menor interação do Ni com o suporte, possivelmente devido a formação de  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  conforme sugerido nas análises DRX, as quais enfraquecem a interação do Ni com a alumina e levam a espécies mais redutíveis, conforme observado por RTP. Isso está de acordo com os resultados de DRX, onde foi possível observar que a adição de Ca levou ao surgimento de picos mais definidos de  $\text{NiO}$ , indicando espécies mais aglomeradas.

Não foi possível obter-se a área e dispersão metálica para o catalisador 10Ni15CaAl, uma vez que as medidas não mostraram confiabilidade.

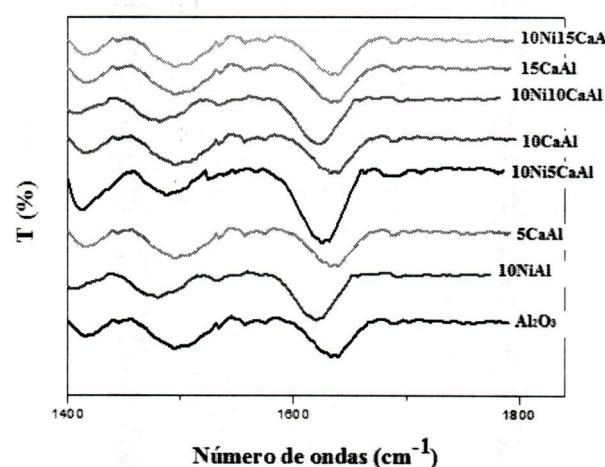
#### **4.1.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) COM PIRIDINA ADSORVIDA.**

Segundo a literatura [49] a piridina pode se ligar a superfície de materiais sólidos ácidos de forma coordenada, o que caracteriza a existência de um sítio ácido de Lewis, ou podendo se ligar na forma de um íon piridinôn, o que caracteriza a existência de um sítio ácido de Bronsted, conforme apresentado na Tabela 4. A piridina pode interagir com a superfície de um sistema óxido de três formas: (i) um par de elétrons não compartilhado pode se ligar ao H do grupo OH superficial fracamente ácido, produzindo uma fraca perturbação na molécula adsorvida; esta interação é representada por  $[\text{Py}-\text{H}]$ ; (ii) se a acidez de Bronsted do grupo OH superficial for suficientemente alta, um próton pode ser extraído para formar uma espécie iônica piridínica, representada por  $\text{PyH}^+$  ou  $[\text{Py}-\text{B}]$ ; (iii) o par não compartilhado do nitrogênio pode interagir por doação de carga  $\sigma$  para o centro catiônico superficial insaturado coordenativamente, atuando como sítios ácidos de Lewis, simbolicamente  $[\text{Py}-\text{L}]$  [50].

**Tabela 4:** Região de adsorção da piridina em sólidos ácidos [50]

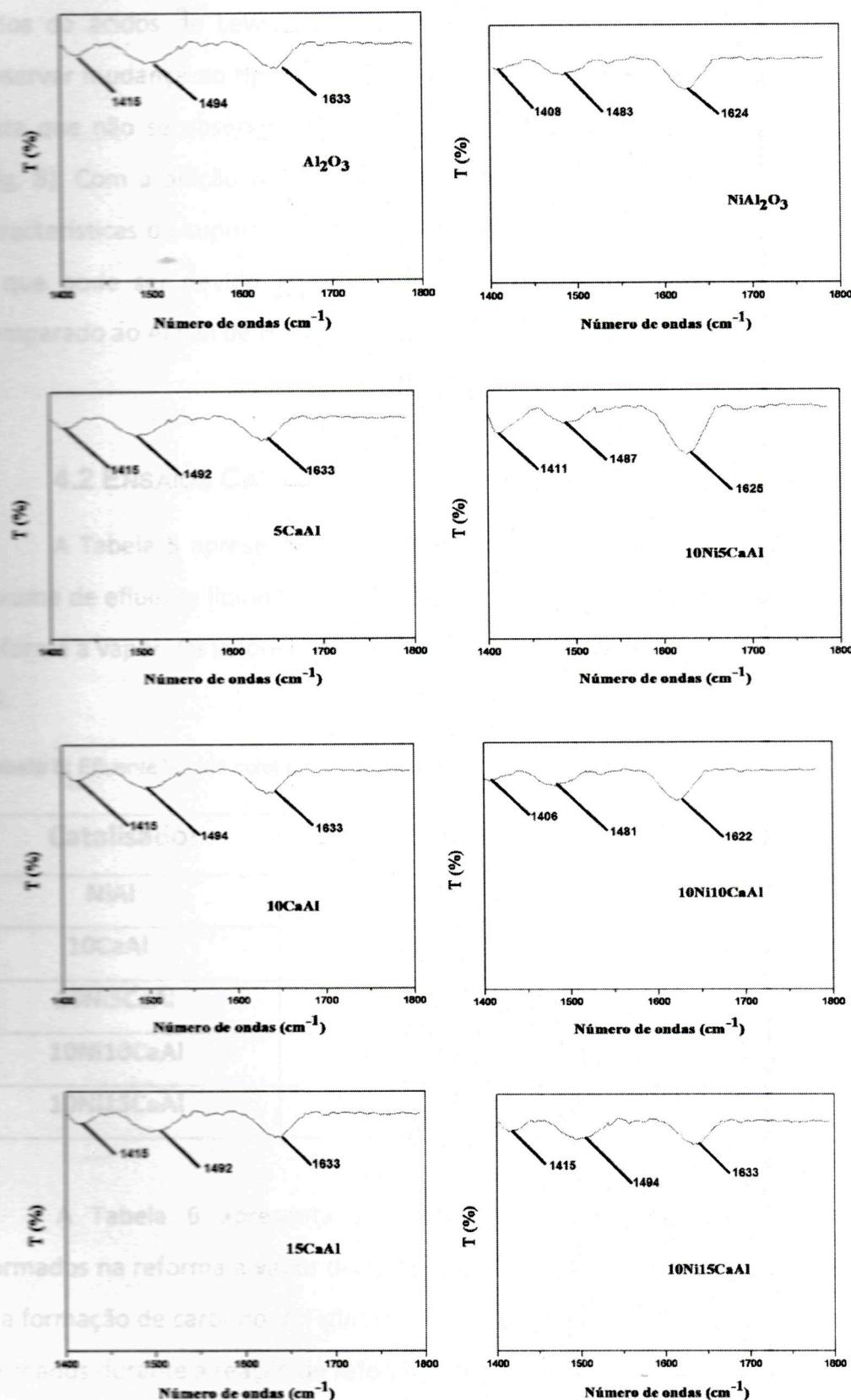
Piridina ligada ao hidrogênio (cm <sup>-1</sup> )	Piridina ligada de forma coordenada (cm <sup>-1</sup> )	Íon piridinônio (cm <sup>-1</sup> )
1400-1477	1447-1460	1485-1500
1485-1490	1488-1503	1540
1580-1600	~1580 1600-1633	~1640

A Figura 7 apresenta os espectros FTIR com piridina adsorvida para a série de catalisadores e para os suportes.

**Figura 7:** Espectros de FTIR relativos à adsorção da piridina para as amostras

A alumina pura, segundo resultados obtidos por estudos da literatura [51], exibe bandas em 1449, 1491 e 1614 cm<sup>-1</sup>, caracterizando fortes sítios ácidos de Lewis. Nota-se que nos espectros obtidos neste trabalho, a alumina mostrou bandas próximas a esses valores, com números de onda de aproximadamente 1415, 1494 e 1633 cm<sup>-1</sup>, como pode ser melhor visto na Figura 8, onde mostram-se os gráficos das amostras de forma separadas, com o número de onda atribuído a cada banda usando o auxílio do programa OriginPro.

**Figura 8:** Espectros de FTIR relativos à adsorção da piridina para cada amostra com os comprimentos de onda das bandas.



Através destes espectros, nota-se que todas as amostras apresentaram vibrações em torno de 1410, 1490 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de apenas sítios de ácidos de Lewis nas amostras. Com essa técnica, não foi possível observar mudança no tipo de acidez do suporte com a adição de Ca, tendo em vista que não se observou mudanças nos espectros com a adição do mesmo (Fig. 8). Com a adição de níquel, observa-se a presença das mesmas bandas características do suporte, porém, deslocadas para menores números de onda, o que pode ser devido ao maior valor de massa molecular do Ni quando comparado ao Al (Lei de Hooke).

## 4.2 ENSAIOS CATALÍTICOS

A Tabela 5 apresenta os valores de conversão do ácido propiônico e o volume de efluente líquido coletado ao final da reação de 5h para as reações de reforma a vapor. Os valores de conversão foram calculados conforme a Equação 14.

**Tabela 5:** Efluente líquido coletado e conversão do ácido propiônico.

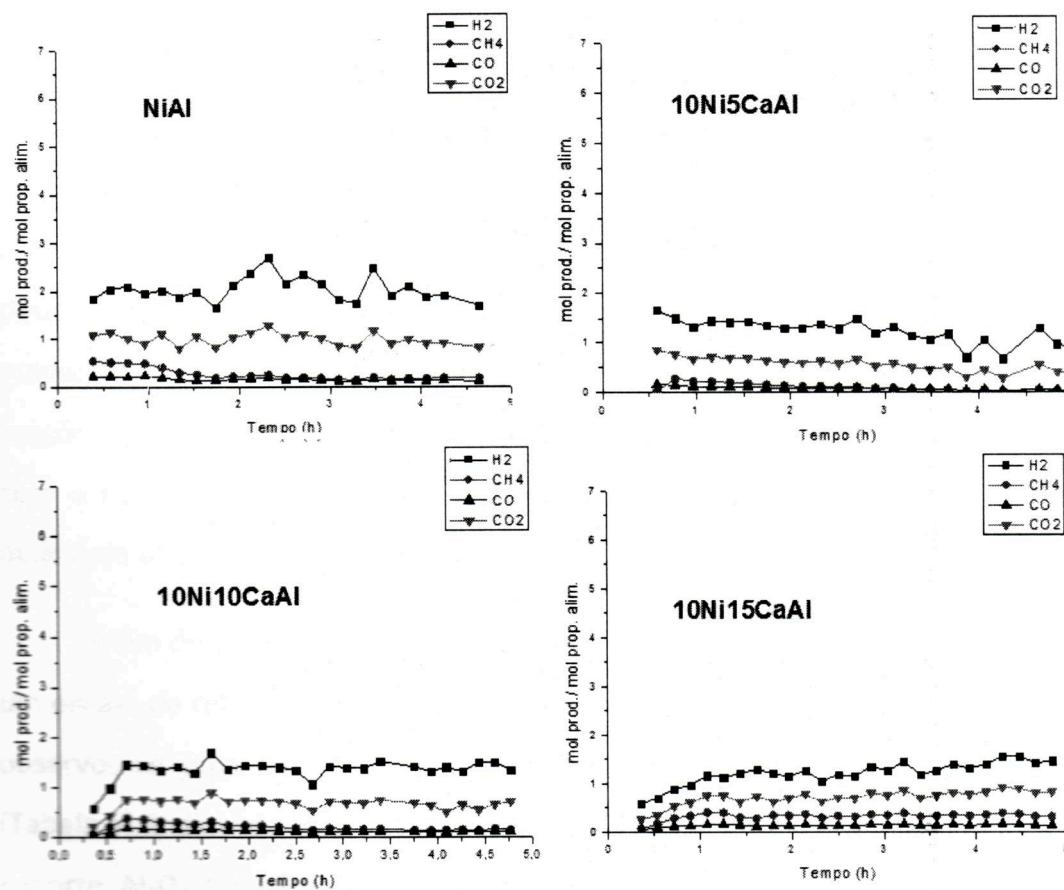
Catalisador	Efluente líquido(mL)	Conversão (%)
NiAl	8,0	36
10CaAl	10,0	82
10Ni5CaAl	8,5	89
10Ni10CaAl	6,5	64
10Ni15CaAl	5,5	87

A Tabela 6 apresenta a seletividade média em produtos gasosos formados na reforma a vapor do ácido propiônico, a razão dos produtos  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  e a formação de carbono. A Figura 9 mostra o rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do ácido propiônico.

**Tabela 6:** Seletividade em produtos gasosos (mol prod./mol ác.prop convertido), razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (mol/mol) e carbono formado (mmol/h)

Catalisador	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	C
<b>NiAl</b>	2,1	0,20	0,14	1,00	2,1	$5,0 \times 10^{-4}$
<b>10Ni5CaAl</b>	1,7	0,15	0,12	0,78	2,2	$1,1 \times 10^{-3}$
<b>10Ni10CaAl</b>	1,8	0,27	0,15	0,88	2,0	$1,4 \times 10^{-3}$
<b>10Ni15CaAl</b>	1,7	0,45	0,19	0,99	1,8	$4,3 \times 10^{-3}$

**Figura 9:** Rendimento dos produtos gasosos formados durante a reação de reforma a vapor do ácido propiônico.



De acordo com a Tabela 5, observa-se que o catalisador NiAl apresentou a menor conversão de ácido propiônico e um dos maiores volumes de líquido coletado dentre os catalisadores. Além disso, apesar da baixa conversão de

ácido propiônico, o catalisador NiAl foi o que apresentou maior seletividade para produtos gasosos (Tabela 6 e Figura 9).

Com a adição de Ca observa-se um aumento na conversão, porém esse aumento não mostra uma relação direta com o teor de Ca, sendo que as amostras com 5 e 15% apresentaram os maiores valores de conversão. Verificando o efeito da adição de cálcio nos produtos gasosos, observa-se que a adição de cálcio influenciou as conversões em CH<sub>4</sub> e CO, sendo observado um aumento na formação desses produtos com o aumento do teor de cálcio. Além disso, com o aumento do teor de cálcio, observa-se uma menor quantidade de líquido formado e uma maior formação de carbono.

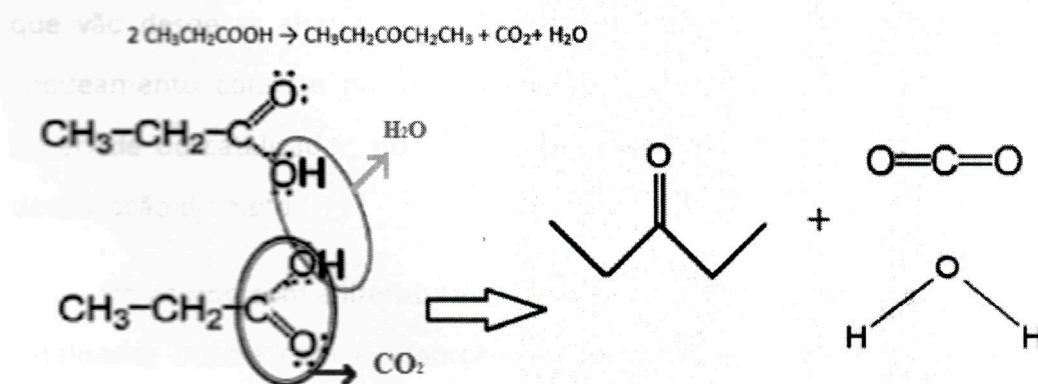
Considerando a reação de reforma a vapor do ácido propiônico (Equação 4: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O → 3CO<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>) a razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> teórica seria de aproximadamente 2,3 (mol/mol). Pela Tabela 6, observa-se que as razões obtidas experimentalmente foram bem próximas da teórica, com valores um pouco abaixo do que seria obtido pela estequiometria, indicando que há uma menor formação de H<sub>2</sub> em relação ao CO<sub>2</sub> esperado, sugerindo a ocorrência de reações laterais que favorecem a formação de CO<sub>2</sub>. Observa-se também que com o aumento da adição de cálcio ocorre uma diminuição da razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> indicando uma maior formação de CO<sub>2</sub> em relação ao H<sub>2</sub>.

A fim de verificar o efeito do cálcio na seletividade da reação, realizou-se um ensaio de reforma a vapor do ácido propiônico com o suporte 10CaAl, onde observou-se uma alta conversão associada a um grande volume de líquido (Tabela 5), indicando uma alta seletividade do suporte para produtos líquidos. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foi testado, porém não apresentou atividade para a conversão do ácido propiônico. A análise do efluente líquido do suporte 10CaAl apresentou dois picos, um referente ao ácido propiônico (12,5min) não convertido e o outro em maior intensidade em tempo de retenção mais baixo (3,2 min), o qual não foi identificado.

Comparando esse resultado com a análise dos efluentes líquidos dos catalisadores, observou-se resultados semelhantes, onde os catalisadores com 5 e 15% de cálcio apresentaram, além do pico do ácido propiônico um pico na região de 3,5 min, que apresentou menor intensidade para a amostra com Ni5CaAl e maior intensidade para a amostra Ni15CaAl. Já para a amostra Ni10CaAl, o pico na região de 3,5min não foi observado, mas sim um pico na região de 2,7min, sugerindo a formação de outro produto líquido. Estes resultados sugerem que a adição do cálcio muda a seletividade da reação dos produtos.

Dada a escassez de trabalhos de conversão do ácido propiônico e considerando a semelhança entre as estruturas do ácido acético e ácido propiônico, fez-se uma busca na literatura de reforma a vapor do ácido acético de modo a tentar entender melhor os resultados. De acordo com a literatura [52] a reação de cetonização do ácido acético ( $2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$ ) é uma reação comum em materiais suportados sem fase ativa, em uma reação onde este ácido se converte em  $CO_2$ ,  $H_2O$  e acetona. Portanto, por comparação com nossos resultados, as análises desses líquidos nos leva a acreditar que uma reação semelhante ocorre para o ácido propiônico, produzindo cetona, no caso a pentanona, a qual foi favorecida pela presença de cálcio no suporte. A reação e um possível mecanismo são apresentados na Figura 10.

**Figura 10:** Reação de cetonização do ácido propiônico

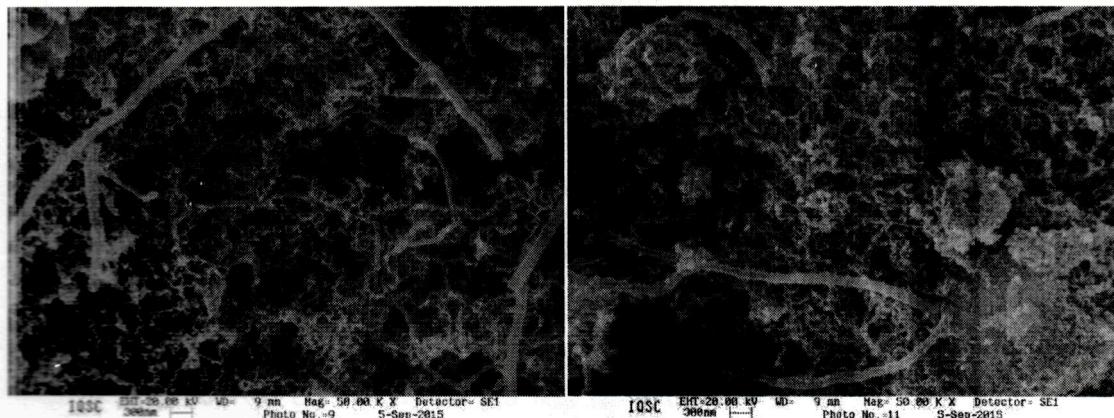


sobre De fato, em pesquisas sobre desidrogenação de ácidos [53] é encontrado que em superfícies de óxido de metal, ácidos carboxílicos adsorvem tanto na forma molecular como em carboxilatos. Estas espécies de superfície podem decompor-se por meio de desidratação e descarboxilação obtendo-se produtos finais de decomposição que frequentemente incluem cetonas com  $2n-1$  átomos de carbono, tal como a 3-pentanona para o ácido propiônico.

#### 4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.)

A Figura 11 apresenta as imagens obtidas por MEV dos catalisadores 10NiAl e 10Ni15CaAl após a reação a 600°C, e evidencia a formação de coque filamentoso ao longo da reação.

Figura 11: M.E.V's para os catalisadores 10Ni15CaAl (esquerda) e 10NiAl (direita)



tamanhos de aglomerados.

carbonadas.

Coque é o conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas. O coqueamento consiste na deposição dessas substâncias carbonadas sobre a superfície do catalisador, podendo causar bloqueio dos sítios ativos e levar à desativação do metal.

De acordo com a literatura [54] a formação de coque sobre a superfície do catalisador ocorre com a adsorção e dissociação de substâncias carbonadas

sobre a superfície metálica, que produz espécies de carbono altamente reativas ( $C\alpha$ ). A maioria dos  $C\alpha$  pode ser gaseificada, mas alguns são convertidos a  $C\beta$ , provavelmente por polimerização ou rearranjo do  $C\alpha$ .

O  $C\beta$  pode ser gaseificado ou se dissolver e difundir através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal/suporte. Desta forma, cristalitos metálicos são destacados da superfície e transportados na ponta dos filamentos em crescimento. Este processo contínuo conduz à formação de carbonos filamentosos e mantém a superfície ativa disponível, porém, o contínuo crescimento dos filamentos leva a fragmentação do catalisador com perda de fase. Também é possível que ocorra a nucleação do  $C\beta$  sobre a superfície, conduzindo a formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador. Portanto, os filamentos fibrosos de carbono são interessantes, pois permitem um maior tempo de exposição do níquel metálico, fazendo com que o catalisador se mantenha ativo no decorrer da reação mesmo com grande quantidade de carbono formada. Já os outros depósitos carbonáceos não filamentosos encapsulam o metal obstruindo a fase metálica e decrescendo a conversão com o tempo, desativando o catalisador.

De acordo com a literatura [55], para catalisadores de Ni, partículas de tamanhos menores do metal e partículas mais dispersas levariam a formação de carbono filamentoso, por causa da baixa força motriz para a difusão do carbono através dos cristalitos. Os catalisadores estudados neste trabalho apresentaram uma boa dispersão de partículas de Ni, o que já sugeria a formação de carbono filamentoso ao longo das reações, além de não terem apresentado desativação durante o tempo de reação. Este fato foi confirmado com a Figura 11.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados desse trabalho sugerem que catalisadores de Ni suportados em alumina são ativos para a reforma a vapor do ácido propiônico. Além disso, pode-se observar que a adição do aditivo básico, cálcio, por impregnação enfraqueceu as interações Ni-suporte, o que levou as espécies de níquel mais redutíveis causando uma redução na área superficial do metal, o que pode ter influenciado o desempenho catalítico e alterado a seletividade da reação. Dentre os catalisadores estudados, o catalisador NiAl foi o que obteve menor conversão, porém maior seletividade para a reforma a vapor do ácido propiônico. As amostras contendo cálcio apresentaram maiores valores de conversão, todavia mudaram a seletividade da reação, sugerindo um favorecimento da cetonização do ácido propiônico na presença do promotor.

[6] International Energy Agency

[7] ORR, F. (1997). University of Cambridge

[8] ORGANIZATION OF PETROLEUM EXPORTERS. Oil outlook 2002. Vienna

[9] EDOPKA (2002). An environmental impact of crude oil exploration and development and its mitigation

[10] VIELSTICH, W.; PAOYU, C. *Electrochemical pathways of methanol and ethanol oxidation*. In: H. GESTEIGER, H. A. BUCHBERGER (Eds.), *Electrochemistry and its applications*. New York: John Wiley & Sons, 1992, p. 103-120.

[11] ABBAS, R.F.; WILSON, J. *Aliphatic hydrocarbon composition: a review*. *Energy & Fuels*, v. 13, p. 103-116, 1999.

[12] CHUNSHAN, S. *Fuel cell handbook*. New York: Springer-Verlag, 2002, p. 103-120.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CLAUSSEN, E.; COCHRAN, V.A.; DAVIS, D.P. "Climate Change: Science, Strategies, & Solutions", University of Michigan, 2001. p. 373.
- [2] WOOTTON, J.T.; PFISTER, C.A.; FORESTER, J.D. "Dynamic patterns and ecological impacts of declining ocean pH in a high-resolution multi-year dataset." P. Natl. Acad. Sci. USA 105(48):18848–18853.
- [3] What is Acid Rain? [www.epa.gov](http://www.epa.gov). Visitado em 28/09/2015.
- [4] AGGARWAL, R.K.; MARKANDA, S. "Effect of Green House Gases and Human Population in Global Warming". Journal of environmental engineering and technology, ol.2, no.1, p. 13-15.
- [5] IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change - <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/> acessado em 28/09/2015
- [6] International Energy Agency. World Energy Outlook (WEO). Paris: IEA; 2006.
- [7] ORR, F. "Energy and climate: challenges and solutions, GCEP." Stanford University; 2005.
- [8] ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES (OPEC). "World oil outlook 2012". Vienna, Austria, 2012. p. 25-71.
- [9] EDOPKA, D. A.; AGHEYISI, J. E. "Evaluation of environmental and social impact of crude oil exploitation in delta state, Nigeria". Journal of Sustainable Development and Environmental Protection, v. 2, n. 3, p. 29, 2012.
- [10] VIELSTICH, W.; PAGANIN, V. A.; ALVES, O. B.; CIAPINA, E. G. "On the pathways of methanol and ethanol oxidation". In: VIELSTICH, W.; YOKOKAWA, H.; GESTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2009. v.5, p.174-182.
- [11] ABBAS, H.F.; WAN DAUD, W.M.A; "Hydrogen production by methane decomposition: a review". Int J Hydrogen Energy 2010;35:1160e90.
- [12] CHUNSHAN, S. "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century". Catal Today 2002; 77:17e49.

- [13] ROBSTRUP-NIELSEN JR. "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells". *Phys Chem Chem Phys* 2001;3:283e8.
- [14] SINGH V., CHATTERJEE, T. "Study on splitting of water for production of hydrogen gas using solar energy". *Recent Research in Science And Technology* 2013, 5(5):76-78
- [15] CHANG, H.N.; KIM, N.J.; KANG, J.W.; JEONG, C.M. "Biomass-derived volatile fatty acid platform for fuels and chemicals". *Biotechnol Bioprocess Eng* 2010;15:1e10.
- [16] FEI, Q.; CHANG, H.N.; SHANG, L.A.; CHOI, J.D.R.; KIM, N.J.; KANG, J.W.; Fei Q, Chang HN, Shang LA, Choi JDR, Kim NJ, Kang JW. "The effect of volatile fatty acids as a sole carbon source on lipid accumulation by *Cryptococcus albidus* for biodiesel production". *Bioresour Technol* 2011;102:2695e701.
- [17] Asadullah M, Ito SI, Kunimori K, Yamada M, Tomishige K. "Energy Efficient production of hydrogen and syngas from biomass: development of low-temperature catalytic process for cellulose gasification". *Environ Sci Technol* 2002;36: 4476e81.
- [18] Demirbas A, Demirbas MF. "Biomass and wastes: upgrading alternative fuels". *Energ Sourc* 2003;25:317e29.
- [19] Sørensen B."Hydrogen and fuel cells emerging technologies and applications". New York: Elsevier Academic Press; 2005. p.450.
- [20] Rioche C, Kulkarni S, Meunier FC, Breen JP, Burch R. "Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts". *Appl Catal B* 2005;61:130e9.
- [21] Takanabe K, Aika K, Seshan K, Lefferts L. "Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO<sub>2</sub>". *Chem Eng J* 2006;120:133e7.
- [22] Jeong CM, Park WG, Choi J, Kang JW, Kim MS, Lee W, Woo SI, Chang HN. "Steam reforming of volatile fatty acids (VFAs) over supported Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts". *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7050-7515
- [23] Dang D, Wang Z, Thygesen A, Wang C, Zhou W, Xing J, Lin W. " Bio-oil treated by cultivation of *Saccharomyces cerevisiae* (QH01)". *Bio Resources*, vol 9, No 2 (2014)

- [24] MARTURANO, M.A.; AGLIETTI, E.F.; FERRETI, O.A. "Nature of Ni-Al developed phases during thermal activation in relation to the preparation techniques." Part I: calcination. *Thermochimica Acta.* n. 336, p. 47-54, 1999.
- [25] LODENG, R.; BARRÉ-CHASSONERY, M.; FATHI, M.; ROKSTAD, O.A.; HOLMEN, A. "Carbon formation from decomposition of CH<sub>4</sub> on supported Ni Catalysts." In: *Catalyst Deactivation*. C.H. Bartholomew and G.A. Fuentes, 1997.
- [26] TWIGG, M.V., *Catalyst Handbook*, London: Manson Publishing, 2nd ed, 1997.
- [27] J.A.Z. Pieterse, J. Boon, Y.C. van Delft, J.W. Dijkstra, R.W. van den Brink. "On the potential of nickel catalysts for steam reforming in membrane reactors". *Catal.Today* 156 (2010) 153.
- [28] S.Q. Chen , Y. Liu. "LaFe<sub>y</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol". *Hydrogen Energy* 34 (2009) 4735.
- [29] ROSTRUP-NIELSEN, J.R. In: *Catalysis, Science and Technology* (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg New York, .vol.5, p. 1-117, 1984.
- [30] HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S.; "Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review." *Energy Fuels* 2005;19:2098e106.
- [31] LISBOA, H.S.; LISTBOA, J.S.; SANTOS,D.C.R.M.; PASSOS, F.B.;NORONHA, F.B. "Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts." *Catal Today* 2005;101:15e21
- [32] VIZCAÍNO, A.J.; ARENA,P.; BARONETTI, G.; CARRERO,A.; CALLES,J.A.; LABORDE,M.A. "Ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of Mg addition." *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33:3489e92.
- [33] CHOONG, K.S.C.; ZHONG,Z.; HUANG,L.; WANG, Z.; ANG,P.T.; BORGNA, A. "Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: catalytic stability, electronic properties and coking mechanism." *Appl Catal A* 2011;407: 145e54.
- [34] SKOOG, D.A; HOLLER F.J.; NIEMAN, T.A. "Princípios de Análise Instrumental". Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

- [35] CIENFUEGOS, F.: VAITSMAN, D. "Análise Instrumental. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.
- [36] CIOLA, R. "Fundamentos de catálise". São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1981. 377 p.
- [37] CARDOSO, D. "Introdução à catálise heterogênea. São Carlos: UFSCar. 1987, p.226
- [38] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.J. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of American Chemical Society*, v.60, p.309, 1938
- [39] MOORE, D.M.; REYNOLDS JR., R.C."X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals". Second Edition. New York: Oxford University Press. 1997. 378p.
- [40] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. "Principios de Análise Instrumental. 5. ed São Paulo: Bookman, 2002. 836 p.
- [41] DAVID HALLIDAY. "Fundamentals of Physics". 3 ed. [S.I.]: LTC. 1991. p 360. vol 4.
- [42] DO NASCIMENTO, L. A. S. et al. "Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, n. 3-4, p. 495–503, jan. 2011.
- [43] BRUNNER, E. "Characterization of solid acids by spectroscopy." *Catalysis Today*. v. 38, n. 3, p. 361–376, Nov. 1997.
- [44] 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.
- [45] KIRUMAKKI, S.R.; SHPEIZER, B.G.; SAGAR, G.V.; CHARY, K.V.R; CLEARFIELD, A. "Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Structure-activity correlation." *Journal of Catalysis*, v.242, p.319-331, 2006.
- [46] RYNKOWSKI, J.M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M. "On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts." *Appl Catal A* 1993;106: 73e82.
- [47] DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M. "Influence of calcium content in Ni/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub>-reforming of methane." *Catal Today* 2003; 85:59e68.

- [48] ASHOK, J.; KATHIRASER, Y.; ANG, M.L.; KAWI, S. "Bi-functional hydrotalcite-derived NiO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions". *Appl. Catal B*, 172-173, 116-128. 2015
- [49] CORMA, A. "Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions." *Chemical Reviews*, v.95, n.3, p. 559-614, May 1995.
- [50] MORTERRA, C; MAGNACCA, G. "A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*, v.27, p. 497-532, 1996
- [51] BALTES, M.; KYTOKIVI, A; WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R.A.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E. "Supported tantalum oxide and supported vanadia-tantala mixed oxides: Structural characterization and surface properties." *Journal of Physical Chemistry B*, v.105, p. 6211-6220, 2001.
- [52] CHENG, F.; DUPONT, V.; "Nickel catalyst auto-reduction during steam reforming of bio-oil model compound acetic acid". *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013). 15160-15172.
- [53] ALOTAIBI, M.A.; KOZHEVNIKOVA, E.F.; KOZHEVNIKOV, I.V. "Deoxygenation of propionic acid on heteropoly acid and bifunctional metal-loaded heteropoly acid catalysts: Reaction pathways and turnover rates. *Applied Catalysis A*. 447-448, p. 32-40, 2012.
- [54] FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989. 352 p.
- [55] LEE, W.J.; LI, C.Z. "Opposite effects of gas flow rate on the rate of formation of carbon during the pyrolysis of ethane and acetylene on a nickel mesh catalyst" *Carbon*, v.46, p. 1208-1217, 2008.