

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Daniela Zambelli Mezalira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COM
PROPRIEDADES CATALÍTICAS PARA A OBTENÇÃO DE
HIDROGÊNIO E CARBONO NANOESTRUTURADO A PARTIR
DA DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL E DO GLICEROL**

Florianópolis

2011

Daniela Zambelli Mezalira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COM
PROPRIEDADES CATALÍTICAS PARA A OBTENÇÃO DE
HIDROGÊNIO E CARBONO NANOESTRUTURADO A PARTIR
DA DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL E DO GLICEROL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte elaborado pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

M617p Mezalira, Daniela Zambelli

Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol [tese] Daniela Zambelli Mezalira ; orientador, Luiz Fernando Dias Probst. - Florianópolis, SC, 2011.
256 p.: il., grs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Catalise heterogênea. 3. Hidrogênio. 4. Nanoestrutura. 5. Carbono. 6. Etanol. 7. Glicerina. I. Probst, Luiz Fernando Dias. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Daniela Zambelli Mezalira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COM
PROPRIEDADES CATALÍTICAS PARA A OBTENÇÃO DE
HIDROGÊNIO E CARBONO NANOESTRUTURADO A PARTIR
DA DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL E DO GLICEROL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Química.

Florianópolis, 17 de Março de 2011.

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz F. Dias Probst
Orientador
DQ/UFSC

Prof. Dr. Humberto V. Fajardo
Relator
UFOP

Prof. Dr. Nefalí L.V. Carreño
UFP

Prof.^a Dr.^a Hérica A. Magosso
DQ/UFSC

Prof. Dr. Valdir Soldi
DQ/UFSC

Prof. Dr. Giovanni Caramori
DQ/UFSC

Dedico esse trabalho aos meus pais, Vane e Domingos, com todo meu amor, admiração e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, que me deu o bem maior, a vida.

A minha **família** pela educação, amor, ensinamentos e principalmente pelo incentivo e apoio oferecidos durante toda a minha vida.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realização desse trabalho, e ao **CNPq** e **CAPES**, pelo apoio financeiro.

Ao professor **Luiz Fernando Dias Probst**, pela orientação e credibilidade a mim atribuída para realizar esse trabalho.

A professora **Catherine Batiot-Dupeyrat** que me acolheu tão bem em seu laboratório, por sua orientação, incentivo e por ter feito por mim muito mais do que ela precisava. Com certeza um ano em sua companhia serviu como um aprendizado para toda minha vida.

Aos **membros da banca examinadora** pela disposição em analisar e contribuir com este trabalho. Em especial ao relator, **Humberto Vieira Fajardo**, o qual tenho infinita admiração e quem me ajudou imensamente nos meus primeiros passos na catálise (e continua ajudando até hoje).

Ao diretor de pesquisas do LACCO-Oxydes, **Joël Barrault**, que aceitou meu pedido de doutorado sanduíche em seu grupo de pesquisa.

Aos técnicos do laboratório de Poitiers: **Sandrine, Julie, Nadia, Christelle** e **Philippe**, e aos técnicos do laboratório de Florianópolis: **Marli, Vanica** e **Eduardo** pelo auxílio na realização das análises de adsorção-dessorção de nitrogênio, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, análise termogravimétrica e redução em temperatura programada.

Ao laboratório **IANESCO**, em Poitiers, pela realização das análises de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Ao professor **Yann Batonneau**, da Universidade de Poitiers, pela ajuda nas análises de espectroscopia Raman.

A aluna **Diana Lucia Hernandez Bustamante**, da Universidade de Antioquia, Colômbia, que estagiou na Universidade de Poitiers e trabalhou duro na montagem do glicerol. Muito obrigada por todo o auxílio prestado e valiosas informações.

Aos secretários “**Grace**” e **Jadir**, da Pós-Graduação da UFSC, e **Marlene**, do grupo LACCO-Oxydes, pelo atendimento realizado sempre com muito carinho, atenção e bom humor.

Ao meu namorado **Eduard** pelo seu amor, amizade, companheirismo, dedicação e principalmente pelos abraços acolhedores nas horas de angústia. Você foi fundamental para a realização dessa tese tanto na ajuda científica (idéias, deconvoluções, figuras, gráficos) como no convívio do dia a dia (mesmo a mais de 10.000 Km de distância). *AMO VOCÊ!*

Aos colegas do **LABOCATH** pela amizade, companheirismo e por proporcionarem momentos agradáveis no laboratório. Em especial a minha “filha científica” **Luiza**, a qual me orgulha muito com sua enorme *sede de saber*.

Aos meus dois *anjos da guarda*, **Alina** e **Rubén**, os quais fizeram da minha estadia na França, longe de parentes e amigos, muito mais calorosa. Meu muito obrigada mais do que especial pela amizade, pela ajuda constante no laboratório e fora dele, pelas dicas e discussões sobre catálise e sobre como é bom termos por perto pessoas tão amigas e queridas. Vocês estarão sempre guardados em meu coração!

A todos os verdadeiros amigos de Caxias do Sul, Santa Cruz do Sul, Florianópolis e Poitiers que encontrei ao longo de minha caminhada e que sempre estiveram ao meu lado mesmo que em pensamento. Este espaço seria pequeno para escrever o nome de todos e agradecer a presença de cada um em minha vida. Sinto-me abençoada por estar sempre rodeada de amigos como vocês.

“Il faut bien que je supporte deux ou trois chenilles si je veux connaître les papillons”.

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

MEZALIRA, Daniela Zambelli. **Preparação e Caracterização de Materiais com Propriedades Catalíticas para a Obtenção de Hidrogênio e Materiais de Carbono Nanoestruturado a Partir da Decomposição do Etanol e do Glicerol.** Florianópolis, 2011. 256 p. Tese de Doutorado em Química – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

A pesquisa sobre o desenvolvimento de novas fontes de energia pouco poluentes e de preferência obtidas a partir de recursos renováveis é um assunto de intensa investigação, devido a problemas ambientais atuais e esgotamento de recursos de carbono fóssil. O uso do hidrogênio como um combustível "limpo" aparece como uma alternativa interessante, pois pode ser utilizado em células a combustível para gerar eletricidade com alta eficiência obtendo, como único subproduto, a água. O estudo da decomposição de álcoois vem ganhando força recentemente pois estas reações associam a produção de hidrogênio com a formação de materiais de carbono nanoestruturado, como nanotubos e nanofibras de carbono. O foco desse trabalho foi preparar, caracterizar e investigar o comportamento de diferentes catalisadores heterogêneos nas reações de decomposição do etanol e do glicerol. Foram preparados pelo método de impregnação úmida, catalisadores de níquel e cobalto suportados em óxidos de alumínio, silício e magnésio, com a adição de óxido de cério como promotor. Os materiais foram caracterizados usando isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , difratometria de raios X (DRX), redução em temperatura programada (RTP), análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia Raman. Para todos os ensaios catalíticos mantiveram-se constantes os valores de temperatura de vaporização do álcool (100 °C para o etanol e 300 °C para o glicerol), pressão (1 atm), composição molar de alimentação N_2 :álcool (1:1) e tempo de ensaio (240 minutos). Os catalisadores (0,100 g) foram previamente reduzidos a 700 °C durante 30 minutos utilizando uma mistura de 15 % H_2/N_2 . Os resultados mostraram que todos os catalisadores estudados foram ativos para a produção de hidrogênio e carbono nanoestruturado. Na reação de decomposição do etanol, o aumento do teor metálico gerou um maior rendimento dos produtos reacionais H_2 , CH_4 e CO , indicando que o Ni^0 é o principal

responsável pelo favorecimento da reação de decomposição. A baixa concentração metálica proporcionou maiores interações entre o metal e o suporte, dificultando a redução das espécies, e favorecendo a reação paralela de desidratação do álcool nos sítios ácidos da alumina. Já a reação paralela de desidrogenação do etanol foi favorecida pelos suportes SiO_2 e MgO . Para a reação de decomposição do glicerol o aumento do teor metálico proporcionou a formação ($\text{H}_2 + \text{CO}$) com uma razão H_2/CO mais próxima de 1. A distribuição dos produtos líquidos analisados foi hidroxiacetona > metanol > ácido acético > outros. A adição do promotor óxido de cério não afetou significativamente na distribuição dos produtos reacionais. Ambas as reações levaram a deposição de carbono nanoestruturado. Para o etanol, o aumento da massa de níquel no catalisador acarretou em maior deposição de carbono em sua superfície, sendo que as reações conduzidas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ proporcionaram a formação de nanofibras de carbono, enquanto a $700\text{ }^\circ\text{C}$ observou-se o crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Já o carbono depositado durante as reações de decomposição do glicerol apresentou-se menos defeituoso e/ou com menor quantidade de impureza.

Palavras-chave: Catálise heterogênea. Hidrogênio. Nanotubos de carbono. Etanol. Glicerol.

ABSTRACT

MEZALIRA, Daniela Zambelli. **Preparation and Characterization of Materials with Catalytic Properties in order to obtain Hydrogen and Carbon Nanostructured Materials from the Decomposition of Ethanol and Glycerol.** Florianópolis, 2011. 256 p. Thesis of doctorate in Chemistry – Postgraduate Program of the Chemistry Department, Federal University of Santa Catarina.

Research on the development of new low-polluting energy sources obtained from renewable sources is a subject of intense investigation because of current environmental issues and dwindling fossil fuel reserves. The use of hydrogen appears as an interesting alternative because it can be used in fuel cells to generate electricity with high efficiency, generating water as the only byproduct. Studies related to alcohols decomposition are becoming increasingly important since these reactions combine hydrogen production with the formation of nanostructured carbon materials such as carbon nanofibers and nanotubes. The focus of this work was to prepare, characterize and investigate the behavior of different heterogeneous catalysts in the ethanol and glycerol decomposition reactions. By the wet impregnation method, nickel and cobalt catalysts, supported on oxides of aluminum, silicon and magnesium, were prepared, with the addition of cerium oxide as a promoter. The materials were characterized using N₂ adsorption/desorption isotherms, X-Ray Diffraction (XRD), Temperature Programmed Reduction (TPR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Raman Spectroscopy. For all the catalytic reactions, the alcohol vaporization temperature (100 °C for ethanol and 300 °C for glycerol), pressure (1 atm), volumetric mixture ratio of N₂ : alcohol (1:1) and reaction time (240 min) were maintained constant. The catalysts (0.100 g) were previously reduced at 700 °C for 30 min using a 15 % H₂/N₂ flow. The results showed that all the catalysts studied were active for the hydrogen and carbon nanostructured production. In the ethanol decomposition reaction, increasing the metal loading has generated a higher yield into H₂, CH₄ and CO, indicating that the Ni⁰ is primarily responsible for the decomposition reaction. The low metal loading promoted a higher interaction between metal and support, resulting in unreduced species

and favoring the dehydration reaction on acid sites of alumina. SiO₂ and MgO supports led to ethanol dehydrogenation. For the decomposition of glycerol, the catalysts with 20 and 30 % of nickel produced a synthesis gas (H₂ + CO) with a H₂/CO ≈ 1 ratio. The distribution of liquid products analyzed was hidroxiacetone > methanol > acetic acid > others. The addition of the promoter cerium oxide did not significantly affect the distribution of reaction products. Both reactions lead to deposition of carbon nanostructured. For ethanol, the increased nickel loading in the catalyst resulted in higher carbon deposition on its surface. The reactions conducted at 500 °C led the formation of carbon nanofibers, while at 700 °C it was observed the growth of multiwalled carbon nanotubes. Carbon deposited during the glycerol decomposition reactions were less defective and/or had a smaller amount of impurity.

Keywords: Heterogeneous catalysis. Hydrogen. Carbon nanotubos. Ethanol. Glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção do biodiesel e o impacto no preço do glicerol. Adaptado da referência 31. Reproduzido com permissão da Elsevier. . 60	
Figura 2: Curva Volcano. Adaptado da referência 51.....	68
Figura 3: Estruturas elementares de carbono.	80
Figura 4: Estrutura esquemática de (a) nanotubos de carbono e (b) nanofibras de carbono. α é o ângulo entre o eixo da estrutura filamentar e a folha de grafeno, sendo sempre igual a zero para nanotubos de carbono. Figura retirada da referência 100. Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.....	81
Figura 5: Micrografia de MET de nanofibra de carbono do tipo (a) espinha de peixe e (b) bambu. Figura retirada da referência 100. Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.	81
Figura 6: Micrografias de MEV das esferas formadas (a) antes do processo de calcinação e (b) após o processo de calcinação. Figuras retiradas da referência 122. Reproduzido com permissão da Elsevier. . 93	
Figura 7: Foto dos fornos da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do etanol.	111
Figura 8: Foto do forno da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do glicerol.....	116
Figura 9: Diferentes tipos de isotermas de adsorção conforme classificação da IUPAC. Adaptado da referência 124.....	124
Figura 10: Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e sua relação com os formatos do poro conforme classificação da IUPAC. Adaptado das referências 124 e 127.	125
Figura 11: Isotermas de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros dos materiais Al_2O_3 comercial, $10NiAl_{COM} -700/5$ (FV), $20NiAl_{COM} -700/5$ (FV) e $30NiAl_{COM} -700/5$ (FV).	126
Figura 12: Difratograma de raios X do catalisador Ni/Al_2O_3 com diferentes quantidades de Ni (10, 20 e 30 %) calcinado a 700 °C, por 5 horas, em forno vertical.....	127
Figura 13: Difratograma de raios X do catalisador 30% Ni/Al_2O_3 calcinado em forno vertical a diferentes temperaturas (300, 500 e 700 °C) durante 5 horas.....	128
Figura 14: Difratogramas de raios X: (a) do suporte alumina e do catalisador 10% Ni/Al_2O_3 calcinados a 700 °C em mufla e forno vertical, durante 5 horas; (b) do catalisador 30% Ni/Al_2O_3 calcinado a 500 °C por 5 horas em mufla e por 5 e 10 horas em forno vertical.....	129

Figura 15: Difratoograma de raios X do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 700 °C com diferentes quantidades de Ni (10, 20 e 30 %) reduzidos a 700 °C/30min.	130
Figura 16: Ampliação do pico de Ni (111) obtido do DRX do catalisador 30NiAl _{COM} -700/5 (FV) utilizado para o cálculo do tamanho do cristalito. L = largura do pico à meia altura da reflexão de Bragg.	131
Figura 17: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 700 °C com diferentes quantidades de Ni (10, 20 e 30 %).	132
Figura 18: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ com 30 % de Ni calcinado nas temperaturas de 300, 500 e 700 °C.	134
Figura 19: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 10% Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 700 °C em mufla e forno vertical.	135
Figura 20: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 30% Ni/Al ₂ O ₃ calcinados a 500 °C por 5 horas em mufla e por 5 e 10 horas em forno vertical.	136
Figura 21: Deconvolução dos perfis de redução em temperatura programada do catalisador 10% Ni/Al ₂ O ₃ : a) calcinado a 700 °C/5h em forno vertical; b) calcinado a 700 °C/5h em mufla.	137
Figura 22: Deconvolução do perfil de redução em temperatura programada do catalisador 20% Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 700 °C/5h	138
Figura 23: Deconvolução dos perfis de redução em temperatura programada do catalisador 30% Ni/Al ₂ O ₃ : a) calcinado a 300 °C/5h em forno vertical; b) calcinado a 500 °C/5h em mufla; c) calcinado a 500 °C/5h em forno vertical; d) calcinado a 500 °C/10h em forno vertical; e) calcinado a 700 °C/5h em forno vertical.	139
Figura 24: Isotermas de nitrogênio obtidas para os materiais MgO comercial e 10NiMg -700/5 (M).	143
Figura 25: Difratoograma de raios X do suporte MgO e do catalisador 10NiMg -700/5 (M).	144
Figura 26: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 10NiMg -700/5 (M).	145
Figura 27: Isoterma de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros do material 10CoAl _{COM} -700/5 (M).	146
Figura 28: Difratoograma de raios X do catalisador 10CoAl _{COM} -700/5 (M).	147

Figura 29: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 10CoAl _{COM} -700/5 (M).	148
Figura 30: Isoterma de nitrogênio obtida para o material 10CoSi -700/5 (M).	150
Figura 31: Difratograma de raios X do catalisador 10CoSi -700/5 (M).	151
Figura 32: Perfil do cromatograma obtido para a análise do H ₂ utilizando a coluna Molecular Sieve 5A.	152
Figura 33: Perfil do cromatograma obtido para a análise do CH ₄ , C ₂ H ₄ e C ₂ H ₆ utilizando a coluna PoraPLOT Q.	153
Figura 34: Perfil do cromatograma obtido para a análise do CO e CO ₂ utilizando a coluna Carboxen 1000.	154
Figura 35: Gráfico dos produtos gasosos formados durante a decomposição térmica do etanol.	155
Figura 36: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10NiAl _{COM} -700/5 (FV). (a) reação realizada a 500 °C; (b) reação realizada a 700 °C.	158
Figura 37: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 20NiAl _{COM} -700/5 (FV). (a) reação realizada a 500 °C; (b) reação realizada a 700 °C.	160
Figura 38: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl _{COM} -700/5 (FV). (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.	161
Figura 39: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl _{COM} -300/5 (FV). (a) reação realizada a 300 °C, (b) reação realizada a 500 °C e (c) reação realizada a 700 °C.	164
Figura 40: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl _{COM} -500/5 (FV). (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.	166
Figura 41: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10NiAl _{COM} -700/5 (M).	167
Figura 42: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl _{COM} -500/5 (M). (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.	168

Figura 43: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl _{COM} -500/5 (FV). A redução do catalisador e a reação foram conduzidos a 500 °C.	170
Figura 44: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl _{COM} -700/5 (FV). Redução a 900 °C e reação realizada a 500 °C.	171
Figura 45: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl _{COM} -500/10 (FV). (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.	172
Figura 46: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl _{COM} -500/5 (M). A reação foi realizada a 500 °C durante 4500 minutos.	173
Figura 47: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10NiMg -700/5 (M).	175
Figura 48: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10CoAl _{COM} -700/5 (M).	176
Figura 49: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10CoSi -700/5 (M).	177
Figura 50: Curvas de perda de massa e suas derivadas obtidas para as amostras (a) 10NiAl _{COM} -700/5 (FV) e (b) 10NiAl _{COM} -700/5 (M) após 4 horas de reação. As reações foram realizadas a 700 °C.	181
Figura 51: Curva de perda de massa e sua derivada obtida para a amostra de carbono produzida pelo catalisador 20NiAl _{COM} -700/5 (FV) após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.	183
Figura 52: Curvas de perda de massa e suas derivadas obtidas para as amostras de carbono produzida pelo catalisador 30NiAl _{COM} -300/5 (FV) após 4 horas de reação, sendo: (a) reação realizada a 300 °C e (b) reação realizada a 700 °C.	184
Figura 53: Curvas de perda de massa e suas derivadas obtidas para as amostras de carbono produzida pelo catalisador 30NiAl _{COM} -500/5 (FV) após 4 horas de reação. (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.	185
Figura 54: Curva de perda de massa e sua derivada obtidas para a amostra de carbono produzida pelo catalisador 30NiAl _{COM} -500/5 (M) após 4 horas de reação. Reação realizada a 500 °C.	186

Figura 55: Curva de perda de massa e sua derivada obtidas para a amostra de carbono produzida pelo catalisador 30NiAl _{COM} -700/5 (FV) após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.....	187
Figura 56: Curva de perda de massa e sua derivada obtida para a amostra de carbono produzida pelo catalisador 30NiAl _{COM} -500/5 (M) após 75 horas de reação. Reação realizada a 500 °C.....	188
Figura 57: Curva de perda de massa e sua derivada obtida para a amostra de carbono produzida pelo catalisador 10NiMg -700/5 (M) após 4 horas de reação. Reação realizada a 500 °C.....	189
Figura 58: Espectro Raman de amostra de nanotubos de carbono. Adaptado da referência 162. Reproduzido com permissão da Elsevier.	190
Figura 59: Espectros Raman dos depósitos de carbono, após as 4 horas de reação, utilizando os catalisadores 10NiAl _{COM} -700/5 (FV), 20NiAl _{COM} -700/5 (FV) e 30NiAl _{COM} -700/5 (FV), com a reação realizada a 700 °C, e 30NiAl _{COM} -700/5 (FV), com a reação realizada a 500 °C.	191
Figura 60: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 30NiAl _{COM} -700/5 (FV) após 4 horas da reação de decomposição do etanol, a 500 °C.	194
Figura 61: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 30NiAl _{COM} -700/5 (FV) após 4 horas da reação de decomposição do etanol, a 700 °C.	195
Figura 62: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 10NiAl _{COM} -700/5 (FV) após 4 horas da reação de decomposição do etanol, a 700 °C.	197
Figura 63: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 30NiAl _{COM} -500/5 (M) após 75 horas da reação de decomposição do etanol, a 500 °C.	198
Figura 64: Estruturas químicas da celulose, quitina e quitosana.....	200
Figura 65: Espectro de RMN ¹ H da quitosana em D ₂ O/HCl a 70 °C. No detalhe a estrutura da quitina.....	201
Figura 66: Curvas de viscosidade reduzida versus concentração da solução de quitosana.....	202
Figura 67: Espectro infravermelho da quitosana pura, do composto alumina-quitosana antes da etapa de calcinação e da alumina obtida após o processo de calcinação. Amostras diluídas em KBr.....	203
Figura 68: Difratoograma de raios X dos suportes Al ₂ O ₃ comercial e Al ₂ O ₃ preparado pelo método de complexação metal-quitosana.	205

Figura 69: Difratograma de raios X do catalisador 20NiAl _{ESF} -700/5 (FV).....	207
Figura 70: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 20NiAl _{ESF} -700/5 (FV).....	208
Figura 71: Difratograma de raios X do catalisador 10NiAlCe -700/5 (FV).....	209
Figura 72: Perfil do cromatograma obtido para a análise do H ₂ utilizando a coluna Molecular Sieve 5A.....	210
Figura 73: Perfil do cromatograma obtido para a análise do CH ₄ , C ₂ H ₄ e C ₂ H ₆ utilizando a coluna PoraPLOT Q.....	211
Figura 74: Perfil do cromatograma obtido para a análise do CO e CO ₂ utilizando a coluna Carboxen 1000.....	212
Figura 75: Perfil do cromatograma obtido para a análise dos produtos líquidos utilizando a coluna Chrompack CP-Wax58 (FFAP) CB.....	213
Figura 76: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 10NiAlCOM -700/5 (FV): (a) produtos gasosos e (b) produtos líquidos. Reação realizada a 700 °C.....	215
Figura 77: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 20NiAl _{COM} -700/5 (FV): (a) produtos gasosos e (b) produtos líquidos. Reação realizada a 700 °C.....	216
Figura 78: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 30NiAlCOM -700/5 (FV): (a) produtos gasosos e (b) produtos líquidos. Reação realizada a 700 °C.....	218
Figura 79: Porcentagem dos produtos gasosos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 10NiAlCe -700/5 (FV). Reação realizada a 700 °C.....	219
Figura 80: Porcentagem dos produtos líquidos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 20NiAl _{ESF} -700/5 (FV). Reação realizada a 700 °C.....	221
Figura 81: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador 10NiAl _{COM} -700/5 (FV) após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.....	222
Figura 82: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador 10NiAlCe -700/5 (FV) após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.....	223

Figura 83: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador 20NiAl _{COM} -700/5 (FV) após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.....	224
Figura 84: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador 20NiAl _{ESF} -700/5 (M) após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.....	225
Figura 85: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador 30NiAl _{COM} -700/5 (FV) após 2 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.....	226
Figura 86: Espectros Raman dos depósitos de carbono, após a reação de decomposição do glicerol, utilizando os catalisadores 10NiAl _{COM} -700/5 (FV), 20NiAl _{COM} -700/5 (FV), 30NiAl _{COM} -700/5 (FV), 10NiAlCe-700/5 (FV) e 20NiAl _{ESF} -700/5 (FV) com as reações realizadas a 700 °C.	227

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Massas de nitrato de níquel necessárias para se impregnar 2 g de Al_2O_3 com 10, 20 e 30 % de metal.....	95
Tabela 2: Denominação adotada para os diferentes catalisadores de Ni/Al_2O_3 comercial.....	122
Tabela 3: Quantidade metálica real, área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (\varnothing_p) dos catalisadores de Ni/Al_2O_3	122
Tabela 4: Área superficial específica (S_{BET}) dos catalisadores $10NiAl_{COM} -700/5$ (FV), $20NiAl_{COM} -700/5$ (FV) e $30NiAl_{COM} -700/5$ (FV), antes e após a etapa de redução.....	124
Tabela 5: Porcentagem total de níquel reduzido e porcentagem de cada espécie redutível nos catalisadores de Ni/Al_2O_3 comercial.....	141
Tabela 6: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) do suporte MgO e catalisador de $10NiMg -700/5$ (M).....	142
Tabela 7: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (\varnothing_p) do suporte Al_2O_3 comercial e do material $10CoAl_{COM} -700/5$ (M).....	146
Tabela 8: Área superficial específica (S_{BET}) e volume de poros (V_p) do suporte SiO_2 e do catalisador $10CoSi -700/5$ (M).....	149
Tabela 9: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Molecular Sieve 5A.....	152
Tabela 10: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna PoraPLOT Q.....	153
Tabela 11: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Carboxen 1000.....	154
Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos das principais reações envolvidas na decomposição do etanol nas temperaturas 500 e 700 °C.....	157
Tabela 13: Quantidade de carbono produzido durante a reação de decomposição do etanol.....	179
Tabela 14: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (\varnothing_p) do suporte Al_2O_3 esferas e do catalisador $20NiAl_{ESF} -700/5$ (FV).....	206
Tabela 15: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Molecular Sieve 5A.....	211
Tabela 16: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna PoraPLOT Q.....	211

Tabela 17: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Carboxen 1000.....	212
Tabela 18: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Chrompack CP-Wax58 (FFAP) CB.	214
Tabela 19: Freqüências e intensidades das bandas D e G obtidas do espectro Raman.	228
Tabela 20: Fatores de resposta dos compostos líquidos analisados, formados na reação de decomposição do glicerol.....	255

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Equação geral de transesterificação de triglicerídeos.....	59
Esquema 2: Obtenção do gás de síntese e possíveis transformações em outros produtos.....	61
Esquema 3: Etapas de adsorção da reação para o processo de eliminação de monóxido de carbono no escape dos automóveis.	66
Esquema 4: Esquema de uma típica interação Ni-Al em catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ . Adaptado da referência 81. Reproduzido com permissão da Elsevier.....	73
Esquema 5: Principais reações que podem ocorrer com o etanol. Retirado da referência 91.	77
Esquema 6: Mecanismos de decomposição da molécula do etanol sobre a superfície metálica de níquel. Adaptado das referências 92,93.	78
Esquema 7: Representação esquemática dos modos de crescimento dos nanotubos de carbono: (a) crescimento pela ponta e (b) crescimento pela base. Adaptado da referência 100. Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.	83
Esquema 8: Processos da conversão catalítica do glicerol em produtos químicos de maior valor agregado. Adaptado da referência 112. Reproduzido com permissão da Royal Society of Chemistry.	85
Esquema 9: Fluxograma de preparação do suporte Al ₂ O ₃ pelo método de complexação metal-quitosana.....	93
Esquema 10: Fluxograma do método de impregnação úmida.	94
Esquema 11: Representação esquemática da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do etanol.....	110
Esquema 12: Representação esquemática da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do glicerol.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
\emptyset	Diâmetro
\emptyset_p	Diâmetro de Poros
ATG	Análise Termogravimétrica
B2	2 % de biodiesel no óleo diesel
B5	5 % de biodiesel no óleo diesel
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyer e Halenda
Cα	Carbono Monoatômico
Cβ	Carbono menos reativo que C α
CCD	Charge-Coupled Device
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Difratometria de Raios X
GD	Grau de Desacetilação
IANESCO	Institut d'Analyses et d'Essais en Chimie de l'Ouest
ICDD	International Center of Diffraction Data
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LABOCATH	Laboratório de Catálise Heterogênea
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
NFC	Nanofibra de Carbono
NREL	National Renewable Energy Laboratory
NTC	Nanotubos de Carbono
PDF2	Power Diffraction Files
Proálcool	Programa Nacional do Álcool
RBM	Radial Breathing Modes
RTP	Redução em Temperatura Programada
S_{BET}	Área Superficial Específica
SMSI	Strong Metal Support Interactions
SWCNT	Single-Walled Carbon Nanotube
TCD	Thermal Conductivity Detector
TG	Termogravimétrica
TM	Taxa Máxima
V_{BJH}	Volume de Poros

LISTA DE EQUAÇÕES

- Equação 1** $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
- Equação 2** $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$
- Equação 3** $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{C} + \text{CO}$
- Equação 4** $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$
- Equação 5** $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \rightarrow 4\text{H}_2 + 3\text{CO}$
- Equação 6** $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{OH} + (2n-1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow (3n)\text{H}_2 + (n)\text{CO}_2$
- Equação 7** $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- Equação 8** $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Equação 9** $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{polimerização} \rightarrow \text{coque}$
- Equação 10** $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
- Equação 11** $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
- Equação 12** $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$
- Equação 13** $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
- Equação 14** $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$
- Equação 15** $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
- Equação 16** $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$
- Equação 17** $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
- Equação 18** $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Equação 19** $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_2 \rightarrow (n+1)\text{H}_2 + n\text{CO}$
- Equação 20** $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$
- Equação 21** $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$
- Equação 22** $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Equação 23**
$$m_{sal} = \frac{\%_{met} \times m_{sup} \times MM_{sal}}{MM_{met} \times (100 - \%_{met})}$$

Equação 24
$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} \times \frac{P}{P_0}$$

Equação 25
$$S_{BET} = N \cdot \sigma \cdot \frac{V_m}{V_M}$$

Equação 26
$$V_p = V_{liq} = \frac{\text{massa do adsorbato}}{\text{densidade do líquido}} = \frac{\rho_{gas}}{\rho_{liq}} \times V_{ads}$$

$$= 1,547 \cdot 10^{-3} V_{ads}$$

Equação 27
$$\rho_{gas} = \frac{M}{V_M}$$

Equação 28
$$V_{liq} = 1,5468 \times 10^{-3} V_{ads}$$

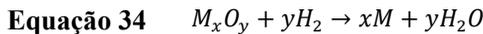
Equação 29
$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta)}{r \cdot R \cdot T}$$

Equação 30
$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{D}{t^n} + E e^{-Ft}$$

Equação 31
$$r = \frac{t + (2f \cdot V_L \cdot \gamma \cdot \cos \theta)}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

Equação 32
$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen} \theta$$

Equação 33
$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot L}$$



Equação 35
$$GD = 100 - \left(\frac{I_{met}}{3 \times I_{H_2}} \right) \times 100$$

Equação 36
$$\eta_{esp} = \frac{t_s - t_0}{t_0}$$

Equação 37
$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C}$$

Equação 38
$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$$

Equação 39
$$\eta = K \cdot M^a$$

Equação 40
$$C_{EtOH}(\%) = \frac{Q_{conv}}{Q_{EtOH}} \times 100$$

Equação 41

$$\% v_i = \frac{\text{volume } i}{\text{volume total}} \times 100$$

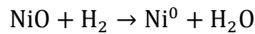
Equação 42

$$C_{\text{produzido}} (g/g_{\text{cat}}) = \frac{(m_T - m_{\text{cat}})}{m_{\text{cat}}}$$

Equação 43

$$C_i = C_e \cdot X_i \left(\frac{S_i}{S_e} \right)$$

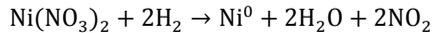
Equação 44



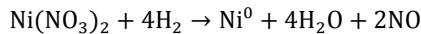
Equação 45



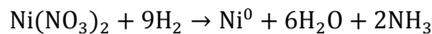
Equação 46



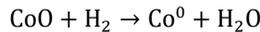
Equação 47



Equação 48



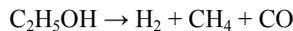
Equação 49



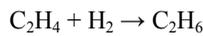
Equação 50



Equação 51



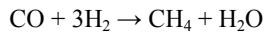
Equação 52



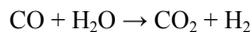
Equação 53



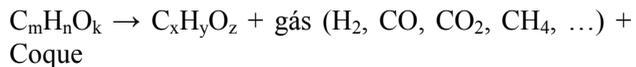
Equação 54



Equação 55



Equação 56



Equação 57

$$V_{\text{liquido}} = \frac{P \times V_{\text{gasoso}} \times M}{d \times R \times T}$$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	55
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	63
2.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	63
2.2 CATÁLISE	64
2.2.1 Efeito do metal	66
2.2.2 Efeito do suporte	69
2.2.3 Efeito da adição de promotores.....	72
2.2.4 Interação entre o metal e o suporte	72
2.2.5 Desativação dos catalisadores.....	74
2.3 DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL	76
2.4 NANOTUBOS DE CARBONO	80
2.5 DECOMPOSIÇÃO DO GLICEROL.....	84
3 OBJETIVOS	89
4 METODOLOGIA	91
4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	91
4.1.1 Preparação dos suportes	91
4.1.2 Deposição do metal sobre o suporte	94
4.1.3 Síntese dos catalisadores.....	95
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	99
4.2.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	99
4.2.2 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio	99
4.2.3 Difractometria de Raios X (DRX).....	103
4.2.4 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP) .	104
4.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG).....	105
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	106

4.2.7	Microscopia Raman	106
4.2.8	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	107
4.2.9	Viscosidade e Massa Molar Média	108
4.2.10	Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	109
4.3	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA	109
4.3.1	Reação de Decomposição do Etanol	109
4.3.2	Reação de Decomposição do Glicerol	114
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	121
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	121
5.1.1	Catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ , suporte comercial	121
5.1.2	Catalisador Ni/MgO.....	141
5.1.3	Catalisador Co/Al ₂ O ₃	145
5.1.4	Catalisador Co/SiO ₂	149
5.2	TESTES CATALÍTICOS	151
5.2.1	Perfil dos Cromatogramas Obtidos	151
5.2.2	Decomposição Térmica do Etanol	154
5.2.3	Decomposição Catalítica do Etanol – Catalisadores Ni/Al ₂ O ₃	156
5.2.4	Decomposição Catalítica do Etanol – Catalisador Ni/MgO	174
5.2.5	Decomposição Catalítica do Etanol – Catalisador Co/Al ₂ O ₃	176
5.2.6	Decomposição Catalítica do Etanol – Catalisador Co/SiO ₂	177
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO PRODUZIDO	178
5.3.1	Quantidade de carbono produzido	178
5.3.2	Análise termogravimétrica.....	180
5.3.3	Espectroscopia Raman	189
5.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	193

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	199
5.4.1 Caracterização da quitosana e do suporte alumina preparado pelo método complexação metal-quitosana	199
5.4.2 Catalisador Ni/Al ₂ O ₃ , suporte obtido pelo método complexação metal-quitosana	205
5.4.3 Catalisador Ni/Al ₂ O ₃ + CeO ₂	208
5.5 TESTES CATALÍTICOS	209
5.5.1 Perfil dos Cromatogramas Obtidos	210
5.5.2 Decomposição Catalítica do Glicerol – Catalisadores NiAl _{COM}	214
5.5.3 Decomposição Catalítica do Glicerol – Catalisador Ni/Al ₂ O ₃ + CeO ₂	219
5.5.4 Decomposição Catalítica do Glicerol – Catalisador NiAl _{ESF}	220
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO PRODUZIDO	222
5.6.1 Análise termogravimétrica.....	222
5.6.2 Espectroscopia Raman	226
6 CONCLUSÕES.....	229
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	233
APÊNDICES.....	251
APÊNDICE 1: Cálculo para a preparação dos catalisadores.	251
APÊNDICE 2: Cálculo da composição molar da mistura reacional, sendo N ₂ :álcool = 1.....	253
APÊNDICE 3: Valores dos fatores de resposta térmica.	255

1 INTRODUÇÃO

Vivemos em um mundo no qual a questão energética ganha atenção e importância crescente. O amplo consumo de combustíveis fósseis, sobretudo o petróleo, caminha para um impasse tanto econômico quanto político, pois suas reservas estão se esgotando, bem como ambiental, uma vez que seu uso reflete no aquecimento global.

O petróleo exerceu um papel econômico fundamental durante o século XX, e tudo indica que se manterá num patamar de suma importância nas primeiras décadas do presente século. Ele responde por quase 35 % de toda a energia consumida no mundo. Em segundo lugar encontra-se o carvão natural, com 26 %, e o gás natural, com 21 %.¹

Os derivados de petróleo, enquanto combustíveis, são os mais utilizados no meio de transporte englobando um total de 96 % dos veículos existentes no planeta. Além disso, ele é também usado na geração de eletricidade e serve de matéria-prima para uma infinidade de produtos, como plásticos, fertilizantes, explosivos e tecidos sintéticos.²

A maioria dos especialistas, além das próprias empresas petrolíferas estão convencidos de que, mantidos os atuais padrões de consumo, as reservas disponíveis de petróleo não suprirão a demanda em médio prazo.³ Muitos produtores importantes já deixaram para trás sua capacidade máxima de extração. A cada ano que passa, um novo país alcança o limite da produção ou começa seu declínio terminal. A realidade é que hoje só se descobre um barril de petróleo novo para cada quatro que são extraídos e consumidos.⁴

O outro impasse para o amplo consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo é o impacto na qualidade ambiental. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo.⁵

A queima de combustíveis fósseis por veículos, indústrias, termelétricas não nucleares, desmatamento e até pela agropecuária provoca emissões de dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos sulfurados. Esses gases estão largamente associados a problemas como efeito estufa e chuva ácida.⁶

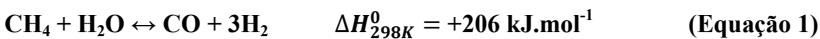
Para tentar contornar este problema, nas últimas décadas vêm sendo realizados inúmeros encontros, fóruns e câmaras de discussão, com o objetivo de chamar a atenção da população em geral e dos governantes para problemas de poluição e desgaste ambiental. O Protocolo de Kyoto, implementado em 1997, é consequência dessa série

de eventos onde foi proposto um calendário pelo qual os países desenvolvidos teriam a obrigação de reduzir a emissão de gases do efeito estufa em, pelo menos, 5,2 % em relação aos níveis de 1990 no período entre 2008 e 2012.⁷

Em dezembro de 2007, realizou-se em Bali, na Indonésia, a 13ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática, onde representantes de 190 países discutiram um novo acordo, chamado de Mapa do Caminho, que substituirá o Protocolo de Kyoto. Embora o Protocolo de Kyoto exima todos os países em desenvolvimento do compromisso de reduzir tais emissões, há uma pressão crescente para que países em rápida industrialização aceitem promover a redução de suas próprias emissões.⁸ O futuro tratado deverá limitar, até 2020, as emissões de gases do efeito estufa dos países desenvolvidos entre 25 e 40 % abaixo dos níveis medidos em 1990.

Diante desse cenário e devido às regulamentações de preservação do meio ambiente estarem se tornando cada vez mais rígidas, há um crescente interesse do uso do hidrogênio como combustível alternativo limpo, já que sua combustão não resulta em nenhuma outra emissão que não seja vapor de água. Quando queimado com ar, constituído por cerca de 68 % de nitrogênio, alguns óxidos do tipo NO_x são formados. Ainda assim, a queima de hidrogênio produz menos poluentes atmosféricos do que os combustíveis fósseis.

Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido mundialmente provém de fontes fósseis. Através da reforma do gás natural, cujo principal constituinte é o metano, são produzidos cerca de 48 % do hidrogênio no mundo, através do processo mostrado na **Equação 1**.



O petróleo e o carvão são responsáveis por, aproximadamente, 30 e 18 % da produção, respectivamente. A eletrólise, por sua vez, é responsável por cerca de 4 % dessa produção.⁹

Embora essa seja uma tecnologia consolidada, bastante efetiva e a mais economicamente viável quando aplicada em produções em larga escala,¹⁰⁻¹² o gás natural é um combustível fóssil, ou seja, é uma fonte não renovável de energia. Assim sendo, é necessário descobrir outros métodos de produção de hidrogênio para que ele se torne um combustível renovável e ecologicamente correto.¹³⁻¹⁵ Neste contexto, a procura por fontes alternativas de energia tem impulsionado o

desenvolvimento de combustíveis a partir de fontes de energias renováveis derivados da biomassa como álcool, biodiesel e lenha.¹⁶

A biomassa é um dos poucos recursos que têm potencial para afrontar os desafios dos sistemas de energia verde e sustentável. De acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL - *National Renewable Energy Laboratory*), “uma biorefinaria é uma instalação que integra o processo de conversão de biomassa e equipamentos para produzir combustíveis”. Como exemplo de biorefinarias, temos as plantas de etanol e de biodiesel. Alcançando as metas de desenvolvimento sustentável, as biorefinarias irão desenvolver um papel dominante no futuro.¹⁷

O termo biocombustíveis é usado para denominar os combustíveis líquidos ou gasosos para o setor de transporte que são produzidos predominantemente a partir de biomassa.¹⁵ O Brasil tem posição de destaque no cenário internacional de biocombustíveis devido ao seu potencial de produção e também ao sucesso alcançado com o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), implantado em 1975, que entre acertos e erros, atingiu e superou suas metas.¹⁶ O Proálcool foi desenvolvido para substituir em larga escala os combustíveis veiculares derivados do petróleo por álcool devido à crise do petróleo na década de 70.

O governo brasileiro vai investir, entre 2008 e 2012, 1,5 bilhão de dólares em biocombustíveis. Como as reservas de petróleo estão terminando e as novas descobertas são de extração cara, os combustíveis alternativos tornam-se obrigação. Neste contexto o Brasil entrou na corrida por combustíveis mais limpos contando com vários fatores positivos: experiência do álcool, extensão territorial, clima, solo e diplomacia internacional. Estas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta e pode se constituir em uma excelente oportunidade de desenvolvimento científico e tecnológico, com óbvias conseqüências econômicas.^{18,19}

O etanol tem sido usado por décadas como combustível para transporte em várias partes do mundo e ainda hoje a maior parcela de sua produção no mundo é destinada ao uso como combustível. Entretanto, existem diversas utilizações para o álcool etílico que vão desde a produção de bebidas alcoólicas, aplicações nas indústrias químicas e farmacêuticas e na produção de energia elétrica.

Além do menor impacto ambiental, o uso do etanol apresenta também algumas vantagens do ponto de vista de transporte e manipulação devido à sua baixa toxicidade, comparativamente ao metanol, gasolina e outros hidrocarbonetos. Ao contrário de outros

combustíveis oxigenados, o etanol não é nocivo ao meio ambiente no caso de ocorrerem derramamentos ou vazamentos, é de fácil estocagem, biodegradabilidade e, no Brasil, apresenta facilidade de distribuição, tendo em vista a ampla rede já instalada de pontos de distribuição do combustível.

A produção de H₂ utilizando álcoois ainda não é empregada industrialmente, porém muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas nessa área. As principais rotas de produção de H₂ a partir de etanol incluem decomposição, oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica. A reação de reforma a vapor do etanol (**Equação 2**) tem sido bastante estudada nos últimos anos pois produz a máxima quantidade de H₂ possível.



A decomposição catalítica do etanol (**Equação 3**) é uma reação ainda não muito explorada na literatura e pode se destacar frente a reforma a vapor do etanol pois, além da produção de H₂, pode-se obter ainda o carbono que é depositado sobre o catalisador na forma de nanotubos de carbono, que podem ter aplicações diversas.²⁰



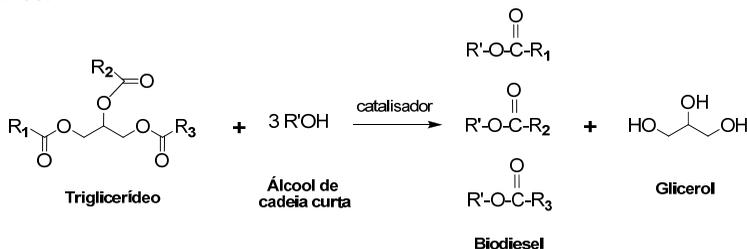
Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Iijima²¹ e são compostos apenas por átomos de carbono ligados entre si com estrutura bastante definida. Devido ao arranjo hexagonal dos NTC em forma de tubo com diâmetro em escala nanométrica, estes apresentam notáveis propriedades elétricas e mecânicas e têm despertado a atenção de muitos pesquisadores devido ao seu grande potencial como material para diversas finalidades.

Assim como o álcool, o biodiesel vem sendo bastante estudado devido a sua enorme contribuição ambiental, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ao ambiente.²² O biodiesel pode ser feito com qualquer óleo vegetal como óleos de soja, pinhão, palma, girassol, milho, amendoim, colza e caroço de algodão.²³ Além de óleos vegetais, podem ser utilizadas também outras fontes como gordura animal, resíduos de óleo de frituras, graxas e algas. Devido a isso, o biodiesel, considerado um combustível renovável, passou também a ser conhecido como petróleo verde.¹⁶

Os principais processos que são usados para converter óleos vegetais são: diluição, pirólise, microemulsificação e transesterificação.

Dos vários métodos disponíveis para produção do biodiesel, a transesterificação de óleos e gorduras é o método mais comum.^{24,25}

Na reação de transesterificação (**Esquema 1**), um triglicerídeo reage, na presença de um catalisador, com um mono-álcool de cadeia curta (R') produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol.² No esquema a seguir, R₁, R₂, e R₃ são hidrocarbonetos de cadeia longa, também chamados de cadeia de ácidos graxos.²⁶



Esquema 1: Equação geral de transesterificação de triglicerídeos.

Glicerol é o principal co-produto da produção de biodiesel. Ele foi descoberto pelo químico sueco Karl Wilhelm Scheele em 1779, durante o processo de saponificação do azeite de oliva, onde ele aqueceu uma mistura de litargírio (PbO) e azeite de oliva e o extraiu com água. Pasteur, em 1858 também observou sua formação como um subproduto da fermentação alcoólica, em concentrações entre 2 e 5 %.^{27,28}

O glicerol tem ampla aplicação industrial que vai desde os cosméticos e produtos farmacêuticos até aditivos para combustíveis. O processamento de tabaco e de alimentos também consome grandes quantidades tanto de glicerol quanto de glicerídeos.²⁷

Atualmente, com a adição dos combustíveis à base de ésteres metílicos/etílicos (biodiesel) ao diesel, um excesso de glicerina vem sendo gerado, pois para cada 3 mols do éster produzido, 1 mol de glicerol é obtido. Isso equivale a aproximadamente 10 % (m/m) do produto total,^{29,30} ou 0,102 quilogramas de glicerol por litro de biodiesel.³¹ Estima-se que com a introdução do B2 (adição de 2 % de biodiesel ao óleo diesel), haverá um excedente de glicerina da ordem de 60 a 80 mil toneladas/ano no mercado brasileiro, muito além da produção atual, na faixa de 30 mil toneladas/ano. As previsões para 2013, com a introdução do B5 (5 % de biodiesel adicionado ao óleo diesel), são de um excedente de 150 mil toneladas/ano.¹⁸ Em função do desenvolvimento internacional do biodiesel, o preço do glicerol vem caindo substancialmente. Nos últimos anos houve uma queda de 10

vezes no preço do glicerol (**Figura 1**) e valores muito abaixo de US\$ 1 mil por tonelada já vêm sendo observados em vários mercados.

Concomitantemente, a crescente disponibilidade do glicerol não só reduziu seus preços no mercado mundial como também gerou preocupações ambientais associadas com o descarte de glicerol contaminado.³² Para tratar do excesso de glicerol e construir as credenciais "verde" do composto, deve-se desenvolver novos processos catalíticos inovadores a fim de transformar o glicerol em produtos de alto valor agregado.³³

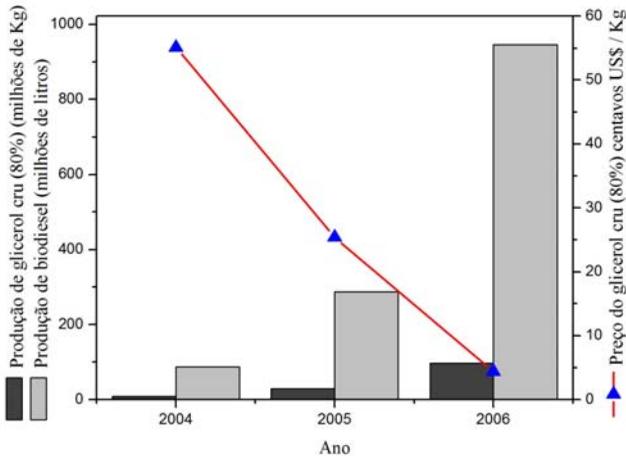


Figura 1: Produção do biodiesel e o impacto no preço do glicerol. Adaptado da referência 31. Reproduzido com permissão da Elsevier.

Estudos recentes têm mostrado a possibilidade de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e da decomposição do glicerol. A reforma a vapor do glicerol (**Equação 4**) tem sido mais estudada, porém esta reação envolve reações complexas. Como resultado, vários subprodutos intermediários são formados afetando a pureza do produto final. Além disso, o rendimento da reação depende de inúmeras variáveis de processo, como pressão de sistema, temperatura e razão de alimentação água-glicerol, sendo necessária uma relação vapor-glicerol alta para alcançar uma elevada conversão de hidrogênio.^{35,36}

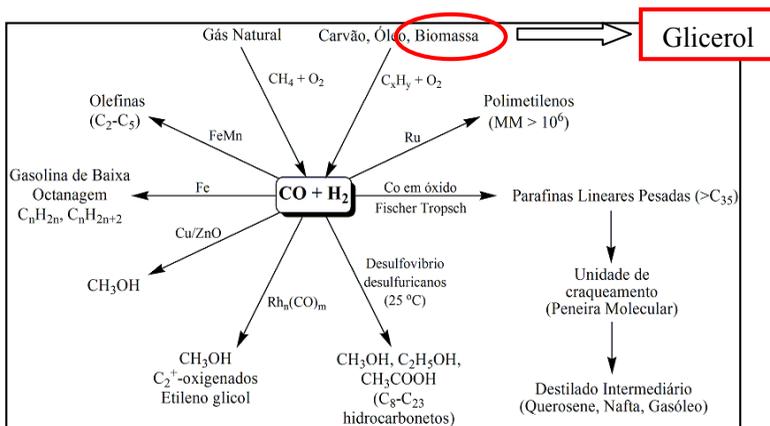


Comparativamente, a decomposição do glicerol (**Equação 5**) torna-se mais interessante que a reforma pois produz o gás de síntese

(H_2+CO), onde cada mol de glicerol pode produzir teoricamente até 4 mols de hidrogênio apresentando uma razão H_2/CO igual a 1,3.^{30,37}



O gás de síntese, também chamado de “*syngas*”, é uma mistura gasosa de hidrogênio e monóxido de carbono que, em diferentes proporções, pode ser posteriormente convertida em substâncias com maior interesse industrial e maior valor agregado. Como exemplos temos a produção de hidrocarbonetos de maior cadeia carbônica (na faixa da gasolina ou diesel) via processo Fischer-Tropsch e produção de metanol pelo uso de catalisadores a base de cobre. No **Esquema 2** estão representadas algumas reações utilizadas para transformar o gás de síntese em outros produtos.



Esquema 2: Obtenção do gás de síntese e possíveis transformações em outros produtos.

Com base nessas considerações, o foco desse trabalho foi investigar o comportamento de diferentes catalisadores heterogêneos, preparados pelo método de impregnação úmida, nas reações de decomposição do etanol e do glicerol para produção de hidrogênio. A escolha do catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/Al_2O_3) como principal material de estudo, foi devido a sua ampla utilização industrial. Esse catalisador foi preparado com diferentes teores metálicos (10, 20 e 30 %) e variação na forma de calcinação (tempo, temperatura e forno empregado). Na reação de decomposição do etanol avaliou-se a atividade dos catalisadores e produtos formados em duas diferentes

temperaturas de reação, 500 e 700 °C. Na reação utilizando o glicerol como reagente, visou-se uma maior produção de produtos gasosos e menor quantidade de líquidos, devido a isso as reações foram conduzidas somente a 700 °C.

A primeira parte do trabalho, seção 2, consiste em uma revisão da literatura nos assuntos tangentes a este trabalho. Na seção 3 estão expostos os objetivos desse trabalho. Em seguida, estão apresentados os materiais e a metodologia empregada no desenvolvimento desta tese (seção 4). Os resultados da caracterização dos catalisadores, os estudos das reações de decomposição do etanol e glicerol, bem como a caracterização do carbono depositado sobre os catalisadores, estão apresentados na seção 5. Por fim, a seção 6 apresenta as principais conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

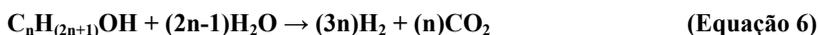
Nesta seção será apresentada uma breve revisão de alguns conceitos sobre catálise e suas aplicações para obtenção de hidrogênio e nanotubos de carbono através de reações de decomposição do etanol e glicerol, utilizando catalisadores suportados.

2.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A pesquisa sobre o desenvolvimento de novas fontes de energia pouco poluentes e de preferência obtidas a partir de recursos renováveis é um assunto de intensa investigação devido aos problemas ambientais atuais e do esgotamento de recursos de carbono fóssil. O uso do hidrogênio como um combustível "limpo" aparece como uma alternativa interessante, pois pode ser utilizado em células a combustível para gerar eletricidade com alta eficiência, obtendo como único subproduto a água.

Como o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, deve ser obtido a partir de outras fontes, sendo as mais comuns o gás natural, a gasolina, o diesel, o metanol e o etanol.³⁶ Dentre esses, a obtenção de hidrogênio a partir do gás natural já é bastante explorada, porém ainda é considerado um sistema não sustentável, devido ao seu provável esgotamento. A produção de H₂ via metanol é um processo simples que, no entanto, utiliza matéria prima de origem fóssil, tóxica e não-renovável. A utilização da gasolina ou diesel é ainda mais inconveniente pois além de serem de origem fóssil apresentam, em sua composição, diversas moléculas acarretando em uma grande emissão de CO₂ e outros poluentes à atmosfera. O etanol, fonte renovável e pouco poluente, vem se apresentando como uma oportunidade atrativa para produção de hidrogênio, principalmente por já ser hoje uma das principais fontes de energia no Brasil. Esse álcool tem sido usado por décadas como combustível para transporte em várias partes do mundo e, ainda hoje, a maior parcela de sua produção é destinada ao uso como combustível veicular. O glicerol também surge como alternativa para produção de H₂ devido a sua produção excedente atual.

Dentre os processos de geração de hidrogênio a partir de álcoois, a tecnologia de reforma a vapor (**Equação 6**) vem sendo muito estudada nos últimos anos pois pode produzir uma grande quantidade de hidrogênio por álcool alimentado.



Esse processo consiste na associação do álcool com o vapor de água, para produção de hidrogênio e dióxido de carbono, ocorrendo, quase sempre, na presença de catalisadores e em temperaturas muito superiores à temperatura ambiente, as quais se encontram comumente no intervalo de 300 a 900 °C. Contudo, o estudo da decomposição de álcoois vem ganhando força recentemente pois estas reações associam a produção de hidrogênio com a formação de materiais de carbono nanoestruturado, como nanotubos e nanofibras de carbono.

Para a indústria química, uma dada reação é interessante quando é termodinamicamente favorável, mais completa, rápida e seletiva possível e, tudo isso, conseguido nas condições mais vantajosas economicamente. As melhores condições econômicas acontecem quando as pressões e temperaturas reacionais são baixas, devido à economia no custo dos equipamentos e nos gastos energéticos. O uso de catalisadores apropriados aumenta a velocidade das reações, diminuindo a necessidade de altas temperaturas reacionais. Além disso, dependendo da natureza do catalisador, este auxilia na atividade, seletividade e estabilidade da reação.

2.2 CATÁLISE

A catálise é conhecida há muito tempo, mas foi em 1806 que os pesquisadores Charles-Bernard Desormes e Nicolas Clément, insistindo na ação dos óxidos de nitrogênio no processo das câmaras de chumbo, interpretaram a reação de formação de H_2SO_4 pela formação de um produto intermediário.³⁸ Atualmente a catálise é responsável pela grande maioria dos processos químicos e petroquímicos da grande indústria, sendo que mais de 75 % dos produtos industriais passam por um ou mais processos catalíticos para sua fabricação. Segundo a IUPAC, 1976, a catálise pode ser descrita como o fenômeno em que uma quantidade pequena de um material estranho à estequiometria, o catalisador, proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente numa diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade reacional.³⁹ O catalisador intervém no mecanismo, mas é regenerado no fim de cada ciclo reacional.

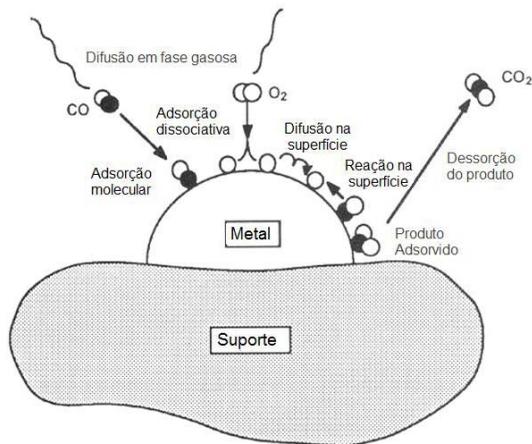
A catálise heterogênea, também chamada de catálise de contato, implica em uma transformação química onde o catalisador, quase sempre um sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes.⁴⁰ Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior

importância quando comparada com a catálise homogênea. O uso de catalisadores sólidos facilita a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados. Esses materiais provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo. Ainda, possuem alta estabilidade térmica e apresentam altas atividades e seletividades perante vários tipos de reações. Nesse processo a reação ocorre na superfície do catalisador sendo o ato catalítico formado de várias etapas químicas que ocorrem durante o contato dos reagentes com o catalisador. Cada processo é geralmente reversível e se produz nos sítios ativos.

O primeiro passo desse mecanismo é a difusão dos reagentes da fase fluida até o sítio ativo; ela é seguida pela adsorção dos reagentes que conforme a natureza das forças envolvidas distingue-se entre dois tipos: adsorção física, onde não há alteração química das moléculas adsorvidas (envolve forças de van der Waals); e adsorção química, que envolve formação de ligações químicas. A adsorção química diz-se não-dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. Quando a molécula é adsorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam à superfície, o processo é dito dissociativo. Na adsorção química as moléculas a serem transformadas vão trocar ligações químicas com o sítio, ativando assim ligações específicas. Essas espécies ativadas podem, devido à pequena mobilidade, se juntar e formar um complexo ativado, precursor dos produtos da reação. Depois de um último rearranjo dos elétrons, os produtos da reação saem da superfície do catalisador numa etapa de dessorção, liberando então os sítios para a adsorção de novas moléculas de reagentes. A eliminação dos produtos da esfera de atuação do catalisador por difusão no meio reacional é a última etapa do processo catalítico.^{39,41-43} No **Esquema 3** está apresentado um exemplo das etapas de adsorção da reação para o processo de eliminação de monóxido de carbono no escape dos automóveis (**Equação 7**). O CO e o O₂ são adsorvidos no sítio metálico do catalisador suportado ocorrendo um enfraquecimento nas suas ligações e proporcionando a oxidação do CO em CO₂, que posteriormente é dessorvido da superfície como produto formado.



(Equação 7)



Esquema 3: Etapas de adsorção da reação para o processo de eliminação de monóxido de carbono no escape dos automóveis.

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico. Procuram-se novos materiais, que apresentem apreciável atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico.⁴⁴ Embora alguns materiais catalíticos sejam compostos por uma única substância, a maioria dos catalisadores tem, em geral, três componentes: metal (fase ativa), suporte e promotores. A natureza das espécies envolvidas, o tamanho das nanopartículas suportadas e suas interações com o suporte determinam em sua grande maioria o comportamento catalítico dos catalisadores.⁴⁵

2.2.1 Efeito do metal

A primeira etapa no desenvolvimento de um catalisador corresponde à escolha da fase ativa a ser empregada. Catalisadores metálicos são comumente utilizados em reações envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos, sendo o metal o principal componente do catalisador responsável pela ocorrência da reação química. Tal deve-se ao fato deste tipo de substâncias adsorverem facilmente em superfícies metálicas.

Os metais do grupo VIII são os mais comumente empregados, devido à capacidade que possuem de quebrar as ligações interatômicas na molécula do álcool. Além disso, a utilização de catalisadores a base

de metais não-nobres, como Ni e Co, se torna atraente em função da disponibilidade e custo acessível desses metais. O níquel é essencialmente um catalisador de metanação, enquanto que, Co produz principalmente hidrocarbonetos de cadeia linear. Outros metais como Rh, Re, Os, Pd, Pt e Ir, produzem principalmente compostos oxigenados, parcialmente porque CO não se quimissorve dissociativamente sobre estes metais.⁴⁶ A ordem de atividade dos metais em reações de desidrogenação costuma ser:⁴⁷

Metais Nobres > Ni > Co > W \cong Cr >> Fe

O uso de catalisadores Ni/suportados parece ser o mais difundido em estudos publicados na literatura sendo o níquel puro capaz de romper as ligações do etanol na seguinte ordem: O-H, -CH₂-, C-C e -CH₃.⁴⁸⁻⁵⁰

A abordagem quantitativa para a escolha do melhor catalisador para uma dada reação pode ser dada pelo princípio de Volcano que é relativo à força de quimissorção dos reagentes ao metal, sendo que numa reação unimolecular a atividade catalítica é inversamente proporcional à força de quimissorção dos reagentes, desde que a adsorção seja suficientemente forte para que o adsorvido recubra grande parte da superfície do catalisador. A atividade ideal é obtida quando os catalisadores não se ligam muito fortemente com os intermediários, de modo a inibir a adsorção na superfície, nem interagem muito fracamente, de modo a não proporcionar o início da reação.⁵¹ Na **Figura 2** está representada a curva de Volcano que mostra a dependência da atividade catalítica com a força de adsorção do reagente (parte de baixo) e, a correspondente variação na superfície recoberta do catalisador (parte de cima).

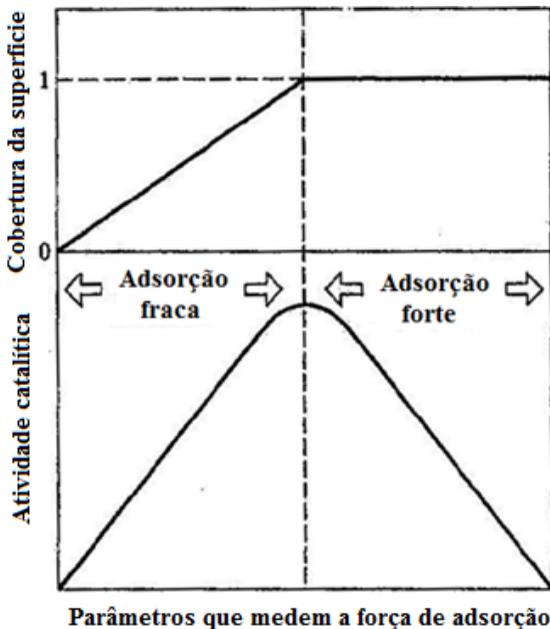


Figura 2: Curva Volcano. Adaptado da referência 51.

Além do tipo do metal, a quantidade de metal (carga metálica) utilizada nos catalisadores influencia na atividade catalítica. Alguns trabalhos realizados avaliaram o efeito da carga metálica em catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃, aplicados a reações envolvendo o etanol. Foram realizados testes catalíticos onde os catalisadores com maior carga metálica, ou seja, com maior cobertura da alumina pelo metal, apresentaram mudanças na seletividade do catalisador, através do decréscimo de reações catalisadas pelo suporte. Houve também um aumento da conversão do etanol com o aumento do teor metálico no catalisador, assim como o aumento do rendimento em produtos gasosos, verificando-se uma produção maior de CH₄ e CO e o desaparecimento de produtos condensáveis como acetaldeído e ácido acético.^{52,53} Além disso, outros estudos mostram que tanto a atividade quanto a estabilidade dependem fortemente do tamanho das partículas metálicas no catalisador. Para partículas de tamanho entre 100-150 nm, ocorre o encapsulamento pelo carbono formado, o que as isola do meio reacional, impedindo a continuidade da reação.⁵⁴

Em reações para o crescimento de filamentos de carbono, metais como Ni, Co e Fe são os catalisadores mais comumente utilizados. O

níquel é um dos metais mais adequados para esse crescimento e tem sido extensivamente estudado para a formação de carbono filamentosos por decomposição catalítica de uma fonte de carbono.

2.2.2 Efeito do suporte

Os suportes dos catalisadores possuem diversas funções, entretanto a mais importante delas é a manutenção da área específica do componente ativo. O suporte também desempenha um papel importante promovendo uma maior estabilidade térmica, mantendo os cristais do material longe uns dos outros, evitando processos de sinterização e ajudando na remoção de coque. A escolha do suporte para o preparo dos catalisadores deve levar em conta vários fatores incluindo possível atividade catalítica do suporte, área superficial, porosidade, estrutura, modificação eletrônica e interação metal-suporte. O suporte precisa ainda apresentar uma morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, bem como uma fácil remoção dos produtos formados.

Reações sobre o suporte com conseqüente geração de produtos e/ou subprodutos geralmente afetam o comportamento do sistema. Além de influenciar na seletividade dos produtos obtidos, estas reações podem acelerar ou retardar a desativação do catalisador.

- **Óxido de alumínio (Al_2O_3)**

A alumina é considerada um óxido de extrema importância em inúmeras reações catalíticas como, craqueamento e desidratação de álcoois, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para metais. Ela é muito utilizada na catálise pois possui alta área superficial, proporcionando boa dispersão do metal impregnado, além de ser um suporte relativamente barato e estável a temperaturas elevadas. É um suporte amorfo e apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais. Os materiais mais utilizados na catálise são o α e γ - Al_2O_3 .⁵⁵⁻⁵⁷

Xiong *et al.*⁵⁸ investigaram o efeito da porosidade do suporte Al_2O_3 e os resultados indicaram que o tamanho dos poros influencia significativamente o crescimento dos cristalitos. Os poros com diâmetros maiores proporcionam o crescimento dos cristalitos,

diminuindo o número de sítios ativos na superfície do catalisador resultando assim, em um decréscimo na atividade da reação.

Na reação de decomposição do etanol, a presença dos sítios ácidos na alumina pode promover a formação de eteno (C_2H_4), produto da desidratação do álcool (**Equação 8**).⁵⁹ Tal alceno é sabidamente um grande responsável pela formação de coque (**Equação 9**) e conseqüente desativação dos catalisadores, por isso, sua presença no efluente reacional é altamente indesejável. Além disso, a presença desses produtos indesejáveis, gerados a partir de tais reações, inibe a produção de hidrogênio, reduzindo a seletividade catalítica.⁶⁰

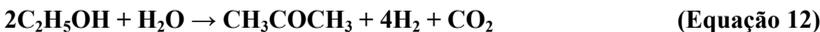


- Óxido de magnésio (MgO)

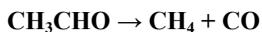
Em catálise, a utilização do MgO está essencialmente relacionada aos sítios de caráter básico encontrados em sua superfície, o que o torna um potencial catalisador e suporte catalítico para várias reações como redução de compostos carbonílicos por transferência de hidrogênio, epoxidação de alcenos, desidrogenação-desidratação de álcoois e condensação aldólica. Dentre estas podemos citar alguns estudos como, por exemplo, a reforma a seco do metano sobre Ni/MgO, reforma oxidativa do C_4H_{10} e reforma autotérmica do CH_4 .⁶¹⁻⁶³ Além disso, sabe-se que suportes básicos promovem a reação entre vapor d'água e carbono (**Equação 10**).⁶⁴



Em reações de reforma envolvendo o etanol a utilização de catalisadores contendo suportes com sítios de características básicas favorece reações de desidrogenação a acetaldeído (**Equação 11**) e condensação formando acetona (**Equação 12**).⁵⁹



O acetaldeído pode sofrer descarboxilação para formar metano e monóxido de carbono (**Equação 13**).⁶⁵



(Equação 13)

FRENI *et al.*⁶⁶ reportaram quantidades de coque depositadas sobre catalisadores de Ni e Co suportados em MgO muito inferiores às observadas em um catalisador comercial Ni/CaO/Al_xO_y de baixa área superficial ($S_{\text{BET}} = 6,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A taxa de deposição de coque foi cerca de 25 vezes maior no catalisador comercial, fato atribuído pelos autores à mudanças nas propriedades eletrônicas dos cristais de Ni devido à presença do MgO. Em um estudo posterior, os autores observaram baixa deposição de coque também para catalisadores de Pd e Rh suportados em MgO em comparação com o catalisador comercial Ni/CaO/Al_xO_y.⁶⁷

- **Dióxido de silício (SiO₂)**

A sílica compreende uma grande classe de compostos no qual cada átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio podendo apresentar tanto uma estrutura cristalina como amorfa. O fato de ser termicamente, mecanicamente e quimicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas condições de temperatura e pressão torna a sílica gel um polímero inorgânico amplamente aplicável à química de superfície. A sílica é considerada um sólido menos ácido quando comparado com a alumina e a principal característica que concede à sílica largo emprego é a extensa área superficial dessa matriz inorgânica, sendo fundamental nos processos catalíticos.^{68,69}

Na superfície da sílica estão ligados quimicamente os grupos OH (hidroxilas). As hidroxilas, chamados de silanóis quando ligados no silício ($\equiv \text{Si-OH}$), agem como centros de adsorção molecular ou podem ser centros de reação, formando ligações Si-O-X, na qual X pode ser um átomo de metal ou um grupo orgânico. Diferentes tipos de silanóis estão presentes na superfície da sílica que apresentam diferenciadas reatividades ou graus de acidez, ou seja, possuem atividades adsorptivas diversas.

Estudos recentes⁷⁰ envolvendo catalisadores de ouro suportado na reação de decomposição do etanol mostraram que quando a reação é realizada com o suporte SiO₂, sem a presença de metal, ocorre apenas fraca adsorção das ligações do etanol. Com a adição do metal, foram formados hidrogênio, acetaldeído, etileno e metano, sugerindo a presença do adsorvato mais fortemente ligado nas partículas de Au.

Outro estudo, avaliando diferentes suportes mostrou que, durante a reforma do álcool, o suporte SiO_2 não alcançou total conversão do etanol.⁵⁹

2.2.3 Efeito da adição de promotores

Promotor é um composto que possui baixa ou nenhuma atividade catalítica, mas que quando adicionado ao catalisador acarreta uma melhora na atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada. De acordo com Borowiecki e colaboradores,⁷¹ os promotores podem ser classificados como:

- texturais: os quais agem por um efeito físico, estabilizando ou provocando uma melhor dispersão do agente ativo;
- estruturais: que agem por um efeito químico, mudando a composição química do catalisador.

Catalisadores de metais nobres contendo céria (CeO_2) como suporte ou promotor, têm se mostrado promissores devido as suas propriedades ácido-base e redox, minimizando a ocorrência de produtos indesejados e podendo inibir a sinterização.⁷²⁻⁷⁴ Acredita-se que esta inibição ocorre como resultado da formação de ligações entre o metal suportado e o óxido de modificação.⁷⁵ Além disso, o CeO_2 é conhecido por realçar a redutibilidade e a dispersão da espécie metálica nele suportada, além de promover a oxidação de espécies carbonadas adsorvidas em sua superfície.^{76,77}

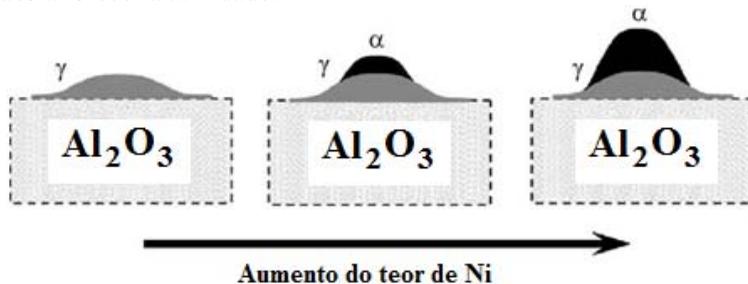
2.2.4 Interação entre o metal e o suporte

Tem sido relatado que as interações metal-suporte podem afetar apreciavelmente as propriedades superficiais e, portanto, a reatividade dos catalisadores. Estas interações dependem principalmente de fatores como a concentração das espécies metálicas, natureza do suporte, temperatura e tempo de calcinação, que por sua vez depende da seleção de materiais e método de preparação.⁷⁸

Muitos trabalhos já relataram que metais do grupo VIII dispersos em suportes redutíveis, quando submetidos à alta temperatura, mostram diminuição na sua capacidade de adsorção de hidrogênio e de monóxido de carbono, além de marcantes alterações na sua atividade catalítica e seletividade nas reações de hidrogenação.⁷⁹ Esta mudança de comportamento químico em função do tratamento térmico redutivo tem

sendo atribuída a forte interação entre o metal disperso e o suporte (*SMSI - Strong Metal Support Interactions*).⁸⁰ O mecanismo SMSI tem sido muito discutido nas últimas décadas e a diminuição na capacidade de adsorção de hidrogênio e monóxido de carbono tem sido atribuída principalmente a efeitos morfológicos e eletrônicos.

Zhang *et al.*⁸¹ propuseram a interação do óxido de níquel (NiO) na superfície da alumina conforme apresentado no **Esquema 4**. Na superfície do catalisador Ni/Al₂O₃ estão presentes duas espécies de NiO: α -NiO e γ -NiO. A primeira, α -NiO, representa as espécies mais facilmente redutíveis sendo as moléculas de NiO que não interagem ou que interagem fracamente com a alumina (α -NiO), ou seja, o NiO dissociativo ou “livre”. Por outro lado, a γ -NiO representa as espécies que possuem uma forte interação com a alumina, ou seja, o NiO encontra-se na forma da fase espinélio de aluminato de níquel. O NiO mais redutível (α -NiO) pode ser facilmente agregado em grandes partículas durante o procedimento de calcinação ou redução. Por outro lado, o γ -NiO pode ser reduzido a uma temperatura superior a 800 °C, o que pode causar uma perda acentuada da área superficial e, portanto, desfavorecer a atividade.



Esquema 4: Esquema de uma típica interação Ni-Al em catalisadores Ni/Al₂O₃. Adaptado da referência 81. Reproduzido com permissão da Elsevier.

Catalisadores de Co/Al₂O₃, preparados por diversos métodos, podem apresentar em sua estrutura fases de menor interação metal-suporte, como o Co₃O₄, e fases como CoO e CoAl₂O₄ que apresentam maior interação metal-suporte. A ordem de redutibilidade das espécies é seguida como sendo: Co₃O₄ > CoO > CoAl₂O₄.⁷⁸ Segundo Johnson e colaboradores⁸², pequenas partículas de cobalto apresentam uma superfície específica relativamente alta e desta forma são mais suscetíveis a reação com o suporte, resultando em um menor grau de redução do metal no catalisador.

2.2.5 Desativação dos catalisadores

Os catalisadores podem sofrer modificações na sua estrutura durante a reação, levando-os a desativação. Essa desativação é causada por diferentes fenômenos, que vão desde o envenenamento por depósito de coque, a sinterização de partículas e até a perda de fases ativas. O seu conhecimento é fundamental para avaliar a estabilidade do catalisador em um processo industrial.

- **Sinterização**

O estudo da sinterização é feito pela observação das mudanças que ocorrem com o corpo sinterizante. Estas mudanças referem-se tanto às propriedades (mecânicas, elétricas e magnéticas) quanto à estrutura (dimensões, densidade e aspecto estrutural). Embora a natureza do sólido e a atmosfera à qual o catalisador esteja exposto influenciem o processo, o fenômeno de sinterização é basicamente dominado pela temperatura.

A sinterização é um processo natural em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura, transforma-se em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo, inclusive, tornar-se totalmente denso e levar conseqüentemente a uma diminuição da área específica do catalisador. A superfície das partículas é uma região de alta concentração de defeitos estruturais e de ligações rompidas. Em relação ao interior da estrutura cristalina, a energia da superfície é bastante superior. É justamente a possibilidade de diminuir sua energia total que leva o sistema a sinterizar. Como a superfície total de um sistema de partículas é a soma da superfície de cada partícula, pode-se notar o quanto é possível diminuir a energia do sistema, diminuindo-se sua área superficial. A área superficial ativa pode ser perdida tanto por aglomeração de cristais e crescimento das partículas de metal depositadas sobre o suporte, como pela diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula de um catalisador.⁸³

Em estudos realizados com catalisadores suportados em óxido de magnésio, a alta temperatura de calcinação leva à formação de solução sólida com fortes interações metal-suporte conferindo estabilidade ao metal frente aos processos de sinterização.^{84,85}

- **Formação de coque**

Uma das principais causas de desativação do catalisador é a formação de coque na superfície do mesmo, principalmente devido às altas condições reacionais.⁴⁴ Coque é uma descrição coletiva de vários tipos de depósitos carbonáceos formados no reator. Estes depósitos podem ter origem pirolítica ou catalítica.³⁹ O coque pirolítico origina-se a partir da quebra térmica da molécula em temperaturas acima de 600 °C. O coque promovido por catalisadores é mais complexo e difícil de minimizar. A formação de coque nas superfícies de níquel é bem estudada. Todavia, nem todos os aspectos do processo são completamente claros. Acredita-se que hidrocarbonetos dissociem-se para produzir carbono monoatômico (C α) altamente reativo. C α é facilmente gaseificado por reações como a **Equação 14** para formar monóxido de carbono.^{39,86}



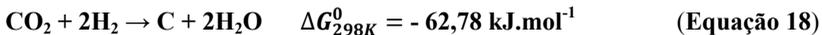
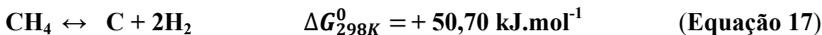
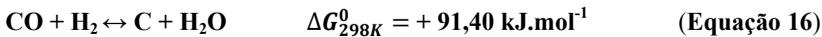
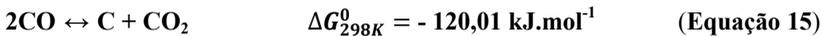
Todavia se um excesso de C α é formado, ou se a gaseificação é lenta, ocorre um favorecimento da polimerização ou rearranjo a C β . Testes mostram que C β é muito menos reativo que C α , e a gaseificação destas espécies é muito lenta. Como resultado, C β pode acumular na superfície ou difundir no metal, precipitando na interface metal/suporte. Este processo contínuo leva a formação de filamentos de carbono, os quais deslocam o metal da superfície do suporte, levando inicialmente a uma maior exposição do sítio ativo. Porém, o contínuo crescimento leva à fragmentação do filamento, com perda da fase ativa e entupimento do leito reacional.³⁹

Nem todo o coque formado na superfície se difunde através do metal. Pelo menos algum carbono ainda permanece na superfície e encapsula o metal. Portanto a formação de carbono sobre o metal é o resultado de um balanço entre a coqueificação e a gaseificação. A desativação catalítica pode resultar da encapsulação ou da formação de filamentos de carbono que não afetam a atividade, mas causam altas pressões no reator.^{64,87}

Em geral, catalisadores baseados em metais nobres originam baixa deposição de carbono, provavelmente devido à menor solubilidade do carbono nos metais nobres quando comparados com o níquel.^{88,89}

Dentre as reações que justificam a formação de carbono (**Equações 15, 16, 17 e 18**), a reação de decomposição do CO, chamada de reação de Boudouard (**Equação 15**) foi considerada como sendo a

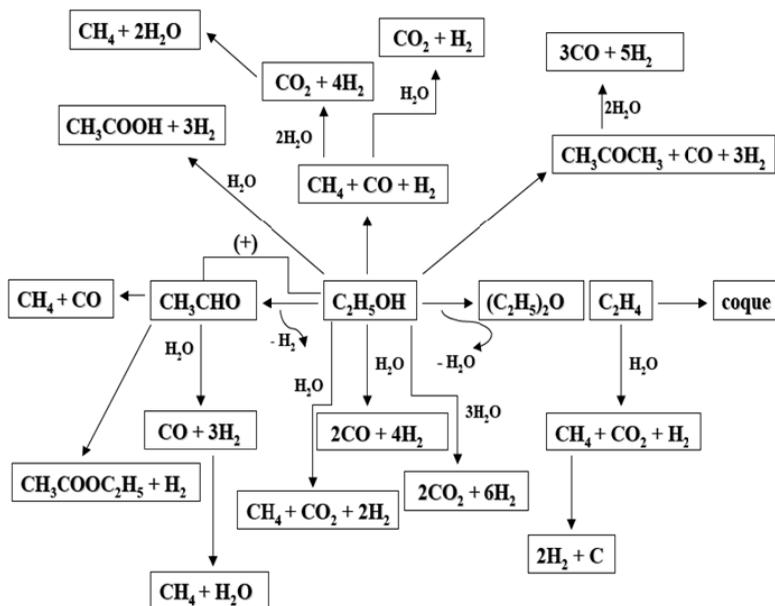
mais favorável abaixo de 700 °C em função do menor valor da energia livre de Gibbs associado.



2.3 DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL

Muitos estudos já mostraram a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. No entanto, a produção simultânea de nanotubos de carbono, através da decomposição do etanol, ainda não tem sido muito abordada. De forma geral, em reações envolvendo a produção de hidrogênio utilizando o etanol como reagente e catalisadores metálicos à base de Cu, Ni, Rh, Pd, Pt, as possíveis espécies presentes no efluente reacional são: etanol, água, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, acetaldeído, ácido acético, éster di-etílico, entre outras.⁹⁰ Ao se empregar um suporte que contenha sítios ácidos, como Al_2O_3 , podem estar presentes ainda espécies como eteno e etano. A presença de carbono também deve ser considerada.

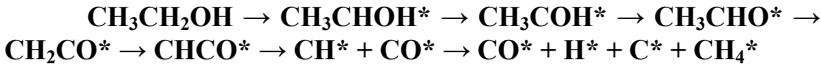
A conversão completa do etanol é fundamental para que o processo se torne economicamente atrativo. Contudo, diferentes catalisadores induzem a diferentes caminhos reacionais, sendo a escolha do catalisador um ponto vital dentro do processo. Existem diversas reações laterais que podem acontecer, dependendo do tipo de catalisador e das condições operacionais utilizados. No **Esquema 5** estão representadas as principais reações que podem ocorrer com o etanol.



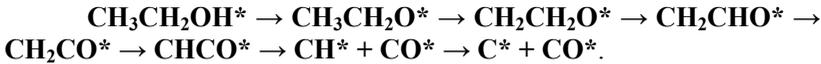
Esquema 5: Principais reações que podem ocorrer com o etanol. Retirado da referência 91.

O uso do etanol como fonte de carbono na síntese de nanotubos foi primeiramente reportado por Maruyama *et al.* em 2002.⁹² Mais recentemente, a co-produção de hidrogênio e nanotubos de carbono durante a decomposição catalítica do etanol utilizando catalisadores de Ni e Fe suportado em Al_2O_3 foram feitas pelas equipes de Wang e Li.^{20,93} Neste primeiro estudo, o catalisador Ni/ Al_2O_3 foi preparado pelo método hidrotérmico e o seu desempenho catalítico para a produção de hidrogênio e NTC foi avaliado utilizando a reação de decomposição de etanol. Os resultados indicaram que a produção de hidrogênio aumentou com o aumento do teor metálico e da temperatura (500-800 °C), entretanto, a quantidade e a qualidade dos nanotubos diminuiu devido à sinterização das partículas de Ni. A produção de nanotubos e nanofibras de carbono simultânea foi observada quando utilizado o catalisador com maior teor metálico e a temperatura de 500 °C.

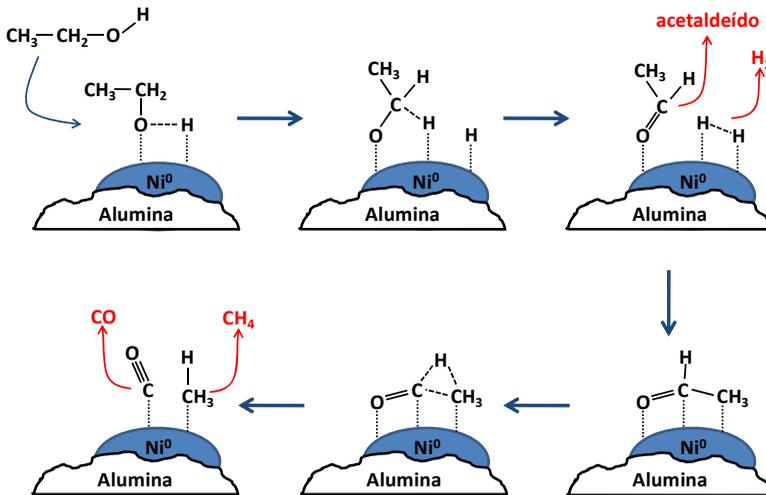
Estudos teóricos realizados por Li e colaboradores,⁹⁴ mostraram que o caminho mais provável para a decomposição do etanol sobre catalisadores de Pt (111) é:



Choi e Liu⁹⁵ realizaram estudos teóricos para a reação de decomposição do etanol frente a catalisadores de Rh (111). Eles propuseram que o caminho reacional mais provável é via $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, onde:



O **Esquema 6** mostra os prováveis mecanismos de decomposição da molécula de etanol sobre a superfície metálica de níquel. Cabe ressaltar que, embora o mecanismo segundo o qual o etanol se decompõe sobre o catalisador de níquel provavelmente seja este, as etapas limitantes podem se alterar com a temperatura reacional.



Esquema 6: Mecanismos de decomposição da molécula do etanol sobre a superfície metálica de níquel. Adaptado das referências 92,93.

A decomposição do etanol utilizando catalisadores de Pt/CeZrO_2 foi investigada por Lima *et al.*⁹⁶ A adição de cério nos catalisadores torna-se muito interessante devido a capacidade de armazenamento de oxigênio, o que melhora a estabilidade do catalisador e a sua capacidade de promover a dissociação de moléculas do tipo R-OH. Além disso, a forte interação metal suporte (SMSI) previne a sinterização das

partículas metálicas que contribui para a desativação do catalisador. Surpreendentemente os estudos mostraram que a adição do metal Pt sobre o suporte CeZrO_2 provocou uma diminuição na conversão do etanol. Mesmo com uma seletividade de H_2 maior no início da reação, a desativação do catalisador para produção de hidrogênio foi rápida. Devido à alta seletividade em acetaldeído, foi concluído que a desidrogenação do etanol é a principal reação envolvida com o uso desse catalisador.

Barthos e colaboradores⁹⁷ estudaram a decomposição do etanol sobre catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{carbono}$. O catalisador foi efetivo para decompor o etanol sendo convertido totalmente nas temperaturas de 350 e 400 °C. O principal produto reacional observado foi o acetaldeído, indicando a reação de desidrogenação como principal processo. A produção de H_2 foi entre 32-62 % e dependeu da temperatura de reação e teor de Mo_2C . Pequenas quantidades de CO , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 também foram observadas. Os autores perceberam que mesmo após 75 horas de reação, a conversão do etanol diminuiu de forma pouco considerável.

A adsorção e reações do etanol foram investigadas, por Gazsi *et al.*⁷⁰, onde utilizaram nanopartículas de Au suportadas em carbono ativado e em óxidos TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 e MgO . As partículas de Au suportadas catalisam principalmente a desidrogenação do etanol, para produzir hidrogênio e acetaldeído. Uma exceção ocorre para o catalisador $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ onde o principal processo é a desidratação do álcool produzindo etileno e dimetil éter. No que diz respeito a produção de hidrogênio, o catalisador mais eficaz foi o Au/CeO_2 , seguido de Au/SiO_2 , Au/C , Au/TiO_2 e Au/MgO . O catalisador suportado em óxido de cério, além de apresentar uma grande produção de H_2 , apresentou também uma ótima estabilidade, garantindo a não desativação durante aproximadamente 10 horas, a 350 °C.

Catalisadores de Co (2, 5 e 8 %) suportados em carbono, preparados por impregnação úmida, foram estudados por Diao e colaboradores⁹⁸ na reação de decomposição do etanol visando à produção de hidrogênio e nanotubos de carbono. Os resultados indicaram que os catalisadores investigados foram efetivos para obtenção dos produtos desejados a temperaturas relativamente baixas (500 °C). Entre os três materiais testados, 5% Co/C foi o mais eficaz com base na produção de hidrogênio (88 %) e qualidade de nanotubos de carbono. Além de H_2 também foram produzidos $\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_4$.

2.4 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono tem a capacidade química de se ligar de diferentes formas para criar estruturas com propriedades completamente diferentes, como, por exemplo, a grafita, o diamante, os fulerenos e os nanotubos, apresentados na **Figura 3**. Isto ocorre porque no átomo de carbono, com a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, os orbitais de valência $2s$ e $2p$ podem se misturar para formar três tipos de orbitais híbridos: sp^1 , sp^2 e sp^3 .

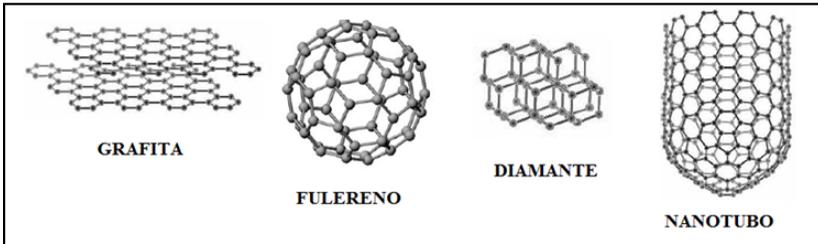


Figura 3: Estruturas elementares de carbono.

Nanotubos de carbono (NTCs) têm recebido considerável interesse de pesquisadores devido as suas estruturas diversificadas e propriedades notáveis (tamanho, estrutura, estabilidade química, condutividade térmica, propriedades eletrônicas e mecânicas, capacidade de armazenar hidrogênio, alta capilaridade, etc.).⁹⁹ Os nanotubos de carbono são constituídos apenas por carbono e apresentam organização espacial muito bem definida, como se fossem folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica com diâmetros em escala nanométrica, cujas paredes são formadas por átomos de carbono ligados entre si em arranjos hexagonais. Dependendo do número de camadas de grafeno que constituem os nanotubos de carbono, podem ser classificados como: nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNTs – do inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes*) ou paredes múltiplas (MWCNTs - do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*). Os nanotubos de paredes múltiplas são mais facilmente formados. Outra forma de carbono filamentar similar aos nanotubos de carbono são as nanofibras de carbono (NFCs). A principal diferença entre as duas formas é a maneira com que as folhas de grafeno se arranjam. Na **Figura 4** estão representados os dois diferentes tipos de material nanoestruturado: (a) nanotubos de carbono e (b) nanofibras de carbono.

Em geral, nanofibras são formadas pelo empilhamento de camadas de grafeno curvadas que formam cones ou copos.

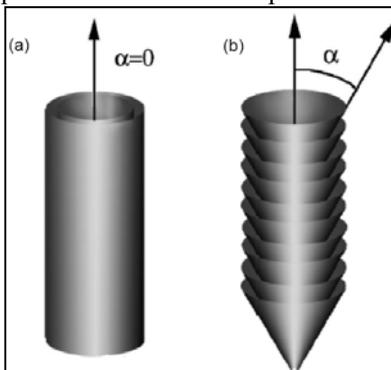


Figura 4: Estrutura esquemática de (a) nanotubos de carbono e (b) nanofibras de carbono. α é o ângulo entre o eixo da estrutura filamentar e a folha de grafeno, sendo sempre igual a zero para nanotubos de carbono. Figura retirada da referência 100. Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.

A estrutura de empilhamento de cones é normalmente denominada de espinha de peixe (*herringbone*) já que micrografias de MET (**Figura 5-a**) da sua sessão transversal assemelham-se ao esqueleto de peixe. Em contrapartida, a estrutura de empilhamento de copos é normalmente conhecida como bambu, pois suas estruturas são parecidas com o caule do bambu (**Figura 5-b**).

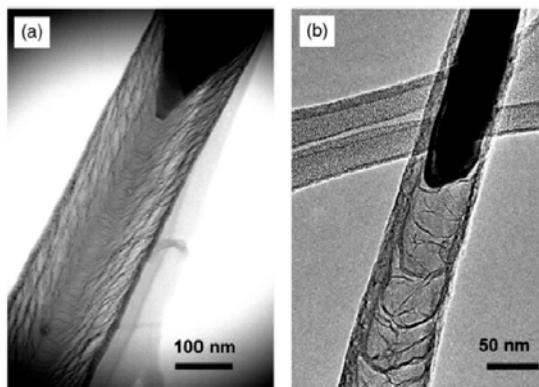


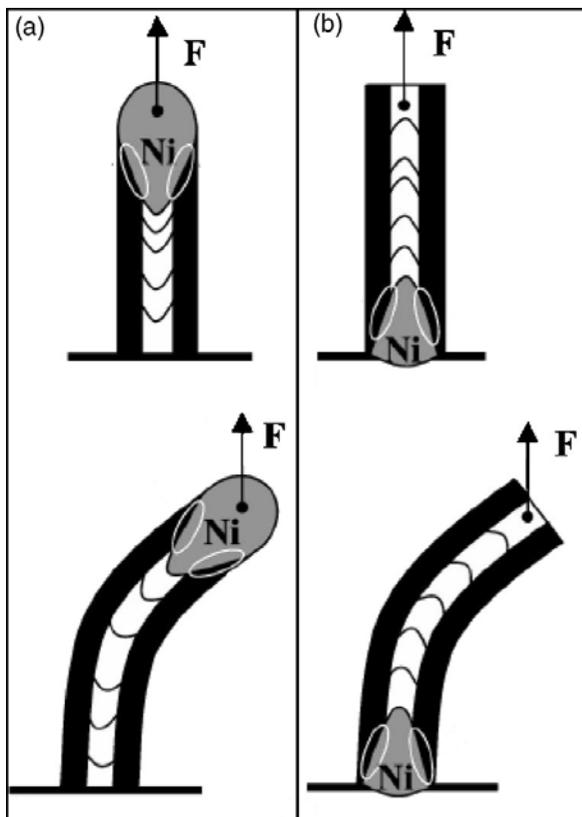
Figura 5: Micrografia de MET de nanofibra de carbono do tipo (a) espinha de peixe e (b) bambu. Figura retirada da referência 100. Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.

Como os nanotubos de carbono foram descobertos há quase duas décadas, diversas técnicas de síntese foram desenvolvidas, sendo que as mais utilizadas são a descarga por arco²¹, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD – do inglês *Chemical Vapor Deposition*).^{101,102} Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens e conduz a materiais de naturezas diferentes.

Dentre esses métodos, o método CVD exhibe muitas vantagens tais como simplicidade, baixo custo e fatores de crescimento facilmente controlado. Além disso, usa como fonte de carbono, diversos compostos carbonados leves como CH₄, CO, C₂H₄, C₂H₆O, entre outros. Os metais de transição (Ni, Fe, Co, Mo, Cr, V, Pd) ou suas ligas binárias são geralmente utilizados como catalisadores para o crescimento de nanotubos de carbono. Ao mesmo tempo, peneiras moleculares, CaCO₃, MgO, SiO₂ e Al₂O₃ são utilizados como suporte do catalisador.^{103,104}

Para aplicações comerciais, como painéis de tela plana e emissores de luz, a produção de nanotubos de carbono bem definidos, ordenados, em quantidades suficientes e com baixo custo é necessária. Usando o método de síntese catalítica, a qualidade dos NTCs depende do tipo e da composição do catalisador, da temperatura de reação, da fonte de carbono e do fluxo de gás. O diâmetro dos nanotubos, seu comprimento e morfologia podem ser controlados ajustando o tamanho das partículas metálicas e as condições de decomposição da fonte de carbono. No entanto, nas condições experimentais de produção de nanotubos de carbono, as partículas de metal podem aglomerar à temperatura elevada, por exemplo, levando a uma diminuição da atividade do catalisador.^{103,105}

Como normalmente os catalisadores utilizados na síntese de nanotubos de carbono pelo método da CVD são suportados, dependendo da interação do metal com o suporte, duas formas de crescimento podem ocorrer: crescimento pela ponta, que ocorre quando a interação entre o metal e o suporte é fraca, e crescimento pela base, que ocorre quando a interação é forte (**Esquema 6**).¹⁰⁰



Esquema 7: Representação esquemática dos modos de crescimento dos nanotubos de carbono: (a) crescimento pela ponta e (b) crescimento pela base. Adaptado da referência 100. Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.

A produção de SWCNTs, MWCNTs e NFC, a partir da decomposição catalítica do etanol foi descrita por alguns pesquisadores.

Jeong e Lee¹⁰⁷ estudaram o crescimento de filamentos de carbono pela decomposição do etanol sobre níquel. Segundo esses autores, a temperatura mais favorável para a produção máxima de carbono foi em torno de 600 °C, onde observou-se a formação de nanofibras de carbono. Os nanotubos de carbono foram formados à temperaturas mais elevadas. A produção simultânea de nanotubos de carbono e hidrogênio, a partir da decomposição catalítica do etanol, também foi realizada por Diao e colaboradores⁹⁸ onde foi usado cobalto suportado em carbono grafite como catalisadores, obtendo como principais produtos o CO e

CH₄. As temperaturas de estudo foram de 400-600 °C variando as quantidades de metal em 2, 5 e 8 % de cobalto. O catalisador que apresentou os MWCNT com maior pureza e baixa quantidade de defeitos foi o 5 % Co/C com a reação realizada a 500 °C.

Zhao¹⁰⁸ e colaboradores também estudaram a síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD usando o etanol sobre catalisadores Fe/MCM-41, os quais foram preparados pelo método de impregnação, usando nitrato de ferro. As temperaturas de pirólise testadas foram de 600, 700 e 800 °C. Na temperatura de 600 °C não foram observados NTCs. A 700 °C formou-se o material, porém apresentando muitos defeitos. Já a 800 °C, os autores obtiveram nanotubos de paredes múltiplas de alta qualidade com diâmetros externos de 16,9 nm e diâmetro interno de 7,7 nm. Esses pesquisadores observaram também que com um aumento da temperatura para 900 °C, uma grande quantidade de carbono amorfo foi formado. Além disso, resultados de espectroscopia Raman indicaram uma maior ordenação para os nanotubos formados em temperaturas mais elevadas.

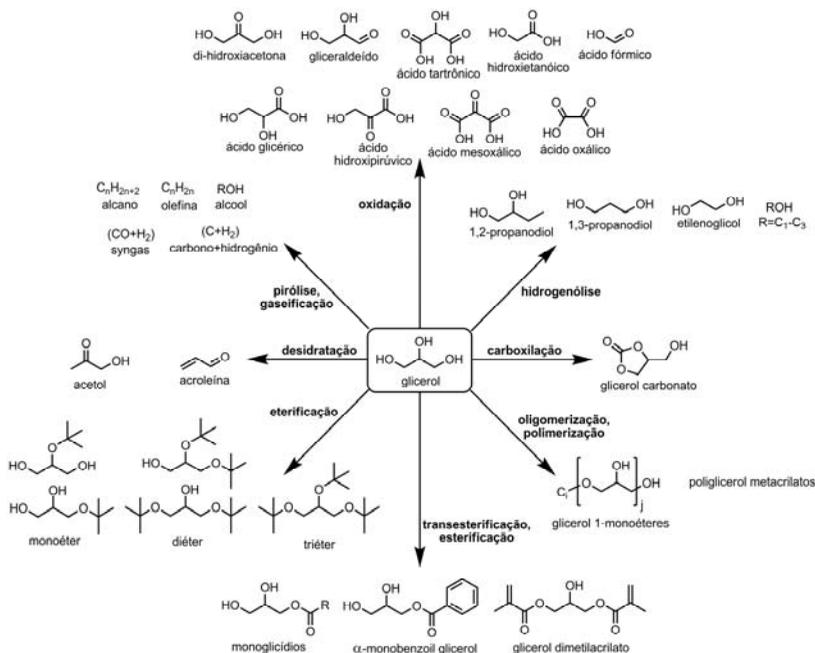
2.5 DECOMPOSIÇÃO DO GLICEROL

O glicerol é uma matéria-prima interessante para a produção de hidrogênio pois um mol de glicerol pode produzir até quatro mols de H₂. Quando uma molécula de glicerol é quebrada em alta temperatura para produzir H₂, é possível obter o monóxido de carbono como um dos produtos gasosos. A formação de gás de síntese (H₂ + CO) com uma proporção H₂:CO = 2:1 é interessante e pode ser usado como matéria-prima na síntese de Fischer-Tropsch para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa.^{109,110}

A molécula do glicerol, de fórmula C_n(H₂O)_nH₂, é volátil e estruturalmente similar a uma variedade de moléculas produzidas na natureza, como a glicose. Essa molécula é altamente oxigenada, com um grupo hidroxila em cada átomo de carbono e uma razão interna carbono-oxigênio (C/O) igual a 1. Devido ao alto conteúdo de oxigênio, a conversão do carboidrato em gás de síntese pode ocorrer estequiometricamente através da reação de decomposição (**Equação 19**), que é altamente endotérmica.¹¹¹



Estão disponíveis na literatura alguns estudos sobre a transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado. Conforme apresentado por Zhou e colaboradores¹¹² no **Esquema 8**, inúmeras são as reações envolvidas na transformação do glicerol. As pesquisas envolvendo a transformação do glicerol em hidrogênio ou gás de síntese vem sendo desenvolvidas mais recentemente e são apresentadas em menor escala.



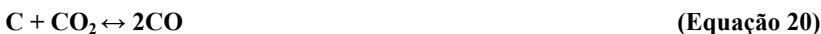
Esquema 8: Processos da conversão catalítica do glicerol em produtos químicos de maior valor agregado. Adaptado da referência 112. Reproduzido com permissão da Royal Society of Chemistry.

Silva *et al.* estudaram a transformação do glicerol em 1,3-propanodiol e 2-hidroxi-2-metil-4-propanona, intermediários químicos mais valiosos, utilizando catalisadores à base de materiais zeolíticos. Em temperaturas baixas e moderadas, as zeólitas ricas em sítios ácidos fortes de Brønsted geraram os mesmos produtos (em diferentes proporções), indicando que a acidez do sólido é o fator decisivo para a conversão do glicerol.¹¹³ Dentro desse mesmo contexto, Castro *et al.*¹¹⁴ também desenvolveram alguns estudos sobre a reação de reforma do glicerol e do sorbitol, visando a produção de hidrogênio, gasolina,

dimetiléter ou propileno glicol. Claude¹¹⁵ relatou que o glicerol pode ser uma matéria-prima potencial para a produção de 1,3-propanodiol, poliglicerol e poliuretanos.

O grupo de pesquisa de Adhikari estudou a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor da glicerina. Em um dos seus trabalhos,³⁶ esses pesquisadores prepararam inúmeros catalisadores utilizando os metais como Rh, Pt, Pd, Ir, Ru e Ni e um suporte contendo 92 % de alumina e 8 % de sílica, com a presença ou não do promotor cério. A temperatura de reação foi variada entre 600 e 900 °C. Sobre as condições reacionais investigadas, Ni/Al₂O₃ e Rh/CeO₂/Al₂O₃ foram os catalisadores que apresentaram a melhor performance para produção de H₂ e conversão do álcool. Em outra publicação, Adhikari e colaboradores³⁰ apresentaram os resultados obtidos na reforma do glicerol utilizando catalisadores de níquel. Os suportes utilizados nesse estudo foram MgO, TiO₂ e CeO₂. A produção máxima de hidrogênio foi obtida a 650 °C com o catalisador suportado em MgO.

Segundo Slinn *et al.*¹¹⁶ a seletividade em produtos gasosos aumentam com o aumento da temperatura. Além disso, em temperaturas elevadas a pirólise ocorre em maior quantidade produzindo CO. Isto ocorre pois a reação apresentada na **Equação 10** e a reação inversa da apresentada na Equação 12 (**Equação 20**) são endotérmicas e produzem CO. Em baixa temperatura a concentração de H₂ é reduzida e o CH₄ aumenta devido à ocorrência da reação inversa da apresentada na Equação 18 (**Equação 21**) e a reação apresentada na **Equação 22**, que são exotérmicas e consomem H₂ para formar CH₄.



Valliyappan e colaboradores realizaram a pirólise do glicerol para a produção de combustíveis limpos como hidrogênio ou gás de síntese, para ser usado na síntese de Fischer-Tropsch.³⁷ A pirólise ocorre sem a utilização de catalisadores e o álcool foi carregado por um fluxo de N₂ nas temperaturas entre 650 – 800 °C. Os produtos que constituíram o efluente gasoso foi essencialmente CO, H₂, CO₂, CH₄ e C₂H₄. A

composição dos produtos gasosos variou entre 70-93 mol% de gás de síntese, 3-15 mol% de CH_4 e 2-12 mol% de C_2H_4 .

A pirólise é o processo de alta temperatura de craqueamento térmico de líquidos ou sólidos orgânicos, na ausência de oxigênio.¹¹⁷ A gaseificação ocorre na presença de oxigênio e reduz o efeito de diluição de nitrogênio, usado como gás de arraste na pirólise, no produto gasoso. Esse processo, produz um combustível gasoso com maior teor de hidrogênio se comparado com o processo de pirólise.¹¹⁸ O processo de pirólise produz combustíveis líquidos a baixa temperatura (400-600 °C) e produtos gasosos a altas temperaturas (> 750 °C). A pirólise de glicerol pode ser realizada de duas maneiras: com e sem gás de arraste (nitrogênio). Chaudhari e Bakhshi¹¹⁹ realizaram a pirólise de glicerol a 400 e 500 °C, com um fluxo de glicerol de aproximadamente 2 g.h⁻¹. Eles informaram que a operação é bastante difícil sem o uso de um gás de arraste devido a formação de carbono na entrada de alimentação. Os autores realizaram também a pirólise de glicerol com um fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹ e fluxo de glicerol de 2,2 a 4 g.h⁻¹, na faixa de temperatura de 350–700 °C, em um reator de leito fixo. Eles obtiveram uma conversão completa de glicerol a 700 °C. O produto gasoso foi constituído essencialmente por gás de síntese (razão $\text{H}_2/\text{CO} = 1,77$). Eles também realizaram a gaseificação a vapor do glicerol com fluxos de vapor de 2,5; 5 e 10 g.h⁻¹ a 600 e 700 °C e fluxo do glicerol de 4 g.h⁻¹ sendo aproximadamente 80 % (m/m) de glicerol foi convertido quando o fluxo de vapor utilizado foi de 10 g.h⁻¹ a 700 °C e produziu 92,3 % mols da mistura de gás de síntese, com uma proporção de $\text{H}_2/\text{CO} = 2$. O produto gasoso foi em torno de 70 %.

Segundo Dauenhauer *et al.*¹¹¹ a decomposição do glicerol sobre partículas de Rh (111) ocorrem inicialmente com a quebra da ligação O-H, produzindo um intermediário dioxi que pode continuar se decompondo com a quebra de C-C ou C-H. A quebra da ligação C-O não foi observada, prevenindo assim apreciáveis quantidades de produtos que não CO e H_2 .

3 OBJETIVOS

Tendo em vista o desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de combustíveis alternativos e visando a valorização do glicerol (subproduto do biodiesel), este trabalho tem como finalidade desenvolver catalisadores heterogêneos e determinar seu comportamento catalítico frente às reações de decomposição do etanol e do glicerol para obtenção de hidrogênio e nanotubos/nanofibras de carbono.

Estratégias:

- Preparar catalisadores a base de óxidos metálicos comerciais (Al_2O_3 , MgO e SiO_2) impregnados com metais não nobres, tais como Ni e Co, utilizando o método de impregnação úmida.
- Preparar o suporte Al_2O_3 utilizando o método de complexação metal-quitosana e impregnar com níquel.
- Caracterizar físicoquimicamente todos os materiais obtidos visando analisar a estrutura e a superfície dos catalisadores utilizando técnicas como: adsorção física de N_2 , difratometria de raios X (DRX) e análises de redução em temperatura programada (RTP).
- Arquitetar e montar as plantas de bancada para realização dos ensaios catalíticos.
- Realizar testes com o intuito de avaliar o desempenho catalítico referente à atividade, seletividade e estabilidade dos materiais obtidos nas reações de decomposição do etanol e do glicerol.
- Verificar a influência da adição do promotor CeO_2 ao sistema Ni-Al.
- Examinar a influência da temperatura de redução do catalisador.
- Avaliar a atuação da temperatura de reação na atividade e seletividade dos produtos formados, bem como na produção do material carbonáceo nanoestruturado.
- Verificar o efeito do suporte e as interações metal/suporte sobre a atividade e seletividade reacionais.
- Caracterizar o carbono formado pelas reações em estudo, utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia Raman.

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores em estudo foram formados de duas partes principais: o suporte e a fase metálica. O suporte deve apresentar uma elevada área superficial sobre a qual a fase ativa é dispersa sobre a forma de pequenas partículas. O tipo do suporte, a natureza do metal, as condições de impregnação e calcinação assim como as interações formadas entre o metal e o suporte podem influenciar fortemente as propriedades texturais, estruturais e catalíticas de um catalisador.

Para realizar o estudo da influência do suporte sobre as propriedades catalíticas, utilizaram-se diferentes óxidos metálicos: alumina comercial $[Al_2O_3]$ (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies), sílica comercial $[SiO_2]$ (Vetec), óxido de magnésio comercial $[MgO]$ (Riedel-de Haën) e Al_2O_3 preparado pelo método de complexação metal-quitosana.

Os metais utilizados foram o cobalto e o níquel. Utilizou-se nitrato de níquel hexahidratado $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (Sigma-Aldrich) como fonte de níquel e nitrato de cobalto hexahidratado $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (Riedel-de Haën) como fonte de cobalto. O promotor utilizado foi o óxido de cério $[CeO_2]$ (Riedel-de Haën).

4.1.1 Preparação dos suportes

O suporte desempenha um papel fundamental no processo catalítico, pois permite a estabilização e a dispersão do metal, podendo até mesmo formar “ligas metálicas” e modificar a desempenho catalítico do material. A $\gamma-Al_2O_3$ é comumente empregada no preparo de catalisadores e foi escolhida como principal suporte nesse trabalho devido à sua elevada área superficial, permitindo obter maior dispersão da fase ativa. Além disso, o baixo custo, grande disponibilidade e fácil aplicação da alumina justificam o enorme uso de catalisadores que utilizam esse suporte. Como mencionado anteriormente, o suporte é muito importante na preparação do catalisador, tornando-se então interessante estudar o efeito do suporte sobre a atividade catalítica. Assim, na escolha de outros suportes para este trabalho, levou-se em conta as propriedades ácido-básica da alumina, a qual, sobre seus sítios ácidos, pode levar a desidratação do álcool. Devido a isso procurou-se

substituir o suporte Al_2O_3 (material predominantemente ácido) por um material que possui características básicas (MgO) e um material inerte (SiO_2), que não participe diretamente na reação.

- **Suporte comercial**

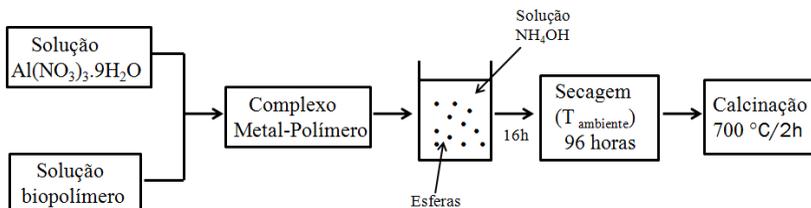
Óxido de alumínio comercial contendo área superficial específica ($S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e volume de poros ($V_p = 0,689 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) foi utilizado como suporte. A alumina, em formato de *pellets*, foi triturada manualmente e peneirada. Suas partículas foram selecionadas em tamanhos inferiores a $250 \mu\text{m}$ através do método de peneiramento.

Óxido de magnésio disponível comercialmente ($S_{\text{BET}} = 14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $V_p = 0,177 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) foi utilizado como suporte. Devido sua baixa área superficial, empregou-se o método de hidratação que, conforme encontrado na literatura¹²⁰, proporciona um aumento na área superficial. Para isso, água destilada foi adicionada vagarosamente ao óxido de magnésio comercial sob temperatura ambiente numa razão mássica $\text{H}_2\text{O}:\text{MgO} = 10:1$. A solução formada foi aquecida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 9 horas, sob agitação, para eliminar o excesso de água. O hidróxido metálico formado foi seco a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. O sólido obtido foi então calcinado em atmosfera oxidante a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) durante 4 horas. O suporte MgO comercial obtido após o etapa de hidratação apresentou $S_{\text{BET}} = 60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $V_p = 0,197 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

O dióxido de silício comercial ($S_{\text{BET}} = 461 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $V_p = 0,770 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) foi utilizado como suporte sem nenhum tratamento.

- **Suporte Al_2O_3 preparado pelo método de complexação metal-quitosana**

Este método, apresentado no **Esquema 9**, foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise Heterogênea (LABOCATH)¹²¹ da Universidade Federal de Santa Catarina com o intuito de se obter materiais mesoporosos com elevada área superficial específica.



Esquema 9: Fluxograma de preparação do suporte Al_2O_3 pelo método de complexação metal-quitosana.

Para obtenção das esferas de alumina, foi preparada uma solução aquosa do nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (Vetec). Concomitantemente, foi preparada uma solução do biopolímero quitosana [$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$] (Golden Shell) dissolvido em uma solução 3% (v/v) de ácido acético. As duas soluções foram então misturadas (razão monômero:alumínio igual a 3:4) e adicionadas, na forma de gotas com o auxílio de uma bomba peristáltica (Gilson – Minipuls 3), a uma solução alcalina de NH_4OH 50% (v/v) sob intensa agitação. Após o processo de gotejamento, as esferas formadas permaneceram na solução alcalina por mais 16 horas para completar o processo de geleificação, sendo em seguida retiradas da solução alcalina e secas em temperatura ambiente por 96 horas. As esferas formadas (**Figura 6**) foram submetidas ao processo de tratamento térmico, para a remoção do material orgânico, a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas em uma mufla.

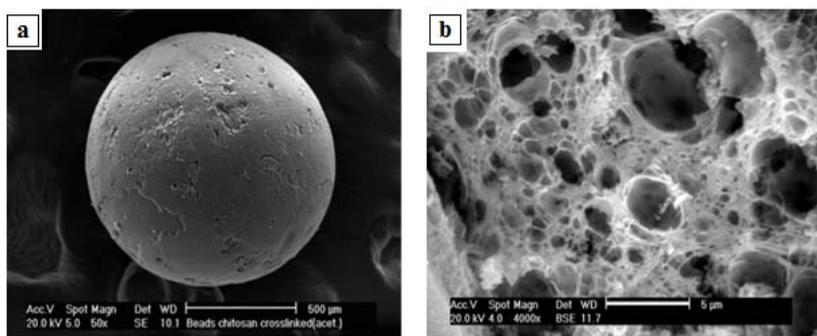


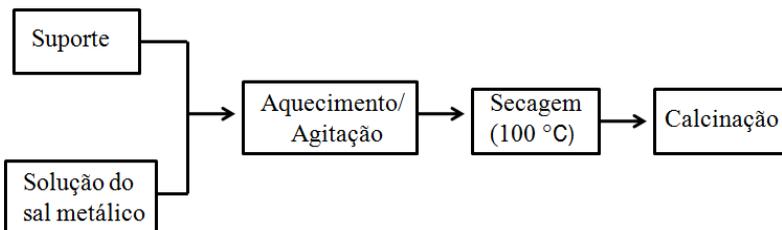
Figura 6: Micrografias de MEV das esferas formadas (a) antes do processo de calcinação e (b) após o processo de calcinação. Figuras retiradas da referência 122. Reproduzido com permissão da Elsevier.

4.1.2 Deposição do metal sobre o suporte

No preparo dos catalisadores suportados, é de grande importância a etapa de impregnação das espécies ativas (metal), que devem estar altamente dispersas com a finalidade de apresentar elevada atividade catalítica. O método de adição dos metais empregado durante a preparação dos catalisadores desse trabalho foi o de impregnação úmida, tanto para os suportes comerciais quanto para o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana.

Este método é muito utilizado e envolve basicamente três etapas. Primeiramente, é realizado o contato do suporte com a solução por certo período de tempo, permitindo uma completa homogeneização. Na segunda etapa, faz-se a secagem do sistema para a remoção dos solventes e, por último, a ativação do catalisador através da calcinação, redução ou outro tratamento apropriado.^{75,123} Existem duas diferentes formas de impregnação e essas são classificadas de acordo com o volume da solução adicionada ao suporte. Quando utilizado um pequeno volume da solução, igual ao volume dos poros do suporte, a solução entra nos poros por capilaridade e o método é chamado de “impregnação seca” ou “impregnação úmida incipiente”. Caso um excesso de solução seja utilizado, a impregnação ocorre por difusão.⁴⁵

A forma de impregnação empregada nesse trabalho foi o que utiliza um excesso de solução. O método, mostrado no **Esquema 10**, consistiu-se em adicionar ao suporte uma solução aquosa (10 mL) do sal do metal com a concentração necessária para se obter o percentual de massa metálica desejado. Depois, a solução foi agitada e o solvente eliminado através de lenta evaporação. Os suportes impregnados foram secos em estufa, moídos e peneirados (entre 177 e 210 μm), seguido de calcinação na faixa de temperatura e tempo desejados.



Esquema 10: Fluxograma do método de impregnação úmida.

4.1.3 Síntese dos catalisadores

- Ni/Al₂O₃

Para o preparo do catalisador de Ni/Al₂O₃ utilizou-se como suporte, em sua grande maioria, a alumina comercial. O óxido de alumínio obtido pelo método de complexação metal-quitosana foi utilizado no preparo de somente um catalisador (20 % de Ni), com a finalidade de comparar os resultados catalíticos com o uso do suporte comercial. A fase ativa desses catalisadores é o níquel metálico que foi inserido, através do método de impregnação úmida, utilizando como fonte do metal o reagente nitrato de níquel.

Os resultados reportados na literatura não permitem estabelecer tendências gerais para o comportamento dos catalisadores a partir de teores metálicos. Sabe-se que a adição de menores quantidades de metal proporciona uma maior dispersão sobre o suporte, conduzido a uma maior interação metal-suporte. Porém o método de preparação influencia na atividade da fase metálica, tornando assim a influência do teor metálico peculiar a cada método de preparação. Com a finalidade de comparar o teor metálico nos materiais Ni/Al₂O₃, para um mesmo método de preparação, a concentração mássica percentual dos metais depositados em relação à massa do suporte foi fixada em 10, 20 e 30 % (m/m).

As massas de nitrato de níquel necessárias para a impregnação de 2 g do suporte alumina estão indicadas na **Tabela 1** e os valores foram obtidos utilizando a **Equação 23**, que serviu para o cálculo das quantidades de reagentes utilizados no preparo dos catalisadores desse trabalho. A dedução da fórmula está apresentada no **Apêndice 1**.

Tabela 1: Massas de nitrato de níquel necessárias para se impregnar 2 g de Al₂O₃ com 10, 20 e 30 % de metal.

Amostra ^a	Teor de Ni (%) ^b	Massa da fonte de Ni [Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O] (g) ^c	[] da solução de Ni (mol.L ⁻¹) ^c
10% Ni/Al ₂ O ₃	10 %	1,100	0,378
20% Ni/Al ₂ O ₃	20 %	2,476	0,851
30% Ni/Al ₂ O ₃	30 %	4,246	1,460

^a Al₂O₃ representa tanto o suporte comercial como o suporte preparado pelo método de esferas.

^b (%) representa a porcentagem em massa desejada do metal sobre o suporte.

^c para impregnar 2 g de suporte.

$$m_{sal} = \frac{\%_{met} \times m_{sup} \times MM_{sal}}{MM_{met} \times (100 - \%_{met})} \quad \text{(Equação 23)}$$

onde:

$\%_{met}$ = porcentagem do metal;

m_{sal} = massa do sal metálico (g);

m_{sup} = massa do suporte (g);

MM_{sal} = massa molecular do sal metálico ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

MM_{met} = massa molecular do metal ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Pesaram-se as quantidades necessárias de nitrato de níquel, conforme a **Tabela 1**, e dissolveu-se o sal em 10 mL de água destilada. A solução resultante foi adicionada ao suporte Al_2O_3 , sendo a mistura homogeneizada com auxílio de um agitador mecânico, sob aquecimento ($90\text{ }^\circ\text{C}$), até a evaporação do solvente. Posteriormente, o suporte impregnado foi seco em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Após a impregnação dos catalisadores com os sais precursores metálicos, estes foram submetidos a um processo de calcinação, cujo objetivo foi decompor os íons nitrato convertendo os sais dos metais em óxidos.

Uma enorme variedade de materiais foram preparados com a finalidade de verificar o efeito do teor metálico, temperatura de calcinação, modelo do forno utilizado durante a calcinação e tempo de calcinação, frente às reações estudadas.

(i) teor metálico

Foram preparados catalisadores contendo **10**, **20** e **30** % do metal níquel suportado em alumina comercial. O processo de calcinação foi o mesmo para todos os catalisadores e consistiu no aquecimento da amostra (taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) partindo da temperatura ambiente até $700\text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético com vazão de $0,5\text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Após atingir $700\text{ }^\circ\text{C}$, o sistema foi mantido nestas condições por 5 horas.

(ii) temperatura de calcinação

Uma das etapas de preparação de um catalisador é a calcinação, cujo propósito é conferir-lhe resistência mecânica e tornar o metal melhor disperso sobre o suporte. Além disso, com o aumento da temperatura de calcinação, os metais podem interagir mais fortemente entre si formando fases que dificultam a redução do níquel e proporcionando diferentes desempenhos catalíticos.

Pensando nisso escolheu-se o catalisador contendo 30 % de níquel, e este foi calcinado, utilizando o forno vertical, nas diferentes temperaturas de **300**, **500** e **700** $^\circ\text{C}$. Todos os materiais foram

calcinados, por 5 horas, sob atmosfera de ar sintético com vazão de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

(iii) modelo do forno utilizado

A maneira como o calor atinge o material a ser calcinado e a presença de um fluxo de gás passando constantemente sobre a amostra pode influenciar na formação das fases metálicas.

Para avaliar esse comportamento, o catalisador com 10 % de níquel foi calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 horas, usando dois diferentes fornos: o **forno vertical**, com atmosfera de ar sintético com vazão de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, e **forno tipo mufla**, sem circulação de ar.

Avalio-se também esse efeito utilizando o catalisador com 30 % de metal, que foi calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 horas, usando **forno vertical**, com atmosfera de ar sintético com vazão de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ e **forno tipo mufla**, sem circulação de ar.

(iv) tempo de calcinação

Um maior tempo de exposição do material catalítico a certa temperatura pode influenciar na formação das fases metálicas.

Assim, o catalisador contendo 30 % de níquel, calcinado em forno vertical, sob atmosfera de ar sintético com vazão de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, foi selecionado e calcinado nos diferentes tempos de **5 e 10 horas** determinando o efeito do tempo de calcinação sobre os materiais.

• $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

É sabido que a adição do promotor CeO_2 no catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ melhora a dispersão do metal. Além disso, o óxido de cério participa na estabilização do suporte alumina contra a sinterização térmica, diminuindo o teor de aluminato de níquel formado nos catalisadores calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, sem a presença do mesmo.^{73,74}

Para o preparo do catalisador utilizou-se alumina comercial, óxido de cério comercial e nitrato de níquel. A proporção, em massa, empregada entre os óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CeO}_2$ foi de 1:1 (m/m). A porcentagem em massa de metal (Ni) impregnado foi igual a 10 %.

Pesou-se 1,00 g de Al_2O_3 e 1,00 g de CeO_2 e misturou-se os dois óxidos. 10 mL de uma solução aquosa $0,378 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato de níquel foram adicionados a 2,00 g do suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico sob aquecimento ($90 \text{ }^\circ\text{C}$) até a evaporação da água. Posteriormente, o suporte impregnado foi seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. O material impregnado e seco foi

calcinado em mufla à temperatura de 700 °C (taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹) durante 5 horas.

- **Ni/MgO**

Para o preparo do catalisador de Ni/MgO, utilizou-se óxido de magnésio comercial e nitrato de níquel, sendo a porcentagem de metal (Ni) impregnado igual a 10 %.

10 mL de uma solução aquosa 0,378 mol.L⁻¹ de nitrato de níquel foram adicionados a 2,00 g do suporte MgO. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico sob aquecimento (90 °C) até a evaporação da água. Posteriormente, o suporte impregnado foi seco em estufa a 100 °C durante 24 horas. O material impregnado e seco foi calcinado em mufla à temperatura de 700 °C (taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹) durante 5 horas.

- **Co/Al₂O₃**

Para o preparo do catalisador de Co/Al₂O₃, utilizou-se alumina comercial e nitrato de cobalto, sendo a porcentagem em massa de metal (Co) impregnado igual a 10 %.

10 mL de uma solução aquosa 0,378 mol.L⁻¹ de nitrato de cobalto foram adicionados a 2,00 g do suporte Al₂O₃. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico com aquecimento (90 °C) até a evaporação da água. Posteriormente, o suporte impregnado foi seco em estufa a 100 °C durante 24 horas. O material impregnado e seco foi calcinado em mufla à temperatura de 700 °C (taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹) durante 5 horas.

- **Co/SiO₂**

Para o preparo do catalisador de Co/SiO₂, utilizou-se sílica comercial e nitrato de cobalto, sendo a porcentagem em massa de metal impregnado igual a 10 %.

10 mL de uma solução aquosa 0,378 mol.L⁻¹ de nitrato de cobalto foram adicionados a 2,00 g do suporte SiO₂. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico sob aquecimento (90 °C) até a evaporação da água. Posteriormente, o suporte impregnado foi seco em estufa a 100 °C durante 24 horas. O material impregnado e seco foi

calcinado em mufla à temperatura de 700 °C (taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹) durante 5 horas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

No estudo da catálise heterogênea, a caracterização do material catalítico é de fundamental importância, não somente para a mais fiel descrição dos materiais empregados, mas também no esforço de elucidar os mecanismos reacionais, bem como a influência de cada fator no efeito catalítico. A composição, estrutura química, textura e atividade catalítica, são diferentes características do material, que se relacionam. Justifica-se assim, fazer uso de diferentes técnicas disponíveis para a caracterização físico-química dos materiais catalíticos preparados.

4.2.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Esta é uma técnica analítica utilizada para determinação quantitativa dos metais presentes nos catalisadores.

As análises foram feitas no laboratório IANESCO (do francês: *Institut d'Analyses et d'Essais en Chimie de l'Ouest*), em Poitiers (França), utilizando um aparelho Perkin Elmer (Optima 2000 DV). As amostras dos catalisadores para análise foram precisamente pesadas (50 mg) e digeridas em 8 mL de “água régia” (ácido clorídrico e ácido nítrico, 3:1). A solução resultante foi aquecida em um microondas, sob pressão, a 180 °C e diluídas com água ultra pura até o volume de 50 mL. A amostra foi ionizada, injetando-a em um plasma de argônio. Cada átomo ionizado, quando retorna ao seu estado fundamental, emite um fóton cuja energia (ou comprimento de onda) é característica do elemento. A luz emitida pelo plasma é separada por um ou mais monocromadores de acordo com o comprimento de onda selecionado e direcionado para um detector do tipo Dispositivo de Carga Acoplada (CCD).

4.2.2 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

A medida de adsorção-dessorção de nitrogênio foi empregada para determinar as características texturais dos sólidos (área superficial

específica, distribuição de diâmetro médio e volume de poros) sendo realizada pela adsorção física de um gás inerte, no caso o N₂, na superfície do catalisador. Essa técnica possibilitou a construção de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das quais extraiu-se as informações mencionadas dos sólidos sintetizados.

Quando um sólido finamente dividido é colocado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre a diminuição progressiva da pressão parcial deste gás e um aumento do peso sólido. As moléculas superficiais do sólido experimentam forças resultantes diferentes de zero, pois estão ligadas, numa extremidade, às moléculas das camadas mais internas do mesmo e, na outra extremidade, têm ligações incompletas. Para satisfazer este balanço de forças moleculares ou atômicas, as moléculas superficiais ligam-se às moléculas gasosas ou líquidas. Este fenômeno é denominado de adsorção.¹²⁴

As análises foram realizadas em um aparelho Micromeritics TriStar – Surface Area and Porosity Analyzer. Antes da análise, realizou-se um pré-tratamento na amostra a 350 °C durante 8 horas, sob vácuo, para retirar toda umidade e espécies adsorvidas na superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas na temperatura do nitrogênio líquido. A quantidade de nitrogênio fisissorvido na superfície do sólido à temperatura constante (-196 °C), foi medida em função da diferença de pressão. Deste modo, trabalhando-se à pressão crescente, obteve-se a isoterma de adsorção, seguido de uma isoterma de dessorção ao trabalhar-se à pressão decrescente.

- **Área Superficial Específica - BET**

Uma das maneiras mais simples de determinar a área superficial específica dos sólidos mesoporosos é através da dedução da isoterma de adsorção utilizando o método BET¹²⁵ (Brunauer-Emmett-Teller), descrito pela **Equação 24**:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{c.V_m} + \frac{(c-1)}{c.V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{(Equação 24)}$$

onde:

V = volume de N₂ adsorvido a pressão relativa P/P₀;

V_m = volume de N₂ para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P = pressão parcial do gás;

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;
 C = constante do sistema gás-sólido.

A partir da quantidade de N_2 adsorvido, determinada experimentalmente através de adsorções e dessorções a diferentes pressões relativas P/P_0 (na faixa de 0,05 e 0,3), constrói-se a isoterma de adsorção. Assim, construindo-se um gráfico de $P/V(P_0-P)$ em função de P/P_0 , obtém-se uma representação linear que permite determinar os valores de V_m e C , a partir do seu coeficiente linear e angular.

A área específica do sólido pode ser calculada pela **Equação 25**:

$$S_{BET} = N \cdot \sigma \cdot \frac{V_m}{V_M} \quad (\text{Equação 25})$$

onde:

N = número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

V_M = volume molar do gás = $22414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ nas CNTP;

σ = área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido = $16,2 \text{ \AA}^2$
 ($1 \text{ m}^2 = 10^{20} \text{ \AA}^2$).

• Volume Poroso Total

O volume poroso total (V_p) é determinado diretamente sobre a isoterma de adsorção, convertendo o valor do volume adsorvido a $P/P_0 = 0,95$ (expressado em $\text{cm}^3 \text{CNTP g}^{-1}$) em volume de líquido por meio da **Equação 26** a seguir:

$$V_p = V_{líq} = \frac{\text{massa do adsorbato}}{\text{densidade do líquido}} = \frac{\rho_{gas}}{\rho_{líq}} \times V_{ads} = 1,547 \cdot 10^{-3} V_{ads} \quad (\text{Equação 26})$$

onde:

ρ = densidade do nitrogênio;

V_{ads} = volume de nitrogênio em $\text{cm}^3 \text{CNTP g}^{-1}$;

$V_{líq}$ = volume de nitrogênio em $\text{cm}^3 \text{líquido g}^{-1}$.

sendo:

$$\rho_{gas} = \frac{M}{V_M} \quad (\text{Equação 27})$$

onde:

M = massa molar do nitrogênio ($28,0134 \text{ g mol}^{-1}$).

Substituindo a **Equação 26** na **Equação 27** e levando em conta que o valor de $\rho_{\text{liq}} = 0,8084 \text{ g cm}^{-3}$, obtém-se:

$$V_{\text{liq}} = 1,5468 \times 10^{-3} V_{\text{ads}} \quad (\text{Equação 28})$$

- **Diâmetro de Poros e Distribuição do Tamanho de Poros**

As histereses do tipo H1, H2 e H3 (ver Figura 10 – seção 5.1.1) são típicas de materiais contendo mesoporos. Neste caso a condensação do gás adsorvente nas paredes dos poros (condensação capilar) ocorre para valores de pressão inferior a pressão de saturação (P_0), devido ao raio de curvatura (r) do poro (capilar). Este fenômeno é descrito pela equação de Kelvin¹²⁶, **Equação 29**:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta)}{r \cdot R \cdot T} \quad (\text{Equação 29})$$

onde:

V_L = volume molar do líquido (gás condensado no capilar);

γ = tensão superficial;

f = fator dependente da forma do menisco formado pelo líquido;

θ = ângulo sólido;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta.

A condensação capilar ocorre após a adsorção de uma camada de gás de espessura t a qual pode ser determinada pela **Equação 30**, proposta por de Boer¹²⁷, onde os coeficientes D , E , F e n são puramente empíricos, não tendo nenhum significado físico particular.

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{D}{t^n} + E e^{-Ft} \quad (\text{Equação 30})$$

Assim, pode-se escrever a equação de Kelvin de uma maneira modificada (**Equação 31**) onde calculamos o raio de curvatura do poro:

$$r = \frac{t + (2f \cdot V_L \cdot \gamma \cdot \cos \theta)}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{Equação 31})$$

A partir dos valores de V e P/P_0 , obtidos experimentalmente e do diâmetro de poros, calculados pela equação acima, pode-se construir as

curvas de distribuição de tamanho de poros. Inúmeros métodos foram propostos, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda (BJH)¹²⁸ é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicadas tanto às isotermas de adsorção como à de dessorção.

O método BJH consiste basicamente em dividir a isoterma em k intervalos enumerados a partir das pressões mais elevadas, no caso da dessorção. Assim, um intervalo k qualquer terá como pressões limites P_{k-1} e P_k e a evaporação de um volume V_k de gás. O valor médio de pressão de k e $k-1$ permite calcular a espessura t da camada adsorvida e o raio médio dos poros r em cada um dos intervalos. Com o auxílio destes valores, determina-se a área específica S_k e o volume V_k dos poros de raio superior a r_k . Os gráficos de S_k ou V_k em função de r_k fornecem as curvas de distribuição de tamanho de poros.

4.2.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios X) sobre os materiais podem informar detalhes sobre a sua estrutura e o tamanho de partículas. Além disso, os raios X são suficientemente energéticos para penetrar nos sólidos, logo são apropriados para investigar sua estrutura interna.

No método do pó, a amostra é submetida a um feixe de raios X monocromático e as partículas de pó formam um conjunto de pequenos cristais orientados randomicamente em relação a esse feixe. As condições para que ocorra interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal são indicadas pela Lei de Bragg, **Equação 32:**¹²⁹

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Equação 32})$$

onde:

n = valor inteiro de máximos de interferência de onda, chamado de ordem de reflexão;

λ = comprimento de onda dos raios X;

d = distância entre dois planos;

θ = ângulo entre os raios X incidentes e o plano de rede.

A estrutura cristalina dos óxidos metálicos foi determinada por difratometria de raios X em um equipamento Bruker-AXS (Siemens), modelo D5005, com fonte de irradiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), sobre uma tensão de 40kV e uma intensidade de 30 mA. A identificação das fases cristalinas presentes, a partir da posição dos diferentes picos de difração, foi efetuada utilizando o software EVA (Diffrac-plus) em comparação com os cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do software da base de dados PDF2 (Power Diffraction Files) do ICDD (International Center of Diffraction Data).

As amostras foram finamente maceradas e introduzidas em um porta-amostra. O pó foi em seguida comprimido a fim de formar uma superfície mais plana possível. Os difratogramas foram realizados a temperatura ambiente uma variação de ângulo 2θ entre 10 e 90 ° com passo de 0,02 ° e um tempo de aquisição de 1 segundo por passo.

A determinação do diâmetro médio do cristalito, particularmente realizada no caso de catalisadores metálicos suportados ou de catalisadores óxidos mássicos, é usada tanto na sua caracterização como na análise de processos de desativação. Essa medida foi obtida empregando-se a equação de Scherrer (**Equação 33**).⁵¹

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot L} \quad (\text{Equação 33})$$

onde:

d = tamanho do cristalito (Å);

k = constante que depende da forma do cristalito (assumida 0,893);

λ = comprimento de onda utilizado (1,5418Å);

θ = ângulo de difração escolhido, dado em radianos;

L = largura do pico à meia altura da reflexão de Bragg mais intensa da amostra de interesse.

4.2.4 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP)

Essa análise permitiu verificar o grau de redução das amostras, avaliando-se também o grau de interação metal-suporte. As espécies químicas com diferentes redutibilidades, presentes na superfície do catalisador, foram caracterizadas em um aparelho Micromeritics – AutoChem 2910, através da passagem de um fluxo gasoso contendo hidrogênio com aumento linear da temperatura.

A redução em temperatura programada é uma técnica largamente utilizada para a caracterização de materiais compostos de um óxido metálico, de uma mistura de óxidos e de óxidos metálicos dispersos sobre um suporte. A reação entre um óxido (M_xO_y) e o hidrogênio pode ser representada de uma maneira geral pela **Equação 34**:



Para a determinação da faixa de temperatura de redução do catalisador, a amostra foi pré-tratada sob fluxo de He ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) durante 30 minutos, com a finalidade de eliminar a umidade e outras impurezas dessorvidas na superfície do catalisador. Após o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, o He foi substituído pela mistura gasosa 5% H_2/Ar ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

Através do aumento programado da temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) determinou-se em que faixa de temperatura ocorre a redução das espécies metálicas através do consumo do H_2 . Tal consumo foi determinado através do sistema de detecção de condutividade térmica (TCD). Traçando a curva temperatura *versus* consumo de hidrogênio, obteve-se o perfil de redução da amostra. Esse perfil de redução pode ser formado de um ou mais picos correspondentes a redução de uma ou mais espécies formadas durante a preparação do material (certos óxidos podem ser reduzidos em várias etapas). A deconvolução dos picos de redução permitiu determinar o número de espécies redutíveis assim como sua proporção relativa em cada amostra. Nas análises foram usados aproximadamente 100 mg de catalisador.

4.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica permite seguir, em função da temperatura, a evolução da perda de massa das amostras, principalmente causada pela saída de água e pela destruição de matérias orgânicas que ela contém. Os registros foram realizados com a ajuda de um termoanalisador SDT 2960 da TA Instruments. Uma micro-balança permitiu acompanhar a perda de massa durante a medida. A amostra (entre 10 e 20 mg) foi colocada em um cadinho de platina e aquecida da temperatura ambiente até $700 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sobre um fluxo de ar de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta técnica fornece diretamente informações visuais do tamanho, forma e morfologia das nanoestruturas assim como a localização das partículas metálicas nos tubos formados.

Após os ensaios catalíticos as amostras recuperadas do reator foram tratadas com uma solução ácida a fim de eliminar dessa mistura o óxido proveniente do catalisador. Quantidades de amostras iguais a 100 mg foram tratadas com 50 mL da solução ácida de ácido nítrico (HNO_3 , 65 %). O sólido em suspensão na solução ácida foi deixado sob agitação magnética durante uma hora e após foi filtrado e lavado com água destilada até a obtenção de um pH neutro nas águas de lavagem. O material foi então seco em estufa, a 100 °C, por 24 horas. Para a observação, em microscópio, dos depósitos carbônicos, as amostras tratadas foram dispersas em um solvente (etanol ou acetona) e depositadas diretamente em grades porta-amostra de grafite. As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas em um aparelho JEOL 2005 UHR (Ultra High Résolution), com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6), sobre uma tensão aceleradora de 200 kV.

4.2.7 Microscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonáceos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Baseia-se no princípio do espalhamento inelástico de uma onda eletromagnética onde o comprimento de onda visível de uma pequena fração (< 1%) da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente, pois é afetada pelos modos vibracionais da amostra.¹²⁹

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro confocal HR UV 800 (Horiba Jobin Yvon) equipado com laser interno de HeNe (comprimento de onda de excitação 632,81 nm). A radiação penetrou no espectrômetro por um buraco de tamanho ajustável, sendo então difratada por uma rede. O espectro foi registrado com o auxílio de um detector do tipo CCD refrigerado por efeito Peltier a -70 °C em uma faixa de deslocamento Raman de 50 – 2000 cm^{-1} com uma resolução espectral de 0,5 cm^{-1} . Uma pequena quantidade de amostra (alguns miligramas) foi

depositada sobre uma lâmina de vidro. Três análises foram realizadas, para cada amostra, em diferentes pontos da lâmina.

4.2.8 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

O grau de desacetilação da quitosana utilizada no método de complexação metal-quitosana foi determinado por espectroscopia de RMN ^1H . A quitosana possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de grupos amino presentes em sua estrutura, sendo seu poder quelante para diversos cátions metálicos da ordem de 5 a 6 vezes acima da quitina. Deste modo, o conhecimento preciso do teor de grupos N-desacetilados e, conseqüentemente, de grupos NH_2 , é importante, de maneira a caracterizar qualquer processo de desacetilação da quitina, assim como qualquer outra modificação química. O grau de desacetilação (GD) do polímero é fundamental para caracterizá-la como quitosana e suas propriedades serão mais acentuadas quanto maior o grau de desacetilação.

Os espectros foram obtidos em um aparelho de ressonância magnética nuclear Varian Mercury Plus 400-MHz a partir do procedimento descrito por Signini e Campana-Filho.¹³⁰ Aproximadamente 10 mg de amostra de quitosana foi adicionada em um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro. A este foi adicionado 1 mL de solução de $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ 1 % (v/v). A amostra foi solubilizada em 24 horas formando uma solução viscosa a qual foi analisada a 70 °C. Os deslocamentos químicos são apresentados em partes por milhão (ppm) e foram comparados com dados encontrados na literatura.¹³⁰

O cálculo do grau de desacetilação (%) foi determinado a partir da **Equação 35**, em que I_{met} corresponde a integral do sinal dos prótons metila dos grupos acetamida e I_{H2} é a integral do sinal do hidrogênio ligado ao carbono 2 do anel glicosídico.¹³⁰

$$GD = 100 - \left(\frac{I_{met}}{3 \times I_{H2}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 35})$$

Estas áreas foram escolhidas por estarem relativamente livres das influências do pico do solvente.

4.2.9 Viscosidade e Massa Molar Média

As relações entre viscosidade intrínseca $[\eta]$ e massa molar média $[M]$ são comumente usadas para avaliar o grau de polimerização de macromoléculas. A viscosimetria, embora seja um método não absoluto, é um dos processos mais utilizados para a determinação da massa molar de polímeros. Para essa medida preparou-se uma solução 3 mg.L⁻¹ de quitosana utilizando uma solução tampão de ácido acético com o sal acetato de sódio (solução estoque: AcOH 0,3 M – AcONa 0,2M – pH = 4,5) que foi mantida à temperatura ambiente durante 12 horas para total dissolução da quitosana no meio. A partir dessa solução estoque foram preparadas outras soluções com diferentes concentrações, na faixa de 0,9 – 3,0 mg.L⁻¹, utilizando essa mesma solução tampão como diluente. As medidas foram realizadas com base no tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas do polímero em um capilar de vidro ($\phi = 0,63$ mm) termostatizado em 25 °C, utilizando-se um viscosímetro Cannon-Fenske, conectado a um leitor ótico SCHOTT. Essas medidas foram realizadas em duplicata.

Pelo tempo de escoamento de cada amostra obteve-se a viscosidade específica $[\eta_{\text{esp}}]$ (**Equação 36**) onde t_0 é o tempo de escoamento do solvente e t_s é o tempo de escoamento da amostra.

$$\eta_{\text{esp}} = \frac{t_s - t_0}{t_0} \quad \text{(Equação 36)}$$

Dividindo-se a viscosidade específica pela concentração da solução (C), em g.mL⁻¹, obtém-se a viscosidade reduzida $[\eta_{\text{red}}]$, como descrito na **Equação 37**:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad \text{(Equação 37)}$$

Para a determinação da viscosidade intrínseca é necessário utilizar a viscosidade reduzida das várias concentrações e extrapolar a concentração zero, conforme a **Equação 38**:

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} \quad \text{(Equação 38)}$$

A massa molar média foi calculada através da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada (**Equação 39**), onde K e a são constantes, cujos respectivos valores são 0,075 e 0,8, respectivamente, e foram obtidos da literatura.¹³¹

$$\eta = K.M^a \quad \text{(Equação 39)}$$

4.2.10 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A interação dos íons do metal alumínio com os grupamentos NH_2 da quitosana para formação do suporte alumina ocorridos durante o método de complexação foi acompanhado por IV. Os espectros obtidos foram realizados em espectrômetro Perkin-Elmer modelo 283, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr misturadas com a amostra de quitosana.

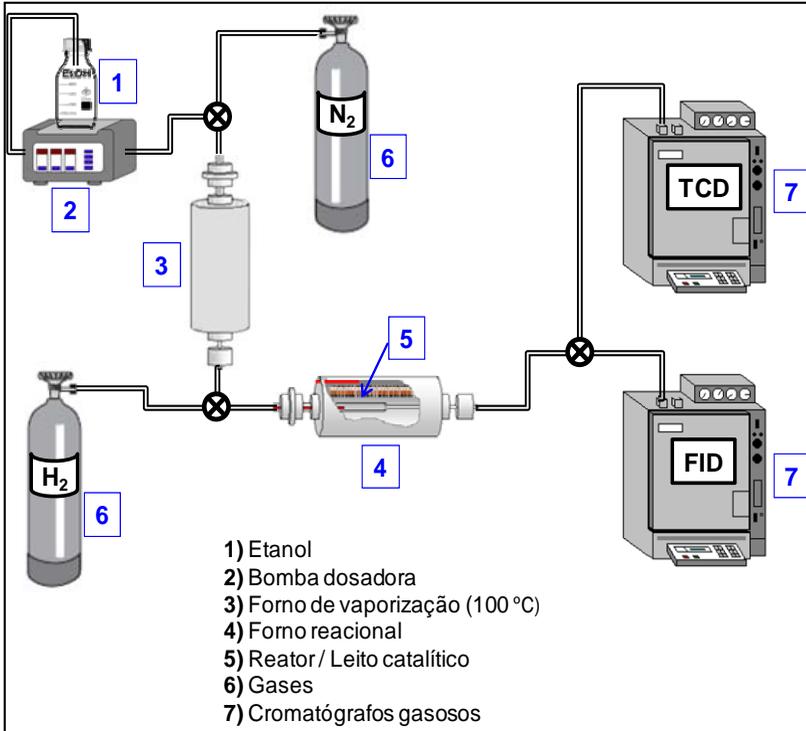
4.3 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

A fim de se determinar o desempenho catalítico dos materiais preparados, foram realizados testes utilizando as reações de decomposição catalítica do etanol e do glicerol. Essas reações são promovidas pela presença de sítios metálicos, no estado de oxidação zero, cuja atividade, muitas vezes, sofre forte influência do suporte e metal utilizado, bem como do tamanho da partícula metálica obtida. Além disso, nos testes reacionais podem estar envolvidos diferentes parâmetros, tais como: fluxo do gás de arraste, razão N_2 :álcool, massa do catalisador, temperatura da reação, etc.

4.3.1 Reação de Decomposição do Etanol

Os testes catalíticos na decomposição do etanol foram realizados em fase gasosa, sob pressão atmosférica, utilizando um sistema reacional composto de dois fornos. O primeiro é um forno vertical, mantido a 100 °C, que contém um pequeno reator de quartzo onde é introduzido e vaporizado o etanol. O segundo forno é horizontal e nele é introduzido um reator tubular de quartzo de fluxo contínuo e leito fixo, com o catalisador a ser testado. A temperatura dos fornos é controlada

através de um controlador de temperatura e monitorada pelo uso de termopares. Na saída do segundo forno estão acoplados dois cromatógrafos a gás para a identificação e quantificação dos produtos formados. O sistema reacional encontra-se representado no **Esquema 11**.



Esquema 11: Representação esquemática da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do etanol.

A foto dos fornos da unidade catalítica de bancada empregados na reação de decomposição do etanol encontra-se na **Figura 7**.

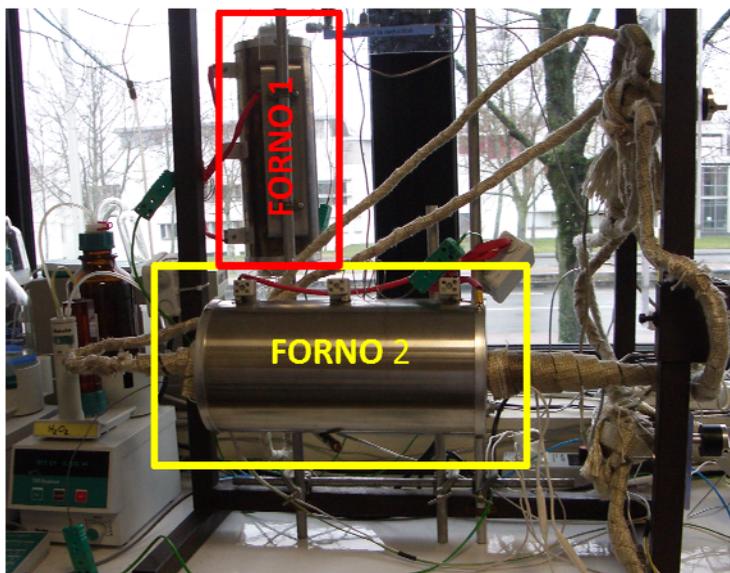


Figura 7: Foto dos fornos da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do etanol.

Os catalisadores foram previamente reduzidos no próprio leito catalítico onde foi depositada uma massa de aproximadamente 0,100 g. Para o processo de redução utilizou-se um fluxo de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ da mistura de 15 % H_2/N_2 . O forno foi aquecido a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $700 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo a temperatura mantida durante 30 minutos. Após a redução, purgou-se o sistema com N_2 até atingir a temperatura desejada para a reação (300 , 500 ou $700 \text{ }^\circ\text{C}$) e então o etanol vaporizado foi introduzido no meio reacional. A fim de verificar a influência da temperatura de redução, alguns catalisadores também foram reduzidos a 500 , 800 e $900 \text{ }^\circ\text{C}$. O catalisador passa pelo tratamento de redução para que este tome forma ativa, por isso essa etapa é também denominada ativação. Durante este processo são estruturadas características importantes do catalisador, como quantidade e dispersão de espécies ativas sobre o suporte. Uma redução incorreta pode levar a um desempenho inferior e uma menor vida útil do catalisador, essencialmente devido a sinterização da espécie metálica formada.

A reação de decomposição do etanol foi iniciada através do bombeamento (bomba dosadora 725 Dosimat – Metrohm) do reagente etanol (álcool etílico absoluto 99,8 % - Carlos Erba) para o primeiro

forno que se encontrava a 100 °C, onde foi vaporizado. O etanol gasoso foi então misturado com o gás diluente N₂, sendo a composição molar da mistura reacional N₂:EtOH de 1:1. Para isso, foi empregado um fluxo de etanol líquido de 0,04 mL.min⁻¹ e um fluxo de nitrogênio gasoso de 16,7 mL.min⁻¹. O cálculo da composição molar da mistura reacional encontra-se no **Apêndice 2**. O tempo de ensaio para todas as reações foi mantido em 4 horas.

4.3.1.1 Análise cromatográfica dos produtos formados

O número de mols dos produtos formados foi calculado através do emprego de padrões externos. Para isso, utilizou-se uma mistura contendo os gases H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ com concentrações conhecidas. Foi injetado no cromatógrafo um volume constante desse padrão (referente ao volume da válvula de injeção do cromatógrafo totalmente preenchido) obtendo-se seus respectivos picos cromatográficos e valores de áreas relativas. Com base nisso, foi possível relacionar o valor da área do pico cromatográfico do padrão com a concentração de cada produto obtido.

Os produtos obtidos na reação de decomposição do etanol foram analisados, em linha, por cromatografia em fase gasosa (Cromatógrafos Perkin Elmer) através da injeção da mistura reacional utilizando válvulas amostradoras.

- **Hidrogênio**

Para a análise do H₂ utilizou-se uma coluna empacotada Molecular Sieve 5A (60-80 MESH) com 5 m de comprimento. A configuração do cromatógrafo gasoso utilizada para a análise encontra-se descrita abaixo:

- Temperatura do detector TCD: 200 °C;
- Temperatura do forno: 150 °C;
- Fluxo do gás de arraste (N₂): 10 mL.min⁻¹.

- **Metano, Etileno e Etano**

Para a análise dos hidrocarbonetos CH₄, C₂H₄, C₂H₆ utilizou-se uma coluna capilar PorapLOT Q com 10 m de comprimento. A

configuração do cromatógrafo gasoso utilizada para a análise encontra-se abaixo:

- Temperatura do detector FID: 250 °C;
- Fluxo de ar: 300 mL.min⁻¹;
- Fluxo de hidrogênio: 30 mL.min⁻¹;
- Rampa de aquecimento do forno: 70 °C (10 min), 5 °C.min⁻¹, até 170 °C;
- Fluxo do gás de arraste (He): 10 mL.min⁻¹.

• Monóxido e Dióxido de Carbono

Para analisar os gases CO e CO₂ utilizou-se uma coluna empacotada Carboxen 1000 com 2 m de comprimento. A configuração do cromatógrafo gasoso utilizada para a análise encontra-se abaixo:

- Temperatura do detector TCD: 200 °C;
- Rampa de aquecimento do forno: 70 °C (10 min), 5 °C.min⁻¹, até 170 °C;
- Fluxo do gás de arraste (He): 10 mL.min⁻¹.

4.3.1.2 Cálculo de conversão do etanol

A atividade do catalisador foi avaliada através da conversão do etanol que é calculada pela **Equação 40**:

$$C_{EtOH}(\%) = \frac{Q_{conv}}{Q_{EtOH}} \times 100 \quad \text{(Equação 40)}$$

onde " Q_{conv} " representa a quantidade (moles) de etanol convertido e " Q_{EtOH} " representa a quantidade (moles) de etanol alimentado no reator.

4.3.1.3 Cálculo dos produtos formados

A composição da fase gasosa foi definida em função do volume de cada produto reacional detectado calculado pela **Equação 41**:

$$\% v_i = \frac{volume_i}{volume_{total}} \times 100 \quad \text{(Equação 41)}$$

onde "**volume i**" corresponde ao volume do composto i formado pela reação de decomposição do etanol ($i = \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ e C_2H_6) e o "**volume total**" é a quantidade referente ao volume total injetado no cromatógrafo. Vale ressaltar que no "**volume total**" está incluso o gás de arraste (N_2), sendo este constante. Nos referimos a % **v i** como sendo equivalente a seletividade em produtos (Si), uma vez que a proporção entre cada produto e o gás de arraste se mantém constante.

4.3.1.4 Cálculo do carbono depositado

Foi observado sobre a superfície do catalisador um material sólido (não detectável no cromatógrafo) que se depositou na forma de coque ou na forma de carbono nanoestruturado.

A quantidade de carbono produzido por grama de catalisador foi calculada através da **Equação 42**:

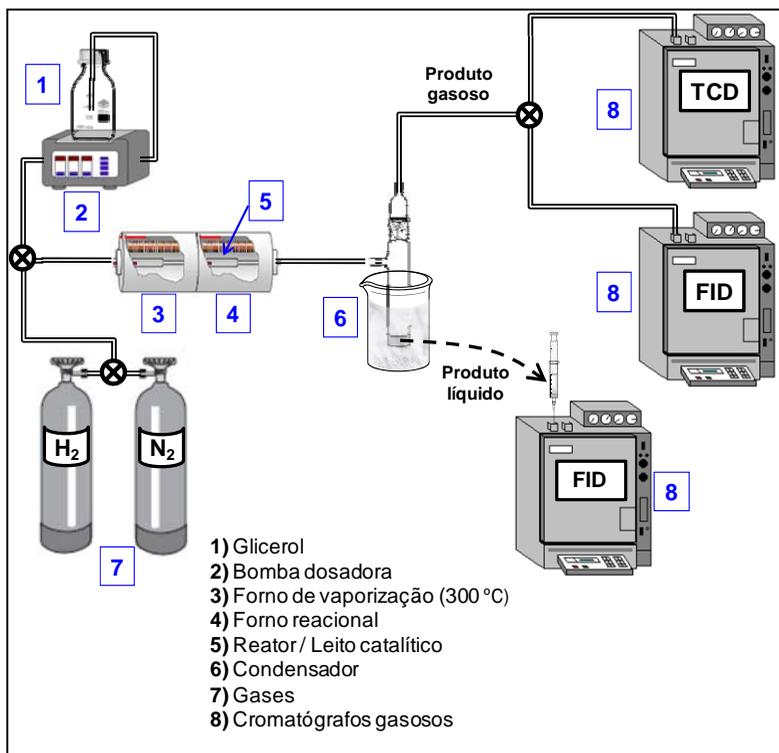
$$C_{\text{produzido}} (\text{g/g}_{\text{cat}}) = \frac{(m_T - m_{\text{cat}})}{m_{\text{cat}}} \quad (\text{Equação 42})$$

onde m_T é a massa total de catalisador e carbono produzido após 4 horas de reação e m_{cat} é a massa de catalisador usada (100 mg).

4.3.2 Reação de Decomposição do Glicerol

Os testes catalíticos na decomposição do glicerol foram realizados em fase gasosa, sob pressão atmosférica, utilizando um sistema reacional (**Esquema 12**) composto de um forno horizontal contendo duas zonas distintas de aquecimento. A primeira parte do forno é mantida a 300 °C onde é vaporizado o glicerol. A segunda parte do forno é aquecida na temperatura de reação desejada. Neste forno é introduzido um reator tubular de quartzo de fluxo contínuo e leito fixo, com o catalisador a ser testado localizado no centro da segunda zona de aquecimento. A mistura efluente do reator passa por um condensador, que é mantido resfriado por banho de gelo, onde ocorre a separação da fração líquida da gasosa. A fase gasosa atravessa o condensador e é identificada e quantificada em dois cromatógrafos a gás que estão acoplados a montagem. A fase líquida coletada é identificada após o término de cada reação através da injeção em cromatógrafo a gás. A

temperatura do forno é controlada através de um controlador de temperatura e monitorada pelo uso de termopares.



Esquema 12: Representação esquemática da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do glicerol.

A foto do forno da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do glicerol encontra-se na **Figura 8**.

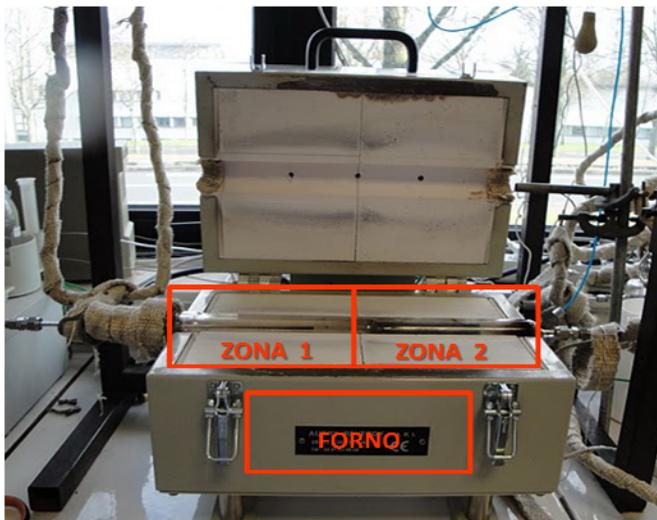


Figura 8: Foto do forno da unidade catalítica de bancada empregada na reação de decomposição do glicerol.

Os catalisadores foram previamente reduzidos no próprio leito catalítico, onde foi depositada uma massa de 0,100 g. Para isso utilizou-se um fluxo de $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura de 15% H_2/N_2 . O forno foi aquecido a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e essa temperatura foi mantida durante 30 minutos. Após a redução, purgou-se o sistema com N_2 até a total eliminação de H_2 no sistema. A temperatura reacional em que foram realizados os ensaios catalíticos foi de $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

A reação de decomposição do glicerol foi iniciada através do bombeamento (bomba dosadora 725Dosimat – Metrohm) do reagente glicerol (glicerina codex 99,9 % - Stearinerie Dubois Fils) para a primeira parte do forno onde foi vaporizado, a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, e misturado com o gás diluente N_2 . A composição molar da mistura reacional $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ foi de 1:1, empregando um fluxo de glicerol líquido de $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e um fluxo de nitrogênio gasoso de $16,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O cálculo da composição molar da mistura reacional encontra-se no **Apêndice 2**. O tempo de ensaio para todas as reações foi mantido em 4 horas.

4.3.2.1 Análise dos produtos gasosos formados

O número de mols dos produtos formados foi calculado através do emprego de padrões externos. Para isso, utilizou-se uma mistura

contendo os gases H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 com concentrações conhecidas. Foi injetado no cromatógrafo um volume constante desse padrão (referente ao volume da válvula de injeção do cromatógrafo totalmente preenchido) obtendo-se seus respectivos picos cromatográficos e valores de áreas relativas. Com base nisso, foi possível relacionar o valor da área do pico cromatográfico do padrão com a concentração de cada produto obtido.

Os produtos gasosos obtidos na reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa (Cromatógrafos Perkin Elmer) através de válvulas de injeção.

- **Hidrogênio**

Para a análise do H_2 utilizou-se uma coluna empacotada Molecular Sieve 5A (60-80 MESH) com 5 m de comprimento. A configuração do cromatógrafo gasoso utilizada para a análise encontra-se abaixo:

- Temperatura do detector TCD: 200 °C;
- Temperatura do forno: 150 °C;
- Fluxo do gás de arraste (N_2): 10 mL.min⁻¹.

- **Metano, Etileno e Etano**

Para a análise dos hidrocarbonetos CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 utilizou-se uma coluna capilar PoraPLOT Q com 53 m de comprimento. A configuração do cromatógrafo gasoso utilizada para a análise encontra-se abaixo:

- Temperatura do detector FID: 250 °C
- Fluxo de ar: 300 mL.min⁻¹;
- Fluxo de hidrogênio: 30 mL.min⁻¹;
- Temperatura do forno: 110 °C;
- Fluxo do gás de arraste (He): 10 mL.min⁻¹.

- **Monóxido e Dióxido de Carbono**

Para analisar os gases CO e CO_2 utilizou-se uma coluna empacotada Carboxen 1000 com 2 m de comprimento. A configuração do cromatógrafo gasoso utilizada para a análise encontra-se a seguir:

- Temperatura do detector TCD: 200 °C;
- Rampa de aquecimento do forno: 110 °C;
- Fluxo do gás de arraste (He): 10 mL.min⁻¹.

4.3.2.2 Cálculo dos produtos gasosos formados

A composição da fase gasosa foi definida em função do volume de cada produto reacional detectado calculado pela **Equação 41**, mostrada anteriormente.

4.3.2.3 Análise dos produtos líquidos formados

O número de mols dos produtos líquidos formados foi calculado através da utilização de padrões externos. Foram preparadas soluções de concentração conhecida para obter as curvas analíticas para cada um dos produtos de interesse formados, dentre eles, pode-se citar acetaldeído, acetona, acroleína, metanol, etanol, hidroxiacetona, ácido acético, ácido propanóico, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e glicerol. Com base na curva analítica, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol.L⁻¹. Multiplicando-se essa concentração pelo volume total de líquidos condensado, pode-se determinar o número de mols de cada produto líquido formado durante a reação.

Os diferentes produtos líquidos da reação de decomposição do glicerol foram coletados no final da reação e analisados por cromatografia em fase gasosa (Cromatógrafo Perkin Elmer) através de seringas de injeção. Para a análise, as amostras foram preparadas pela adição de butanol como padrão interno em uma relação butanol:amostra de 10:100. Utilizou-se uma coluna capilar Chrompack CP-Wax58 (FFAP) CB com 50 m de comprimento, sendo a configuração do cromatógrafo descrita abaixo:

- Temperatura do injetor: 280 °C;
- Temperatura do detector FID: 250 °C;
- Fluxo de ar: 300 mL.min⁻¹;
- Fluxo de hidrogênio: 30 mL.min⁻¹;
- Rampa de aquecimento do forno: 40 °C (2 min), 10 °C.min⁻¹, até 100 °C (1 min), 10 °C.min⁻¹, até 230 °C;
- Fluxo do gás de arraste (He): 29 mL.min⁻¹.

Os valores dos fatores de resposta térmica necessários para correção dos valores cromatográficos foram fornecidos e calculados por Diana Lucia Hernandez Bustamante, aluna de doutorado da Universidade de Antioquia, na Colômbia, durante seu estágio na Universidade de Poitiers, e os valores encontram-se no **Apêndice 3**.

4.3.2.4 Cálculo dos produtos líquidos formados

A concentração dos produtos obtidos na fase líquida após o término de reação foi calculada utilizando a **Equação 43**:

$$C_i = C_e \cdot X_i \left(\frac{S_i}{S_e} \right) \quad \text{(Equação 43)}$$

onde:

C_i = concentração do composto i ;

C_e = concentração do padrão interno;

S_i = área do composto i ;

S_e = área do padrão interno;

X_i = fator de resposta.

4.3.2.5 Cálculo de conversão do glicerol

A atividade do catalisador foi avaliada através da estimativa entre a razão do padrão interno butanol e do glicerol remanescente após o término da reação e os valores foram comparados entre todos os catalisadores.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os catalisadores utilizados nessa tese foram sintetizados, caracterizados físico-quimicamente e tiveram sua atividade catalítica avaliada frente à reação de decomposição do etanol e do glicerol. Os resultados obtidos serão mostrados e discutidos nesta seção, que esta dividida em dois itens principais:

- i) Decomposição do etanol;
- ii) Decomposição do glicerol.

Devido ao número de amostras estudadas, foi adotada a seguinte nomenclatura, de acordo com o método de preparação utilizado:

$$\boxed{\mathbf{X M S - T/t (F)}}$$

onde:

X = teor metálico (%);

M = metal utilizado, onde: **Ni** = níquel e **Co** = cobalto;

S = suporte utilizado, onde: **Al_{COM}** = Al₂O₃ comercial;

Al_{ESF} = Al₂O₃ preparada pelo método de complexação metal-quitosana;

Mg = MgO; **Si** = SiO₂ e **AlCe** = Al₂O₃ + CeO₂;

T = temperatura de calcinação (°C);

t = tempo de calcinação (horas);

(F) = tipo de forno empregado na calcinação, onde: FV = forno tubular vertical e M = forno mufla.

(i) DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Catalisadores Ni/Al₂O₃, suporte comercial

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização físico-química obtidos para os catalisadores de Ni/Al₂O₃ preparados com alumina comercial em três diferentes proporções de

níquel (10, 20 e 30 %) e calcinados em diferentes temperaturas (300, 500 e 700 °C).

Seguindo a nomenclatura adotada, as amostras preparadas com o metal níquel e suportadas em alumina comercial serão denominadas conforme a **Tabela 2**.

Tabela 2: Denominação adotada para os diferentes catalisadores de Ni/Al₂O₃ comercial.

Quantidade de metal (%)	Temperatura/tempo de calcinação (°C / h)	Método de Calcinação ^a	Denominação
10 % Ni	700 °C / 5h	FV	10NiAl_{COM}-700/5 (FV)
10 % Ni	700 °C / 5h	Mufla	10NiAl_{COM}-700/5 (M)
20 % Ni	700 °C / 5h	FV	20NiAl_{COM}-700/5 (FV)
30 % Ni	700 °C / 5h	FV	30NiAl_{COM}-700/5 (FV)
30 % Ni	500 °C / 5h	FV	30NiAl_{COM}-500/5 (FV)
30 % Ni	500 °C / 10h	FV	30NiAl_{COM}-500/10 (FV)
30 % Ni	500 °C / 5h	Mufla	30NiAl_{COM}-500/5 (M)
30 % Ni	300 °C / 5h	FV	30NiAl_{COM}-300/5 (FV)

^a FV = Forno Vertical

• ICP-OES e adsorção-dessorção de nitrogênio

O teor de níquel real nos catalisadores preparados foi determinado por ICP-OES e os resultados, apresentados na **Tabela 3**, mostram que a quantidade metálica foi próxima dos valores propostos. As áreas superficiais específicas, volume de poros e diâmetro de poros do suporte comercial e dos catalisadores Ni/Al₂O₃ estão indicados igualmente na tabela a seguir.

Tabela 3: Quantidade metálica real, área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (\varnothing_p) dos catalisadores de Ni/Al₂O₃.

Catalisador	Ni (%)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	\varnothing_p (nm)
Al ₂ O ₃ - Comercial	---	200	0,689	11,5
10NiAl_{COM}-700/5 (M)	9,4	185	0,569	9,7
10NiAl_{COM}-700/5 (FV)	9,8	162	0,565	11,2
20NiAl_{COM}-700/5 (FV)	20,4	104	0,419	14,3
30NiAl_{COM}-700/5 (FV)	33,3	116	0,324	10,2
30NiAl_{COM}-500/5 (FV)	33,3	123	0,333	9,2
30NiAl_{COM}-500/5 (M)	33,3	166	0,454	9,2
30NiAl_{COM}-500/10 (FV)	33,3	125	0,340	9,2
30NiAl_{COM}-300/5 (FV)	33,3	148	0,327	8,6

Podemos verificar que os valores de área superficial e volume de poros dos materiais impregnados diminuíram em relação aquele do suporte utilizado. Este fato deve-se à mistura da alumina com o material de menor área superficial (NiO e NiAl₂O₄).¹³² Observa-se que com o aumento do teor metálico temos uma modificação significativa da área superficial e volume dos poros dos catalisadores. Esse resultado sugere um recobrimento do suporte pelo metal, sendo este também depositado no interior dos poros, bloqueando-os, e reduzindo a área do catalisador. Além disso, com o aumento da temperatura de calcinação observamos uma diminuição da área superficial, possivelmente devido aos processos de sinterização.¹³³ O tipo de forno utilizado para calcinação também afetou as características do material, sendo os maiores valores de área superficial encontrados para os catalisadores calcinados em mufla. Pelos resultados de redução em temperatura programada (RTP), que serão apresentados mais adiante, verificou-se que a calcinação dos catalisadores em FV favoreceu a formação de aluminato de níquel estequiométrico (NiAl₂O₄), apresentando menor área superficial, devido uma maior sinterização do material. Quando o catalisador foi calcinado no forno do tipo mufla verificou-se uma maior quantidade de aluminato de níquel não estequiométrico (NiO-Al₂O₃) indicando que a transição para NiAl₂O₄ ainda não foi completada. Uma hipótese do favorecimento de NiAl₂O₄ em forno vertical pode ser que esse método de calcinação aumente a cinética de decomposição do nitrato de níquel devido ao fluxo de ar utilizado, eliminando de maneira mais rápida os produtos NO_x formados durante o processo. O aumento do tempo de calcinação do catalisador **30NiAl_{COM} -500 (FV)** de 5 para 10 horas não interferiu nos valores de área superficial, volume e diâmetro de poros do material, indicando que as transformações químicas e formação das fases ocorrem nos instantes iniciais da calcinação.

Na **Tabela 4** estão apresentados os valores de área superficial dos catalisadores **10NiAl_{COM} -700/5 (FV)**, **20NiAl_{COM} -700/5 (FV)** e **30NiAl_{COM} -700/5 (FV)** antes e após a etapa de redução. Os valores após a etapa de redução representam as áreas reais dos catalisadores apresentadas durante a reação. Pode-se verificar que após o processo de redução os valores de S_{BET} não foram afetados significativamente.

Tabela 4: Área superficial específica (S_{BET}) dos catalisadores 10NiAl_{COM}-700/5 (FV), 20NiAl_{COM}-700/5 (FV) e 30NiAl_{COM}-700/5 (FV), antes e após a etapa de redução.

Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	Antes da redução	Após a redução
10NiAl _{COM} -700/5 (FV)	162	156
20NiAl _{COM} -700/5 (FV)	104	102

A análise destas isotermas foi realizada por comparação com a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) mostrada na **Figura 9**.¹²⁴

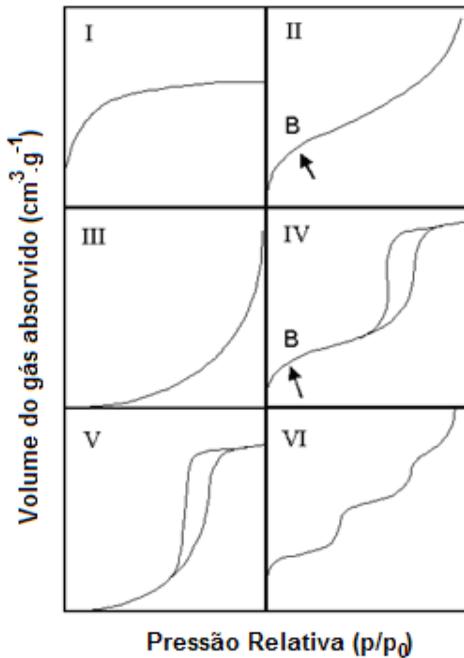


Figura 9: Diferentes tipos de isotermas de adsorção conforme classificação da IUPAC. Adaptado da referência 124.

De acordo com essa classificação, a isoterma do tipo **I** é obtida para os sólidos microporosos ($\varnothing_{\text{poroso}} \leq 2$ nm). Os tipos **II** e **III** são obtidos para os sólidos não poros ou macroporosos ($\varnothing_{\text{poroso}} > 50$ nm). Os tipos **IV** e **V** são obtidos na presença de sólidos mesoporos (2 nm $< \varnothing_{\text{poroso}} \leq 50$ nm). Isotermas do tipo **VI** representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfície não

porosas uniformes. Antes do ponto B (isotermas do tipo **II** e **IV**) uma monocamada da molécula de nitrogênio se constitui sobre o sólido. Além desse ponto, em pressões mais elevadas, é observada uma multicamada.

Quando uma curva de dessorção de uma isoterma não está sobreposta a curva de adsorção, a isoterma apresenta uma histerese. Esse fenômeno está associado à diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido em estruturas mesoporosas. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros.¹²⁴ É importante ressaltar que a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção. De modo geral as histereses são classificadas em quatro tipos, segundo a IUPAC, apresentado na **Figura 10**.

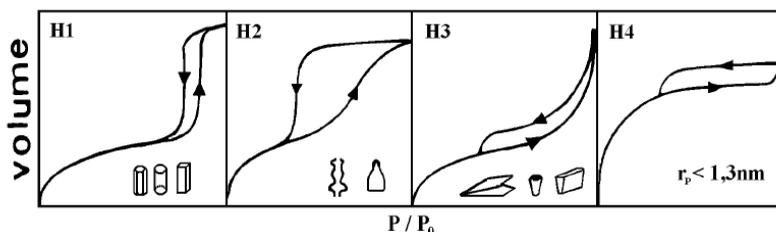


Figura 10: Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e sua relação com os formatos do poro conforme classificação da IUPAC. Adaptado das referências 124 e 127.

A histerese do tipo **H1** é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo **H2** é formado pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese **H3** os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo **H4** ocorre em sólidos cujo raio do poro (r) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida.

Todas as isotermas obtidas para os materiais Ni/Al₂O₃ foram do tipo IV que segundo a classificação proposta pela IUPAC¹²⁴, ver Figura 9, é característica de sólidos mesoporosos ($2 \text{ nm} < \varnothing_{\text{poroso}} \leq 50 \text{ nm}$) e apresentaram histereses do tipo H1 (ver Figura 10) referente a materiais com poros regulares de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. Os valores de diâmetro de poros encontrados

estão entre 2 e 25 nm, evidenciando que os catalisadores são constituídos de mesoporos de variados tamanhos. As isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros dos materiais Al_2O_3 comercial, $10\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV), $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) e $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) estão ilustradas na **Figura 11**.

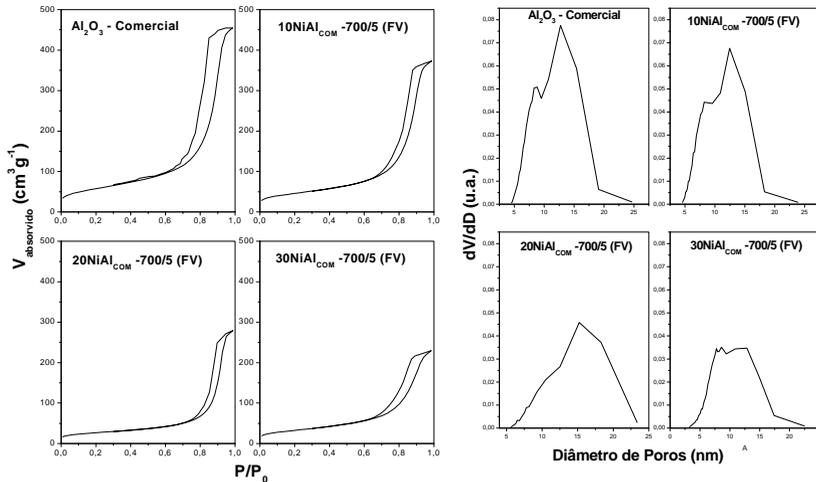


Figura 11: Isotermas de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros dos materiais Al_2O_3 comercial, $10\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV), $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) e $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV).

• Difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados do JCPDS. Na **Figura 12** está apresentado o difratograma de raios X do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, calcinado em forno vertical a 700°C por 5 horas, com diferentes quantidades de Ni (10, 20 e 30 %). Sob calcinação a 700°C , o NiO reage com o Al_2O_3 formando, preferencialmente, o aluminato de níquel. Para as amostras com baixa quantidade de metal, $10\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) e $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV), foram observados picos largos em $2\theta = 37, 45$ e 66° , referentes ao NiAl_2O_4 . Para a amostra $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) verificou-se a presença de picos mais estreitos em $2\theta = 37, 43, 63, 75$ e 79° indicando a presença de cristalitos de NiO. A presença dessas fases foi ratificada pelos perfis de RTP desses catalisadores, apresentados mais adiante nessa tese.

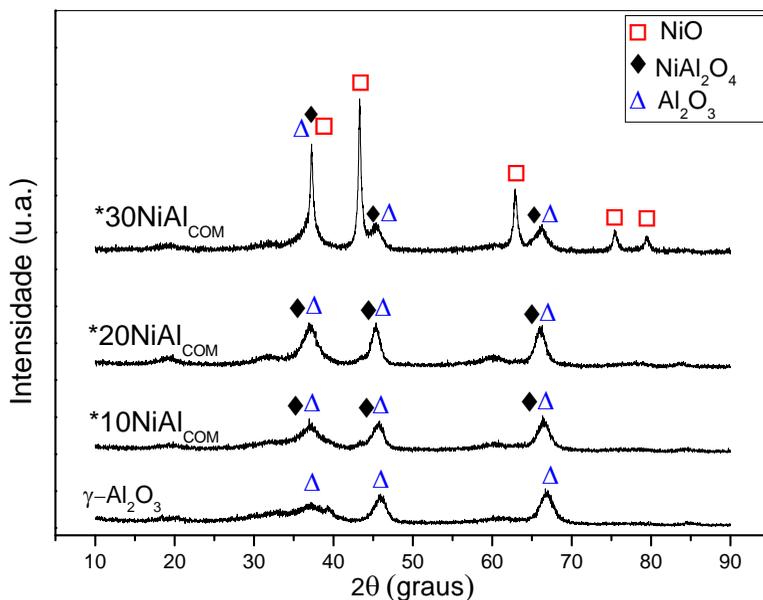


Figura 12: Difratograma de raios X do catalisador Ni/Al₂O₃ com diferentes quantidades de Ni (10, 20 e 30 %) calcinado a 700 °C, por 5 horas, em forno vertical.

A **Figura 13** mostra os difratogramas de raios X do catalisador com 30 % de Ni suportado em Al₂O₃ calcinados a 300, 500 e 700 °C durante 5 horas, em forno vertical. A presença de óxido de níquel em todos os catalisadores pode ser evidenciada pelo pico $2\theta = 63^\circ$ que corresponde ao plano NiO (220). Como pode ser observado, com o aumento da temperatura de calcinação esse sinal torna-se mais intenso e estreito, indicando uma melhor formação dos cristais e um aumento do tamanho do cristalito do NiO.¹³⁴ Para o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)**, a visualização do aluminato de níquel é dificultada devido a sobreposição das linhas de difração do NiAl₂O₄, da fase Al₂O₃ e de algumas linhas de difração do NiO. Porém, de acordo com a literatura,¹³⁵ sabe-se que acima de 500 °C tem-se a formação de estruturas do tipo espinélio (AB₂X₄) e isso foi confirmado pelos perfis de RTP que será mostrado mais adiante (ver Figura 18).

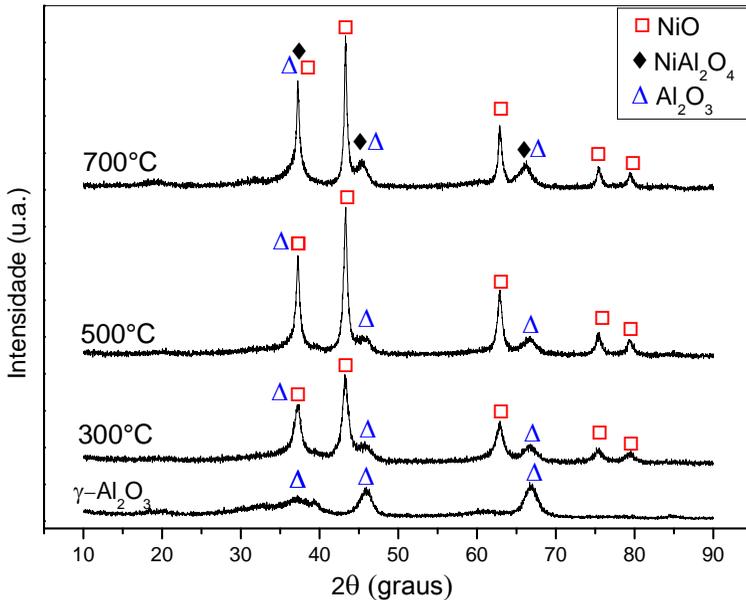


Figura 13: Difratoograma de raios X do catalisador 30% Ni/Al₂O₃ calcinado em forno vertical a diferentes temperaturas (300, 500 e 700 °C) durante 5 horas.

Na **Figura 14-a** está apresentado o difratograma de raios X do catalisador 10NiAl_{COM} calcinado a 700 °C nos diferentes fornos: vertical e mufla; na **Figura 14-b** está apresentado o difratograma de raios X do catalisador 30NiAl_{COM} calcinado, a 500 °C, em forno vertical e mufla por 5 horas, e em forno vertical por 10 horas. Podemos verificar que independente do tempo e do tipo de forno utilizado durante o processo de calcinação das amostras, não ocorreram mudanças significativas na formação das fases. Comparando o teor metálico empregado entre os materiais, verificou-se uma diminuição na largura dos picos nos catalisadores com 30 % de metal, indicando que são menos amorfos.

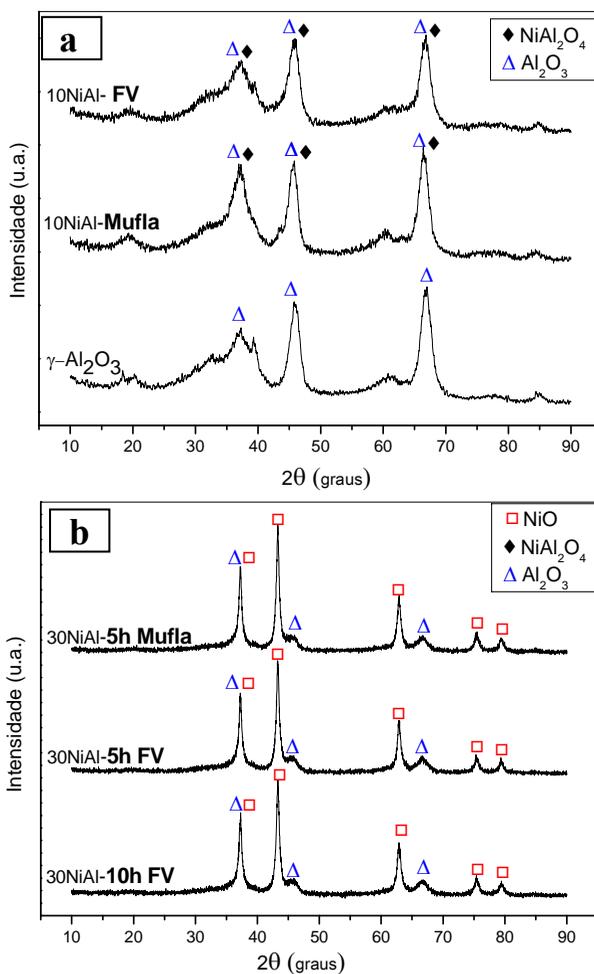


Figura 14: Difractogramas de raios X: (a) do suporte alumina e do catalisador 10% Ni/Al₂O₃ calcinados a 700 °C em mufla e forno vertical, durante 5 horas; (b) do catalisador 30% Ni/Al₂O₃ calcinado a 500 °C por 5 horas em mufla e por 5 e 10 horas em forno vertical.

As medidas de DRX realizadas após a etapa de redução estão relatadas na **Figura 15**. Após o tratamento sob hidrogênio a 700 °C, durante 30 minutos, os difratogramas obtidos para as amostras **10NiAl_{COM}-700/5 (FV)** e **20NiAl_{COM}-700/5 (FV)** não apresentaram diferenças significativas dos padrões obtidos antes da etapa de redução (presença de NiAl₂O₄ e Al₂O₃ em ambos). Esses resultados são explicados pela estabilidade da fase espinélio (NiAl₂O₄) diante da etapa de redução, sendo que a temperatura de 700 °C não é suficiente para reduzir o aluminato de níquel. Para o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)**, a presença de níquel metálico é claramente evidenciada a partir do difratograma, indicando que pelo menos uma parte do níquel contido no catalisador foi reduzida a temperatura de 700 °C. Este catalisador apresentou picos em 2θ = 44, 51 e 76 ° correspondente aos três planos do níquel (111), (200) e (220), respectivamente.

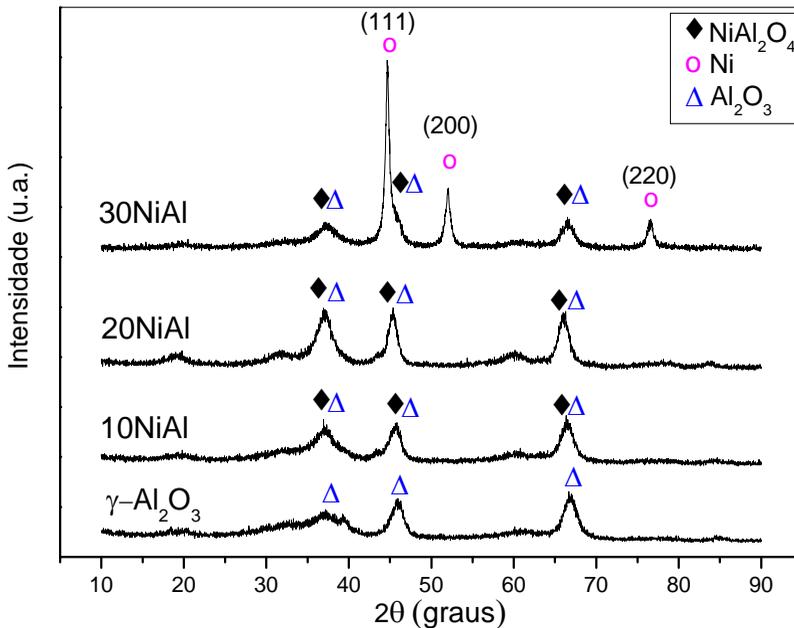


Figura 15: Difratograma de raios X do catalisador Ni/Al₂O₃ calcinado a 700 °C com diferentes quantidades de Ni (10, 20 e 30 %) reduzidos a 700 °C/30min.

O tamanho do cristalito de níquel foi calculado utilizando a equação de Scherrer. Para isso utilizou-se a reflexão de maior intensidade, Ni (111), da amostra **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)**. Na **Figura 16** está apresentada a ampliação do pico utilizado para o cálculo, onde temos os valores de $L = 0,57^\circ$ e $\theta = 22,35^\circ$. Na equação, esses valores devem ser usados em radianos, sendo assim, $L = 0,00995$ rad e $\theta = 0,39008$ rad.

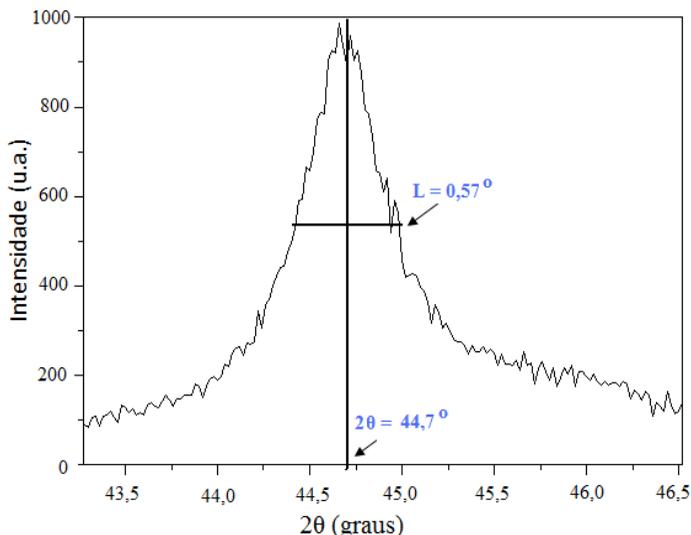


Figura 16: Ampliação do pico de Ni (111) obtido do DRX do catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)** utilizado para o cálculo do tamanho do cristalito. L = largura do pico à meia altura da reflexão de Bragg.

Utilizando a Equação 33, apresentada anteriormente, e sabendo que $k = 0,893$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, temos **$d = 13,8 \text{ nm}$** .

Portanto, para o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)** após a etapa de redução, o tamanho do cristalito de níquel calculado foi de 13,8 nm, verificando que estão presentes partículas em escala nanométrica.

• Redução em temperatura programada

Todas as amostras dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ preparados foram caracterizadas por redução em temperatura programada a fim de determinar o número, a natureza e a proporção relativa de espécies a base de níquel redutível presente em cada amostra. Os perfis de redução

em temperatura programada obtidos para os catalisadores calcinados a 700 °C com diferentes teores metálicos estão apresentados na **Figura 17**. Os resultados de RTP mostraram que para os catalisadores com menor quantidade de níquel, **10NiAl_{COM} -700/5 (FV)** e **20NiAl_{COM} -700/5 (FV)**, a redução ocorre praticamente em uma única etapa. O pico entre 600 e 1000 °C é atribuído a espécies de aluminato de níquel.^{136,137}

Verifica-se para o catalisador contendo 10 % de metal, a presença de um ombro em 700 °C referente ao aluminato de níquel não estequiométrico (NiO-Al₂O₃).¹³⁸ Apesar de não ser tão visível nos catalisadores com 20 e 30 % de metal será demonstrado posteriormente, nas deconvoluções dos picos de RTP (Figuras 22 e 23-e), que esta espécie metálica também está presente. Para o catalisador **30NiAl_{COM} -700/5 (FV)**, três picos principais são claramente visíveis. O pico situado a temperatura mais baixa (entre 300 e 400 °C) corresponde a redução de espécies de óxido de níquel na forma de cristalitos segregados, com uma interação muito fraca com o suporte. O outro pico, entre 400 e 600 °C é atribuído a espécies de NiO com maior interação com a Al₂O₃.¹³⁸ O terceiro pico, entre 600 e 1000 °C, é referente a fase NiAl₂O₄.¹³⁴ Este composto, por apresentar estabilidade térmica maior, necessita de uma maior quantidade de energia para que ocorra a redução. Os resultados obtidos por RTP estão de acordo com os resultados obtidos por DRX.

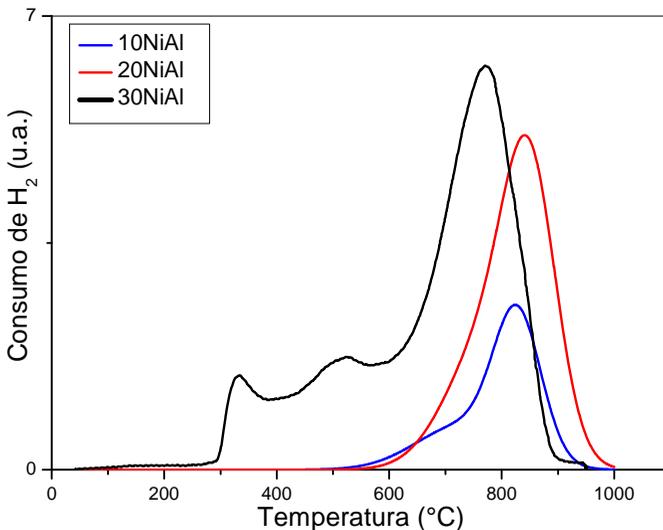


Figura 17: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/Al₂O₃ calcinado a 700 °C com diferentes quantidades de Ni (10, 20 e 30 %).

A redução das fases NiO e NiAl₂O₄¹³⁹ estão representadas nas **Equações 44 e 45**, respectivamente.



Conseqüentemente pode-se dizer que, após a calcinação dos materiais, a 700 °C, a composição do catalisador é dependente do teor de níquel adicionado, conforme apresentado abaixo:

- **10NiAl_{COM} -700/5 (FV)**: Al₂O₃ + NiAl₂O₄
- **20NiAl_{COM} -700/5 (FV)**: Al₂O₃ + NiAl₂O₄
- **30NiAl_{COM} -700/5 (FV)**: NiO + Al₂O₃ + NiAl₂O₄

Os catalisadores com menor quantidade de níquel (10 e 20 %) provavelmente apresentaram uma maior dispersão metálica e uma maior exposição do metal durante a etapa de calcinação, proporcionando uma maior interação metal-suporte, produzindo unicamente a fase NiAl₂O₄. Já o catalisador com maior quantidade de metal possui uma quantidade significativa de Ni menos acessível durante a calcinação proporcionando a formação da fase NiO.⁸¹

A influência das diferentes temperaturas de calcinação na formação das fases está representada na **Figura 18**. Essa figura mostra os perfis de redução em temperatura programada para os catalisadores **30NiAl_{COM} -300/5 (FV)**, **30NiAl_{COM} -500/5 (FV)** e **30NiAl_{COM} -700/5 (FV)**. Pode-se observar que as amostras calcinadas a mais baixa temperaturas (300 e 500 °C) são mais facilmente reduzidas, indicando a presença principalmente de NiO. Esses catalisadores também possuem espécies que se reduzem acima de 600 °C, indicando a presença de aluminato de níquel. A existência dos picos em temperatura inferior a 300 °C refere-se ao nitrato, proveniente do sal precursor, que não foi totalmente decomposto durante a etapa de calcinação.^{48,139} As diferentes espécies formadas, devido à variação de temperatura de calcinação, indicam que a sinterização não resulta apenas na perda de área superficial metálica exposta, mas também pode levar a mudanças nas propriedades catalíticas do metal suportado.⁷⁵

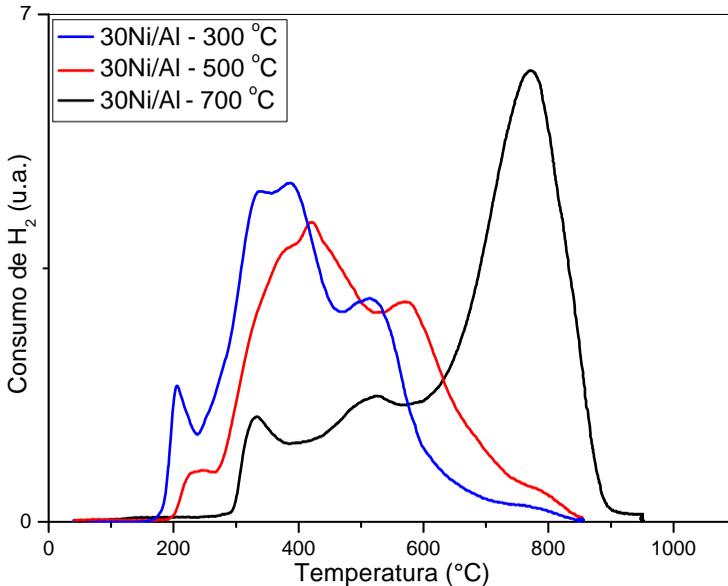


Figura 18: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/Al₂O₃ com 30 % de Ni calcinado nas temperaturas de 300, 500 e 700 °C.

Existem três possibilidades de reações de decomposição do nitrato de níquel em hidrogênio que estão representadas nas **Equações 46, 47 e 48** a seguir.¹³⁹



Os resultados de redução em temperatura programada das amostras **10NiAl_{COM} -700/5 (FV)** e **10NiAl_{COM} -700/5 (M)** estão ilustrados na **Figura** com maior interação metal-suporte. O catalisador calcinado em forno vertical, também apresentou dois picos de consumo de hidrogênio. O pico mais intenso, entre 800 e 1000 °C, mostra a existência de uma fase com maior interação com o suporte, podendo ser atribuído à formação de estruturas do tipo espinélio com a alumina. O pequeno ombro observado em 700 °C é referente ao aluminato de níquel não estequiométrico. Como já verificado anteriormente nos resultados de S_{BET}, o emprego de diferentes métodos de calcinação pode

influenciar na formação de cada espécie. Os catalisadores calcinados utilizando o forno vertical levaram a óxidos mais estáveis termicamente. As variações de temperatura de redução ocorrem devido ao grau de dispersão metálica (tamanho do cristalito), à acessibilidade dificultada pelo suporte (porosidade, migração do metal) e às diferentes formações de cada espécie, entre outros.

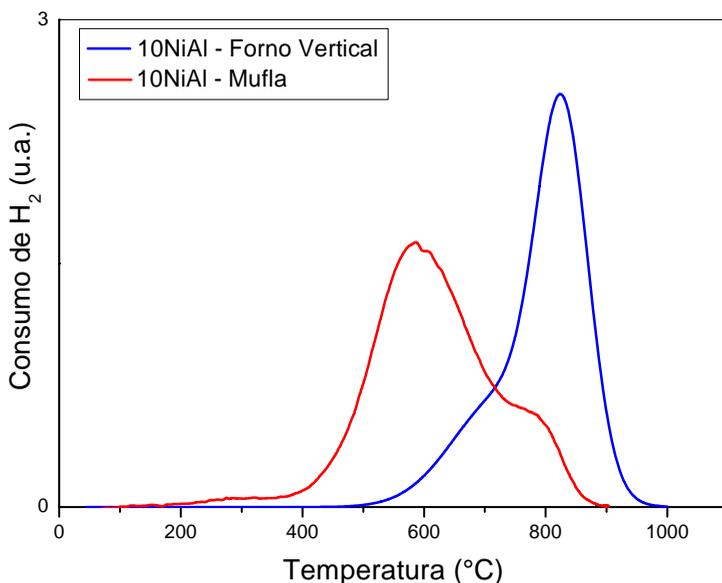


Figura 19: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 10% Ni/Al₂O₃ calcinado a 700 °C em mufla e forno vertical.

Os perfis de RTP para os catalisadores **30NiAl_{COM}-500/5 (M)**, **30NiAl_{COM}-500/5 (FV)** e **30NiAl_{COM}-500/10 (FV)** estão representados na **Figura 20**. As curvas de redução para os catalisadores calcinados a 500 °C durante 5 e 10 horas mostraram que o tempo de calcinação não influenciou no tipo de formação das espécies. Esse material apresentou um pequeno pico entre 200 e 300 °C referente ao nitrato proveniente do sal precursor. Entre 300 e 600 °C, observa-se um pico alargado com dois consumos máximos de hidrogênio, um em 380 °C e outro em 420 °C. O primeiro pico indica a presença de NiO na forma de cristalitos segregados e o segundo pico é proveniente do NiO em íntimo contato com a alumina. Ainda, entre 600 e 800 °C vemos um ombro indicando a formação da fase aluminato de níquel, porém em menor quantidade. Percebe-se que o perfil de redução do catalisador calcinado por 10 horas

apresenta um pequeno deslocamento para a direita, indicando que a formação de espécies mais fortemente ligadas ao suporte são um pouco mais favorecidas. O catalisador calcinado em mufla, ao inverso do observado no catalisador **10NiAl_{COM} -700/5 (FV)**, proporcionou a formação de óxidos mais estáveis termicamente, indicando que para esses catalisadores, a utilização do forno do tipo mufla levou a uma maior interação metal-suporte.

19. Uma maior abordagem das fases envolvidas será apresentada mais adiante nesta tese através da deconvolução dos picos apresentados nos perfis de RTP. O catalisador calcinado no forno do tipo mufla apresentou duas fases redutíveis. O pico mais intenso apresentou uma taxa máxima de redução (TM) ou consumo máximo de hidrogênio em 600 °C indicando uma menor interação do Ni com o suporte. O segundo pico observado para o catalisador **10NiAl_{COM} -700/5 (M)**, apresentou uma TM em 800 °C mostrando a presença de uma fase

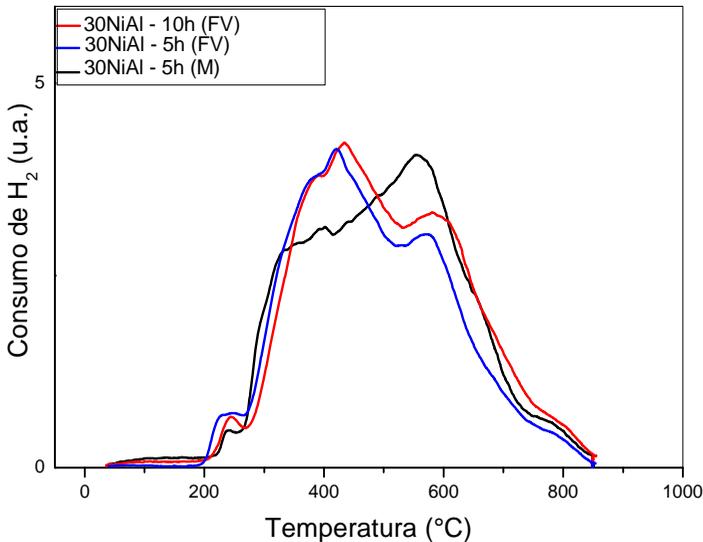


Figura 20: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 30% Ni/Al₂O₃ calcinados a 500 °C por 5 horas em mufla e por 5 e 10 horas em forno vertical.

Os perfis de redução em temperatura programada de todas as amostras analisadas foram deconvoluídos onde, através do ajuste de número e forma das gaussianas, pode-se estimar a quantidade relativa presente de cada fase metálica.

Na **Figura 21** estão apresentadas as curvas de redução e suas respectivas deconvoluções dos catalisadores **(a) 10NiAl_{COM}-700/5 (FV)** e **(b) 10NiAl_{COM}-700/5 (M)**. Como já mencionado anteriormente, a utilização de diferentes métodos de calcinação influenciou na formação das espécies. O catalisador calcinado no forno vertical apresentou uma maior quantidade de aluminato mais estável termicamente, sendo 37,6 % atribuído ao NiO-Al₂O₃ e 62,4 % referente ao NiAl₂O₄. O catalisador calcinado em mufla apresentou uma maior quantidade do aluminato de menor interação metal-suporte, sendo 85,8 % referente à fase NiO-Al₂O₃ e 14,2 % da fase NiAl₂O₄.

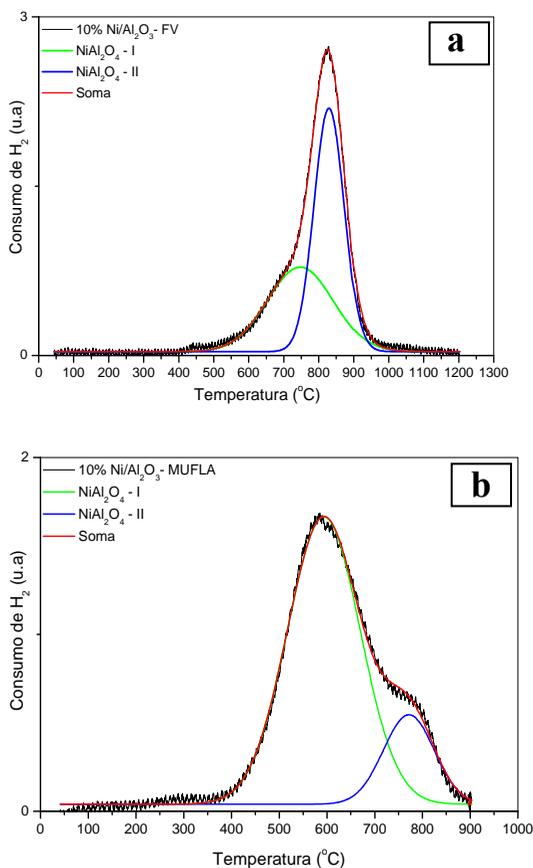


Figura 21: Deconvolução dos perfis de redução em temperatura programada do catalisador 10% Ni/Al₂O₃: a) calcinado a 700 °C/5h em forno vertical; b) calcinado a 700 °C/5h em mufla.

Na **Figura 22** estão apresentadas as curvas de RTP do catalisador **20NiAl_{COM}-700/5 (FV)**. O aumento do teor metálico nos catalisadores, de 10 para 20 %, proporcionou uma maior formação da fase de aluminato de níquel não estequiométrico (de 37,6 para 44,0 %) e uma pequena diminuição da fase de aluminato de níquel (de 62,4 para 56,0 %). O favorecimento da formação de espécies mais facilmente redutíveis pelo aumento do teor de níquel já é reportado na literatura.^{81,136,140}

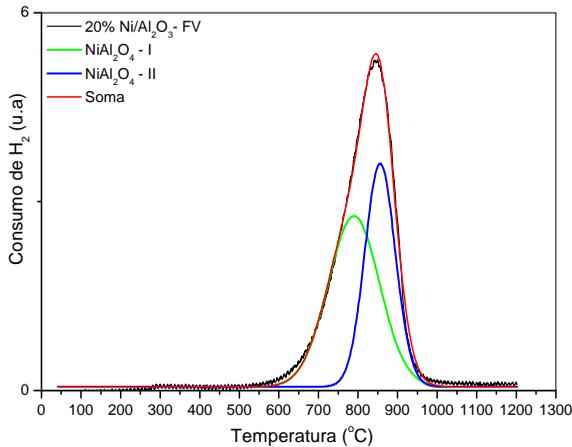


Figura 22: Deconvolução do perfil de redução em temperatura programada do catalisador 20% Ni/Al₂O₃ calcinado a 700 °C/5h

Na **Figura 23** estão apresentadas as curvas de redução dos catalisadores **(a) 30NiAl_{COM}-300/5 (FV)**, **(b) 30NiAl_{COM}-500/5 (M)**, **(c) 30NiAl_{COM}-500/5 (FV)**, **(d) 30NiAl_{COM}-500/10 (FV)** e **(e) 30NiAl_{COM}-700/5 (FV)**.

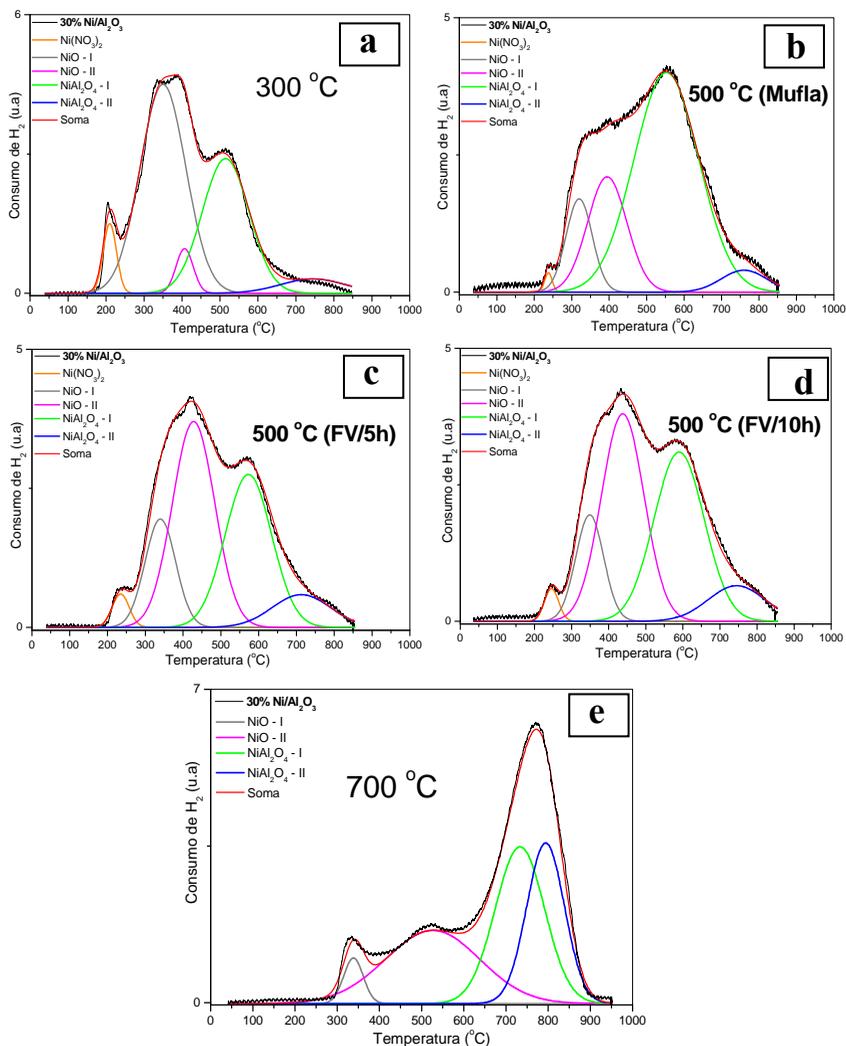


Figura 23: Deconvolução dos perfis de redução em temperatura programada do catalisador 30% Ni/Al₂O₃: a) calcinado a 300 °C/5h em forno vertical; b) calcinado a 500 °C/5h em mufla; c) calcinado a 500 °C/5h em forno vertical; d) calcinado a 500 °C/10h em forno vertical; e) calcinado a 700 °C/5h em forno vertical.

Foi observado que o catalisador calcinado em menor temperatura (300 °C) apresentou um pico de redução de níquel, na região abaixo de 300 °C, correspondente a 5,0 % da amostra. Como explicado anteriormente, esse pico é atribuído a presença do nitrato de níquel, proveniente do sal precursor, que não foi decomposto durante o tratamento térmico. De modo análogo, os catalisadores calcinados a 500 °C, em forno vertical, durante 5 e 10 horas, apresentaram esse mesmo pico, porém agora com quantidade de 2,6 e 2,0 %, respectivamente. Isso indica que o aumento da temperatura e do tempo de calcinação proporcionou uma maior transformação do nitrato de níquel em espécies NiO e NiAl₂O₄. Em adição, o catalisador **30NiAl_{COM}-500/5 (M)** apresentou apenas 0,6 % de níquel redutível proveniente do sal precursor, comprovando que a forma de calcinação compromete significativamente a formação das fases. Ainda dentro desse contexto, no perfil de RTP do catalisador calcinado a 700 °C, não foi visualizado a existência do pico referente à redução do nitrato de níquel, indicando que em temperaturas mais elevadas de calcinação ocorre a total eliminação do sal precursor utilizado na etapa de impregnação dos materiais.

Mais importante que a redução do nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂), as deconvoluções acima mostram ainda que todos os catalisadores 30 % Ni/Al₂O₃ apresentaram outros quatro picos, atribuídos a diferentes espécies redutíveis. No primeiro pico, em cinza, (na região de 300 – 350 °C) ocorre a redução do óxido de níquel que está na forma de cristalitos segregados, com uma interação muito fraca com o suporte (**NiO I**). O segundo pico, em rosa, (na região de 400 – 500 °C) também está relacionado à redução do óxido de níquel, porém neste caso, o NiO está interagindo mais fortemente com a alumina (**NiO II**). O terceiro pico, em verde, (na região de 550 – 700 °C), por sua vez, é responsável pela redução da estrutura de aluminatos de níquel não estequiométricos (**NiAl₂O₄ I**). No quarto e último pico, em azul, (na região de 750 – 800 °C) são reduzidas as espécies mais estáveis de aluminato de níquel as quais apresentam uma forte interação metal-suporte (efeito SMSI)⁸⁰ formando estruturas do tipo espinélio (**NiAl₂O₄ II**).¹⁴¹ As proporções referentes a cada espécie (Ni(NO₃)₂, NiO I, NiO II, NiAl₂O₄ I e NiAl₂O₄ II), bem como as quantidades totais de níquel reduzido para cada catalisador, estão apresentadas na **Tabela 5**.

Tabela 5: Porcentagem total de níquel reduzido e porcentagem de cada espécie redutível nos catalisadores de Ni/Al₂O₃ comercial.

Catalisador	Ni reduzido (%) ^a	Proporção das espécies redutíveis (%)				
		Ni(NO ₃) ₂	NiO I	NiO II	NiAl ₂ O ₄ I	NiAl ₂ O ₄ II
10NiAl_{COM} - 700/5 (FV)	76,5	--	--	--	37,6	62,4
10NiAl_{COM} - 700/5 (M)	94,2	--	--	--	85,8	14,2
20NiAl_{COM} - 700/5 (FV)	90,5	--	--	--	44,0	56,0
30NiAl_{COM} - 700/5 (FV)	88,9	--	4,0	33,7	33,4	28,9
30NiAl_{COM} - 500/5 (M)	93,7	0,6	11,0	20,3	63,7	4,4
30NiAl_{COM} - 500/5 (FV)	92,0	2,6	15,4	40,3	32,9	8,8
30NiAl_{COM} - 500/10 (FV)	96,0	2,0	13,0	38,9	37,2	8,9
30NiAl_{COM} - 300/5 (FV)	85,5	5,0	51,7	4,1	34,1	5,0

^a quantidade em massa de níquel reduzido, até a temperatura de 900 °C, através da análise de RTP.

Pode-se observar que o catalisador **10NiAl_{COM} -700/5 (FV)**, que contém uma maior proporção da espécie NiAl₂O₄ II, foi o que apresentou uma menor redução total de níquel. Isso indica que 23,5 % do metal presente nesse catalisador ainda permaneceu fortemente ligado com o suporte e não foi reduzido. Todos os outros catalisadores apresentaram uma redução total de níquel acima de 85 %, porém nenhum catalisador chegou a uma redução completa de 100 %. A não redução total dos catalisadores indica que há uma fração do metal que permanece na fase aluminato mesmo a temperatura 900 °C sob atmosfera redutora, em concordância com resultados reportados por outros autores.^{142,143}

5.1.2 Catalisador Ni/MgO

Seguindo a nomenclatura adotada para este trabalho, a amostra preparada com 10 % do metal níquel suportado em óxido de magnésio e calcinada em mufla, a 700 °C, por 5 horas, será denominada **10NiMg - 700/5 (M)**.

- **Adsorção-dessorção de nitrogênio**

Os valores de área superficial específica e volume de poros do catalisador **10NiMg - 700/5 (M)** estão apresentados na **Tabela 6**. Observa-se que com a adição do metal ocorreu uma pequena modificação na da área superficial e volume dos poros dos catalisadores. Essa modificação pode ser devido o recobrimento do suporte e a presença de partículas de óxido de níquel no interior dos poros.

Tabela 6: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) do suporte MgO e catalisador de 10NiMg -700/5 (M).

Catalisador	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
MgO – Comercial^a	60	0,197
10NiMg -700/5 (M)	52	0,091

^a após a etapa de hidratação (descrito na seção 4.1.1)

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio obtidas para os materiais MgO e **10NiMg -700/5 (M)** estão ilustradas na **Figura 24**. Essas isotermas apresentam perfis do tipo IV (classificação IUPAC – ver Figura 9), que são característicos de sólidos mesoporosos. Podemos observar que tanto o óxido comercial como o catalisador preparado apresentaram histereses do tipo H3 (classificação IUPAC – ver Figura 10) indicando poros no formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. Para essas isotermas a distribuição de diâmetro de poros apresentou-se bastante irregular, tornando-se a caracterização imprecisa.

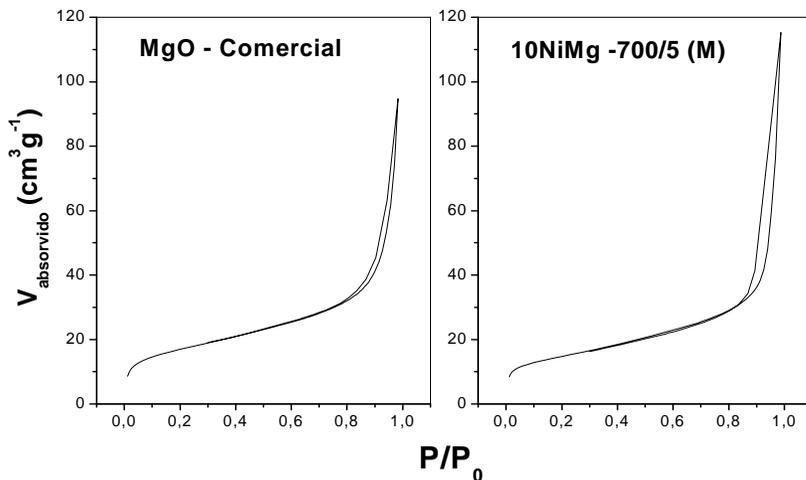


Figura 24: Isotermas de nitrogênio obtidas para os materiais MgO comercial e 10NiMg -700/5 (M).

- **Difração de raios X**

Os picos de difração localizados nos ângulos próximos de $2\theta = 37$, 43 , 62 , 75 , 78 e 94° no difratograma apresentado na **Figura 25**, são referentes ao óxido de magnésio.¹⁴⁴ Pode-se observar que o suporte apresenta uma alta cristalinidade devido à presença de picos não alargados e de boa definição. As linhas de difração do catalisador **10NiMg -700/5 (M)** coincidiram com a fase MgO. Contudo, de acordo com a literatura, as espécies NiO^{63,145,146} e soluções sólidas de MgNiO₂¹⁴⁵ apresentam suas linhas de difração nas mesmas regiões do suporte MgO.

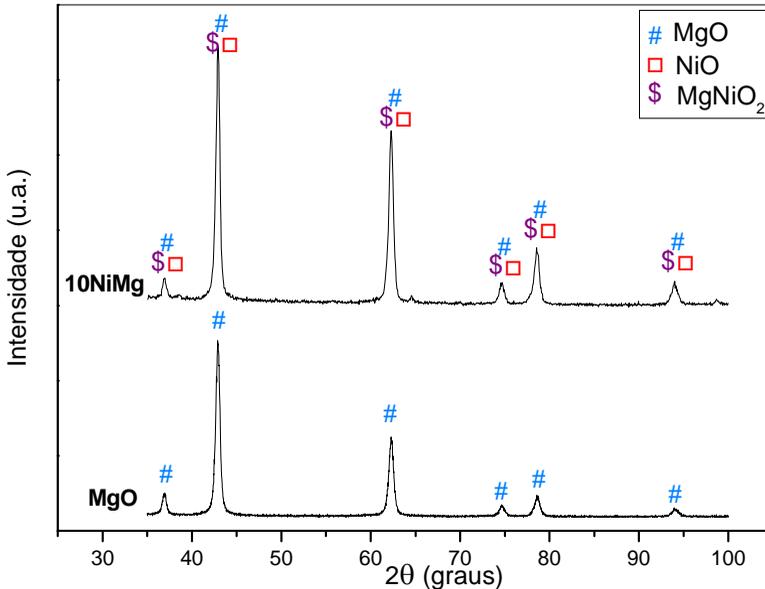


Figura 25: Difratoograma de raios X do suporte MgO e do catalisador 10NiMg - 700/5 (M).

- **Redução em temperatura programada**

O comportamento de redução da amostra **10NiMg -700/5 (M)** é bastante diferenciado. O perfil de RTP deste material, **Figura 26**, não apresentou picos bem definidos, porém observamos três regiões de máximo consumo de H_2 . A primeira região, em temperaturas mais baixas (em torno de $400\text{ }^\circ\text{C}$), pode ser atribuído a redução do NiO mais exposto ou acessível localizado na superfície mais externa do suporte, possuindo fraca interação com o MgO ou a redução dos íons Ni^{2+} possuindo coordenação piramidal quadrática localizados na superfície do suporte.^{91,144} A região entre 550 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuída ao níquel presente no interior do material, possuindo, além da menor acessibilidade ao H_2 , uma maior interação com o suporte. A terceira região, localizada em temperaturas mais elevadas (acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$) é referente a redução dos íons Ni^{2+} presentes na solução sólida NiO-MgO ($MgNiO_2$).^{62,147} Foi observado ainda que a temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ não foi suficiente para reduzir todas as espécies de óxido metálico presentes no material. Segundo Parmaliana e colaboradores,¹⁴⁸ altas temperaturas de calcinação ($T > 400\text{ }^\circ\text{C}$) favorece a difusão de NiO na estrutura MgO

promovendo uma maior quantidade de solução sólida MgNiO_2 , tornando o sistema Ni/MgO pouco redutível.

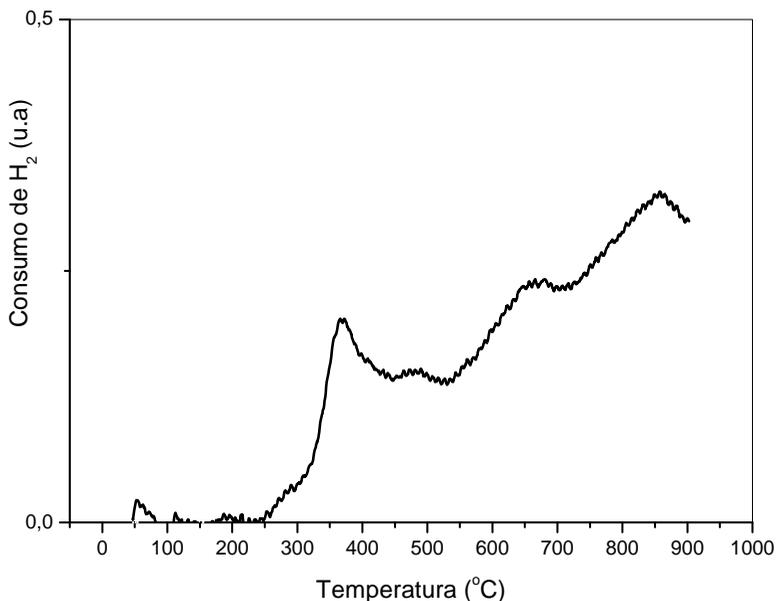


Figura 26: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 10NiMg -700/5 (M).

5.1.3 Catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Conforme a nomenclatura adotada para este trabalho, a amostra preparada com 10 % do metal cobalto suportado em alumina comercial e calcinada em mufla, a 700 °C, por 5 horas, será denominada **10CoAl_{COM} - 700/5 (M)**.

- **Adsorção-dessorção de nitrogênio**

Na **Tabela 7** estão apresentados os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros determinados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio do suporte Al_2O_3 e do catalisador **10CoAl_{COM} -700/5 (M)**. Verificou-se uma diminuição significativa da área superficial e volume de poros com a adição do metal cobalto no

suporte alumina. Esse resultado sugere o recobrimento do suporte pelo metal, sendo este também depositado no interior dos poros. Comparando os resultados de S_{BET} do catalisador **10NiAl_{COM} -700/5 (M)**, verificou-se que o metal cobalto levou a uma maior diminuição da área superficial do que a adição do metal níquel ($S_{\text{BET}} = 185 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) possivelmente devido uma maior interação do metal com o suporte, como está indicando no perfil de RTP que será mostrado mais adiante (ver Figura 29).

Tabela 7: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (Φ_p) do suporte Al_2O_3 comercial e do material **10CoAl_{COM} -700/5 (M)**.

Catalisador	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\Phi_p (\text{nm})$
Al₂O₃ - Comercial	200	0,689	11,5
10CoAl_{COM} -700/5 (M)	148	0,557	12,2

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros do material **10CoAl_{COM} - 700/5 (M)** estão apresentados na **Figura 27**. A isoterma apresentou o mesmo perfil que as isotermas de níquel suportado em alumina, característicos de sólidos mesoporosos (tipo IV) apresentando histereses do tipo H1 (ver Figuras 9 e 10) referente a materiais com poros regulares de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. Os valores de diâmetro de poros encontrados estão entre 5 e 25 nm, evidenciando que os catalisadores são constituídos de mesoporos de variados tamanhos.

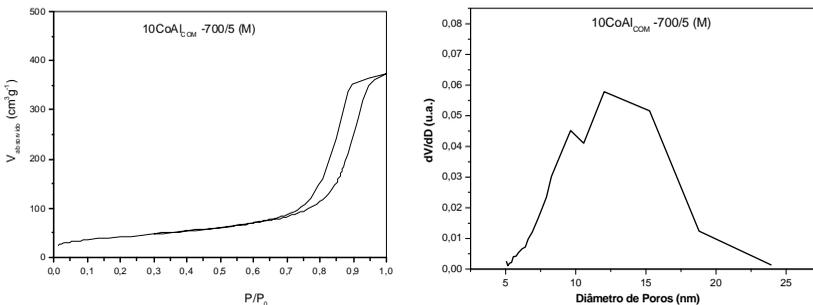


Figura 27: Isoterma de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros do material **10CoAl_{COM} -700/5 (M)**.

- **Difração de raios X**

O resultado da análise de difração de raios X do catalisador **10CoAl_{COM}-700/5 (M)** (**Figura 28**), apresentou picos de difração em $2\theta = 32, 36, 46, 56, 60$ e 67° podendo ser atribuídos tanto ao Co_3O_4 quanto ao CoAl_2O_4 pois as linhas de difração de ambos os óxidos se sobrepõe, porém o pico em $2\theta = 55,7^\circ$ confirma a presença do aluminato de cobalto.^{78,149} O óxido de cobalto (CoO) apresenta picos em $2\theta = 36, 42, 61, 74$ e 78° , o que indica que essa fase não está presente no material. Os picos localizados em $36, 46$ e 67° podem ser também atribuídos a estrutura da alumina. Essa amostra apresentou uma baixa cristalinidade evidenciada pela presença de picos alargados e pouco definidos.

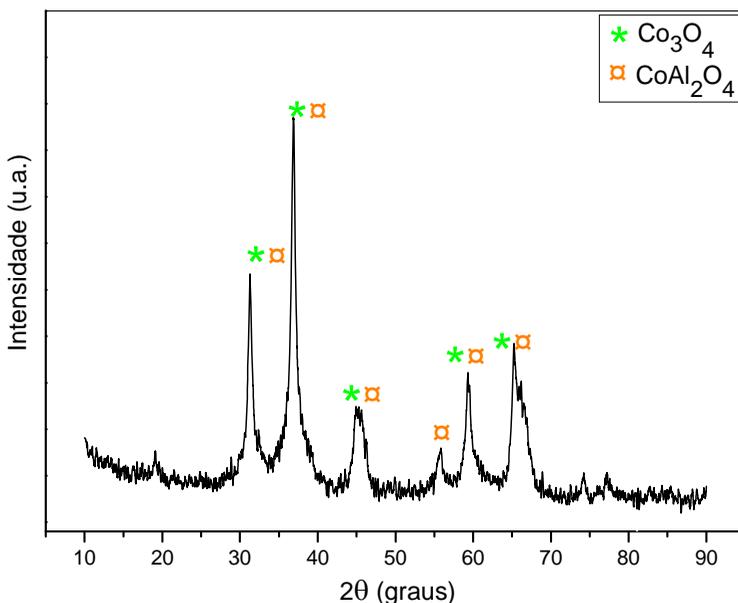


Figura 28: Difratograma de raios X do catalisador **10CoAl_{COM}-700/5 (M)**.

- **Redução em temperatura programada**

O perfil de RTP do catalisador **10CoAl_{COM}-700/5 (M)**, apresentado na **Figura 29**, mostra que o tratamento térmico usado foi capaz de decompor todo o nitrato proveniente do sal precursor ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pois não se observa a existência de picos em

temperaturas inferiores a 300 °C.⁷⁸ O catalisador apresentou três picos de consumo máximo de hidrogênio, correspondentes a diferentes fases redutíveis. O primeiro pico, com taxa máxima de redução em torno de 630 °C está a redução de espécies Co^{3+} . O segundo pico, em 730 °C é referente à redução de espécies relacionado com Co^{2+} . Ambas as espécies Co^{3+} e Co^{2+} estão estabilizadas por interação com a alumina, podendo se encontrar sob a forma de Co_3AlO_6 ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$) e $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$.¹⁵⁰ O terceiro pico, que se encontra em temperatura mais elevada (930 °C), pode ser atribuído a formação da fase espinélio de aluminato de cobalto (CoAl_2O_4). Essa espécie requer temperaturas superiores a 800 °C para iniciar o processo de redução, indicando que a redução da fase espinélio do metal Co é mais difícil de acontecer do que com o Ni. Além disso, nenhum pico de consumo de H_2 foi observado em temperaturas inferiores a 350 °C, indicando que não ocorreu a presença de cristalitos de Co_3O_4 .^{151,152}

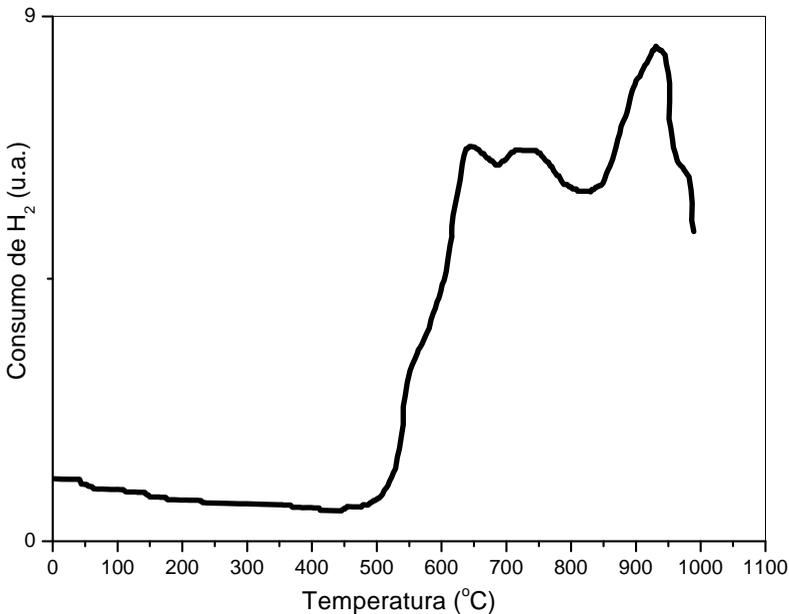


Figura 29: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 10CoAl_{COM}-700/5 (M).

A redução das fases CoO e CoAl_2O_4 ¹⁵¹ estão representadas nas **Equações 49** e **50**.



5.1.4 Catalisador Co/SiO₂

Conforme a nomenclatura adotada para este trabalho, a amostra preparada com 10 % do metal cobalto suportado em sílica comercial e calcinada em mufla, a 700 °C, por 5 horas, será denominada **10CoSi - 700/5 (M)**.

- **Adsorção-dessorção de nitrogênio**

Na **Tabela 8** estão apresentados os valores de área superficial e volume de poros do suporte SiO_2 e do catalisador **10CoSi - 700/5 (M)**. Foi observada uma grande diminuição da área superficial e volume de poros devido a adição do metal cobalto. Esse resultado sugere que houve o recobrimento de grande parte do suporte pelo metal, sendo este também depositado no interior dos poros.

Tabela 8: Área superficial específica (S_{BET}) e volume de poros (V_p) do suporte SiO_2 e do catalisador 10CoSi - 700/5 (M).

Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
SiO₂ - Comercial	461	0,770
10CoSi - 700/5 (M)	163	0,378

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio obtida para o catalisador **10CoSi - 700/5 (M)** está apresentada na **Figura 30**. A isoterma apresentou o perfil do tipo IV (classificação IUPAC - Figura 9) característicos de sólidos mesoporosos apresentando histereses do tipo H3 (ver Figura 10) indicando formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. Para essas isotermas a distribuição de diâmetro de poros apresentou-se bastante irregular, tornando-se a caracterização imprecisa.

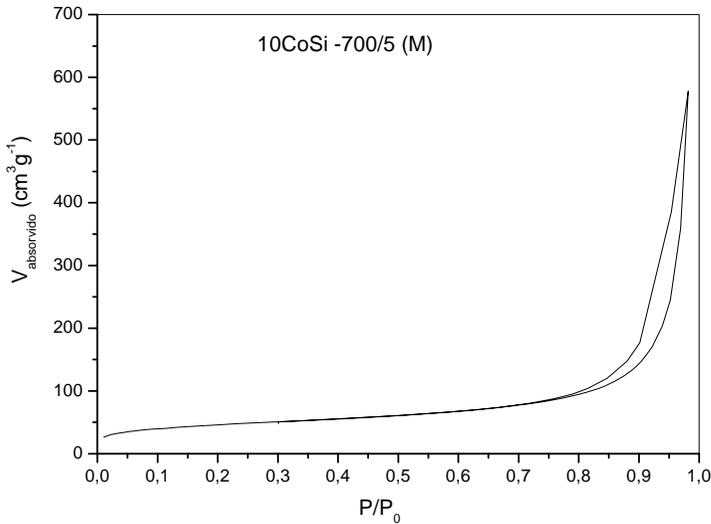


Figura 30: Isoterma de nitrogênio obtida para o material 10CoSi -700/5 (M).

- **Difração de raios X**

A presença do pico de difração alargado, localizado na região angular entre $12^\circ < 2\theta < 30^\circ$, no difratograma do catalisador **10CoAl_{COM} - 700/5 (M)**, **Figura 31**, identifica a fase da sílica amorfa. Através dessa análise foi possível confirmar a presença de Co_3O_4 no material, principalmente devido ao aparecimento do pico de maior intensidade em $2\theta = 36,8^\circ$. A fase CoO também pode ter sido formada porém as suas linhas de difração se sobrepõe as linhas da fase Co_3O_4 e somente uma análise de RTP poderia confirmar a presença dessa fase. Devido alguns problemas instrumentais essa análise não pode ser realizada até o presente momento.

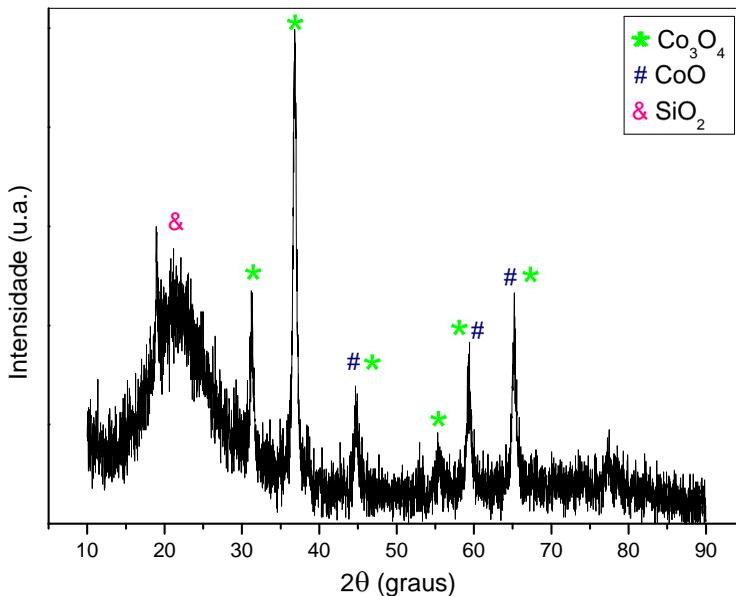


Figura 31: Difratoograma de raios X do catalisador 10CoSi -700/5 (M).

5.2 TESTES CATALÍTICOS

5.2.1 Perfil dos Cromatogramas Obtidos

Os produtos obtidos na reação de decomposição do etanol foram analisados por cromatografia gasosa e os perfis dos cromatogramas obtidos e tempo de retenção de cada composto estão mostrados a seguir.

- **Hidrogênio**

O cromatograma obtido pela separação dos compostos H_2 e CH_4 através da coluna Molecular Sieve 5A, utilizando o método descrito anteriormente na seção 4.3.1.1, é mostrado na **Figura 32**.

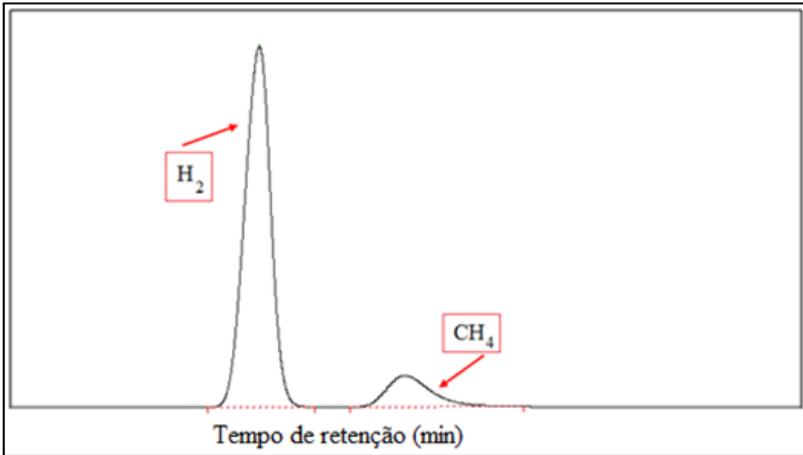


Figura 32: Perfil do cromatograma obtido para a análise do H₂ utilizando a coluna Molecular Sieve 5A.

O tempo de retenção de cada composto encontra-se na **Tabela 9**.

Tabela 9: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Molecular Sieve 5A.

Espécie	Tempo de retenção (min)
H ₂	6,9
CH ₄	9,6

- **Metano, Etileno, Etano e Etanol**

O cromatograma obtido pela separação dos compostos CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e C₂H₅OH através da coluna PoraPLOT Q, utilizando o método descrito anteriormente na seção 4.3.1.1, é mostrado na **Figura 33**.

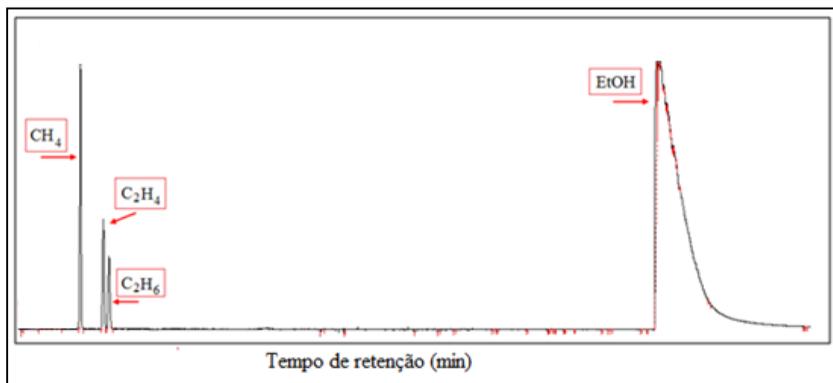


Figura 33: Perfil do cromatograma obtido para a análise do CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ utilizando a coluna PoraPLOT Q.

O tempo de retenção de cada composto encontra-se na **Tabela 10**.

Tabela 10: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna PoraPLOT Q.

Espécie	Tempo de retenção (min)
CH ₄	2,7
C ₂ H ₄	3,7
C ₂ H ₆	3,9
C ₂ H ₅ OH	28,2

- **Monóxido e Dióxido de Carbono**

O cromatograma obtido pela separação dos compostos N₂, CO, CH₄, CO₂ e H₂O através da coluna Carboxen 1000, utilizando o método já descrito anteriormente, é mostrado na **Figura 34**.

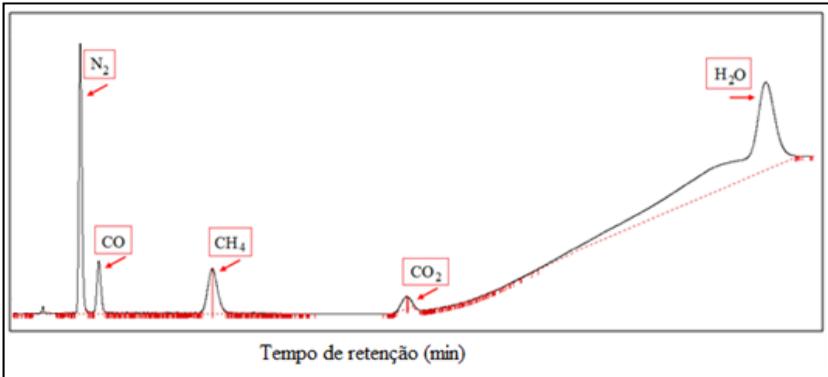


Figura 34: Perfil do cromatograma obtido para a análise do CO e CO₂ utilizando a coluna Carboxen 1000.

O tempo de retenção de cada composto encontra-se na **Tabela 11**.

Tabela 11: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Carboxen 1000.

Espécie	Tempo de retenção (min)
N ₂	2,9
CO	3,7
CH ₄	8,7
CO ₂	17,1
H ₂ O	32,7

5.2.2 Decomposição Térmica do Etanol

A fim de comparar os resultados obtidos na reação de decomposição do etanol na presença dos catalisadores preparados realizou-se, primeiramente, a decomposição térmica desse álcool, sem uso de catalisador em diferentes temperaturas (entre 200 e 700 °C) e nas mesmas condições reacionais aplicada para os testes catalíticos, utilizando uma mistura de EtOH:N₂ = 1:1 (v/v). Para isso, o reator de quartzo vazio foi disposto no forno vertical, com um fluxo de etanol de 0,04 mL.min⁻¹ (líquido), 16,7 mL.min⁻¹ (gás), e um fluxo do gás diluente, nitrogênio, de 16,7 mL.min⁻¹. A **Figura 35** representa a distribuição dos produtos gasosos em função da temperatura de pirólise.

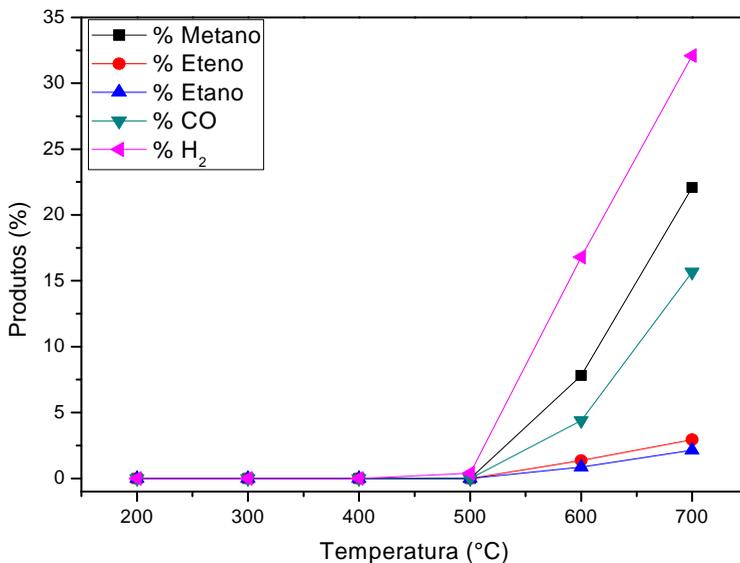
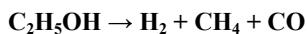


Figura 35: Gráfico dos produtos gasosos formados durante a decomposição térmica do etanol.

Como pode ser visto na figura acima, até a temperatura de 400 °C não houve a formação de nenhum produto da reação de decomposição térmica do etanol. Na temperatura de 500 °C o H₂ começa a ser formado, mas sua quantidade é muito pequena, menos de 1 %. A 600 °C temos uma conversão de 58 % de etanol e a quantidade de H₂ formado sobe para 17%. Nessa temperatura formaram-se também 8 % de metano, 4 % de CO e em torno de 1 % de etileno e etano. Quando a reação é realizada a 700 °C temos uma conversão total do etanol (100 %), formando 32 % de H₂, 22 % de CH₄, 15 % de CO, 3 % de etileno e 2 % de etano. A presença de água também foi verificada, porém não foi possível quantificar.

De acordo com os produtos observados e a relação entre os mesmos, pode-se concluir que além da reação de decomposição do etanol (**Equação 51**) temos, em pequena quantidade, a presença de reações paralelas, tais como a desidratação do etanol (**Equação 8**) formando o etileno e a conversão do etileno em etano devido sua hidrogenação (**Equação 52**):



(**Equação 51**)



Os resultados mostraram que é possível produzir hidrogênio satisfatoriamente usando o tratamento térmico do etanol, a 700 °C. Entretanto, a temperatura necessária para iniciar tal reação é elevada, o que pode significar uma barreira econômica dentro do processo. Além disso, a grande quantidade de produtos indesejáveis, como o CH₄ e CO, também torna esse processo economicamente inviável para a produção de hidrogênio. Assim, procuram-se catalisadores que sejam ativos, seletivos e estáveis para a maior produção de H₂ e carbono nanoestruturado, utilizando a reação de decomposição do etanol.

5.2.3 Decomposição Catalítica do Etanol – Catalisadores Ni/Al₂O₃

As propriedades catalíticas dos materiais obtidos foram investigadas frente à reação de decomposição do etanol, que foi conduzida às temperaturas de 500 e 700 °C. Para o catalisador **30NiAl_{COM}-300/5 (FV)** também foi estudada a reação a 300 °C. Nessa temperatura, verificou-se uma conversão incompleta do etanol e a baixa produção de H₂ mesmo na presença do catalisador com maior teor metálico (30 %). Devido a isso, reações a 300 °C não foram realizadas para os outros catalisadores.

Para todos os ensaios catalíticos mantiveram-se constantes os valores de temperatura de vaporização do etanol (100 °C), pressão (1 atm), composição molar de alimentação N₂:EtOH (1:1) e tempo de ensaio (240 minutos). Os catalisadores (0,100 g) foram previamente reduzidos a 700 °C durante 30 minutos utilizando uma mistura de 15 % H₂/N₂. Alguns materiais também foram reduzidos a 500 e 900 °C a fim de verificar a influência da temperatura de redução na atividade catalítica. Um teste de longa duração de 75 horas foi realizado para avaliar a desativação do catalisador.

As etapas reacionais durante o processo de decomposição catalítica do etanol compreendem uma série de reações simultâneas. Tais reações são promovidas ou parcialmente favorecidas de acordo com a natureza do catalisador, do tipo de interação entre os reagentes e o material sólido e as diferentes condições operacionais.¹⁵³ A composição dos produtos gasosos foi acompanhada durante todo o tempo de reação, resultando em curvas que apresentam a formação dos produtos (% em

volume) versus o tempo de reação (minutos). A água formada foi detectada, porém não quantificada e nem apresentada nos resultados.

A **Tabela 12** apresenta os parâmetros termodinâmicos das principais reações envolvidas na decomposição do etanol. Embora a análise termodinâmica auxilie no estabelecimento de faixas experimentais a serem estudadas, não se pode garantir que um sistema catalítico atinja esta condição, principalmente devido às restrições cinéticas que podem ser elevadas.

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos das principais reações envolvidas na decomposição do etanol nas temperaturas 500 e 700 °C.93

EQUAÇÃO	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)		ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	
	500 °C	700 °C	500 °C	700 °C
$C_2H_5OH \rightarrow CO + H_2 + CH_4$	53,65	52,71	- 134,00	-182,44
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	46,05	44,68	- 52,88	- 78,31
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	86,45	89,17	5,11	- 16,28
$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2$	- 41,26	- 38,57	- 100,92	- 116,70
$2CO \rightarrow C + CO_2$	- 172,42	-170,70	- 35,27	0,01
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	135,31	135,77	24,91	- 3,71
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	221,76	224,94	30,02	- 19,99
$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$	- 37,11	- 34,93	- 10,36	- 3,70

Todos os catalisadores de Ni/Al₂O₃ testados, independente do teor metálico e temperatura de calcinação empregada, alcançaram 100 % de conversão do etanol nas temperaturas reacionais de 500 e 700 °C. O catalisador **30NiAl_{COM} -300/5 (FV)**, quando conduzido a temperatura de 300 °C, apresentou uma conversão inicial de 100 % mas mostrou uma perda de atividade gradativa ao longo da reação.

5.2.3.1 Efeito do teor metálico

- **10 % de níquel**

A **Figura 36** mostra temporalmente a porcentagem em volume dos produtos formados durante a reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador **10NiAl_{COM} -700/5 (FV)**. Na **Figura 36-a** são apresentados os resultados da reação realizada a 500 °C e na **Figura 36-b** os resultados da reação realizada a 700 °C.

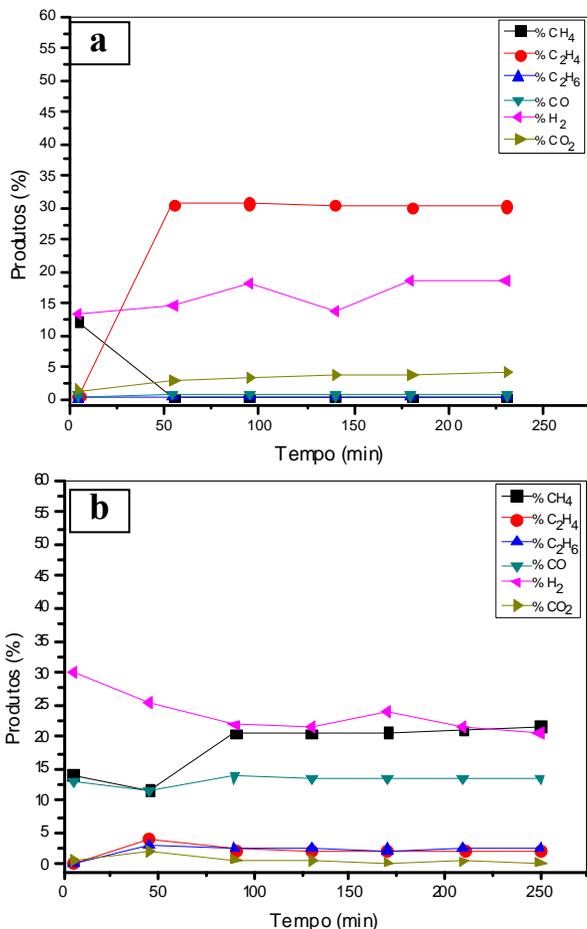


Figura 36: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10NiAl_{COM}-700/5 (FV). (a) reação realizada a 500 °C; (b) reação realizada a 700 °C.

A reação a 500 °C favoreceu a produção de etileno, que atingiu aproximadamente 30 % já na primeira hora reacional, indicando principalmente a presença da reação de desidratação (Equação 8) podendo ser provocada pelos sítios ácidos da alumina.⁴⁸ De acordo com os resultados de RTP e DRX, já apresentados anteriormente, tem-se a formação da fase NiAl₂O₄ neste catalisador, indicando a forte interação entre o metal e o suporte e levando a uma baixa redução do níquel.

Dessa forma, a fase ativa (metal) encontra-se menos acessível e o suporte torna-se então o principal responsável pela ação catalítica nesta temperatura.¹⁵⁴ As propriedades de desidratação da alumina já é muito conhecida e foram comprovadas por inúmeros pesquisadores como Rosynek *et al.*¹⁵⁵ e Fatsikostas *et al.*⁶⁰

A reação de decomposição do etanol, Equação 3, é bastante evidenciada nos primeiros 5 minutos da reação, onde houve a formação de 12 % de CH₄ e 13,5 % de H₂ sendo, em seguida, substituída pela reação de reforma a vapor do etanol, Equação 2, promovida pela presença de água no meio reacional, gerada pela Equação 8. Além disso, o etanol pode ainda ser decomposto em hidrogênio, carbono e água, como mostra a **Equação 53**.



Quando a reação foi realizada a 700 °C pode-se observar que a reação de desidratação do etanol foi desfavorecida devido à diminuição da produção de etileno. A essa temperatura reacional tivemos uma maior seletividade de H₂, a qual começou com 30 % e foi caindo gradativamente para 20 %, ao longo do tempo de reação. Essa perda de seletividade pode estar relacionada com diminuição e mudanças dos sítios ativos, modificando o mecanismo reacional, e com o envolvimento de reações paralelas, como a incompleta decomposição do etanol, formando acetaldeído (Equação 11), que pode, então, ser decomposto em CH₄ e CO. A produção de acetaldeído não foi avaliado nesse trabalho.



- **20 % de níquel**

Foi avaliada a influência do aumento da carga metálica do catalisador sobre a reação de decomposição do etanol. Os resultados dos ensaios catalíticos para o catalisador **20NiAl_{COM}-700/5 (FV)** estão mostrados na **Figura 37**, sendo a **Figura 37-a** a reação realizada a 500 °C e a **Figura 37-b** a reação realizada a 700 °C.

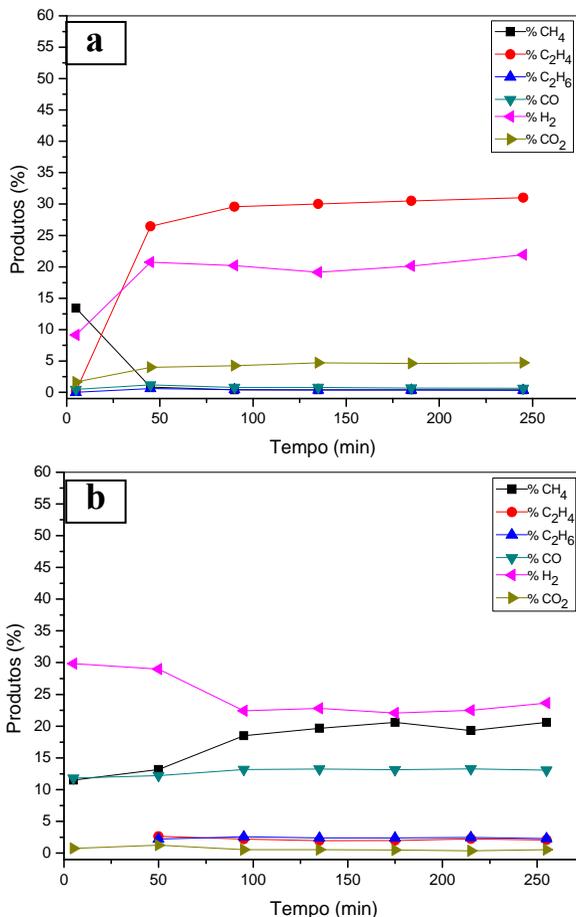


Figura 37: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 20NiAl_{COM}-700/5 (FV). (a) reação realizada a 500 °C; (b) reação realizada a 700 °C.

As análises dos produtos reacionais formados mostraram que o aumento da quantidade de níquel (de 10 para 20 %) não modificou as reações envolvidas na transformação do etanol, mostrando o mesmo comportamento em cada temperatura reacional. Como evidenciado pelas análises de RTP, os catalisadores 10NiAl_{COM}-700/5 (FV) e 20NiAl_{COM}-700/5 (FV) possuem em sua estrutura as fases de aluminato de níquel. Esta fase proporciona, à temperaturas inferiores (500 °C), a desidratação e reforma a vapor do etanol e, com o aumento da temperatura (700 °C), a decomposição do etanol é favorecida.

- 30 % de níquel

Um novo aumento da carga de níquel do catalisador foi realizado e os resultados dos ensaios catalíticos para o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)** estão mostrados na **Figura 38**. Na **Figura 38-a** são apresentados os dados da reação realizada a 500 °C e na **Figura 38-b** os resultados da reação realizada a 700 °C. Conforme esperado, devido o aumento dos sítios ativos, para ambas as temperaturas reacionais, o catalisador contendo 30 % de níquel apresentou-se muito mais ativo para formação de H₂ que os catalisadores com 10 e 20 % de metal.

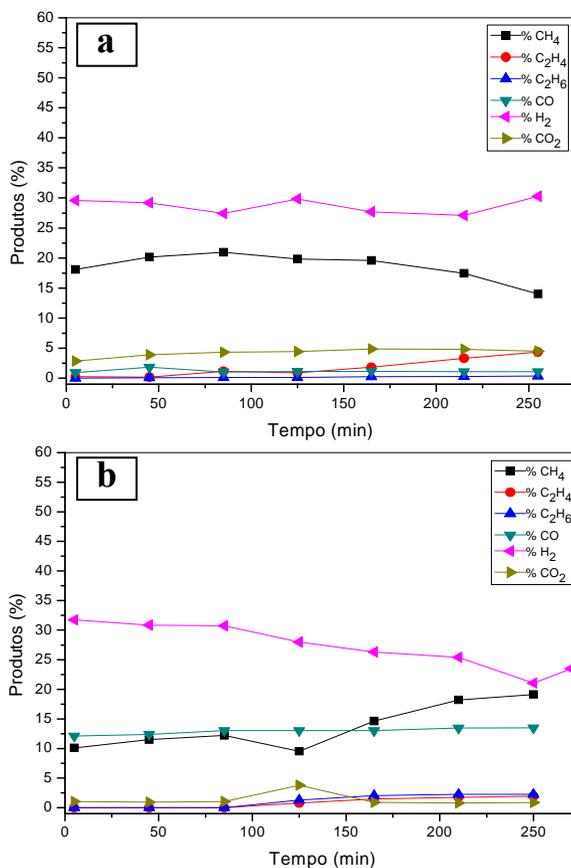


Figura 38: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl_{COM}-700/5 (FV). (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.

Na reação conduzida a 500 °C, a baixa produção de etileno utilizando os catalisadores **30NiAl_{COM}** comparado com os catalisadores com 10 e 20 % de níquel, pode ser justificada pela presença de uma maior quantidade de Ni⁰ na superfície do suporte (após a etapa de redução), sendo este responsável pela ativação do etanol e a quebra da ligação para produzir principalmente hidrogênio e carbono. A alta produção de H₂ para essa temperatura reacional em relação ao CO pode estar relacionada com a desidrogenação do álcool em acetaldeído (Equação 11) ou a decomposição do etanol conforme a Equação 53. A presença de metano é justificada devido à reação de metanação (**Equação 54**) ser mais favorável termodinamicamente em temperaturas mais baixas (500 °C).



Outra hipótese para uma distribuição dos produtos reacionais $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}_2 > \text{CO}$ é que juntamente com a reação de decomposição e as reações acima citadas podem estar presentes as reações paralelas de deslocamento (**Equação 55**) e de Boudouard (Equação 15). Isso explica o baixo nível de CO no efluente reacional e a presença de CO₂.



Para a reação realizada a 700 °C observou-se um aumento da produção de CO, indicando que a reação de decomposição do etanol (Equação 3) é favorecida. A distribuição dos produtos reacionais, para essa temperatura, foram similares aos produtos formados com os catalisadores com 10 e 20 % de metal. Isso pode ser um indicativo que, a 700 °C, a temperatura é a principal responsável pela distribuição dos produtos sendo o teor metálico pouco relevante

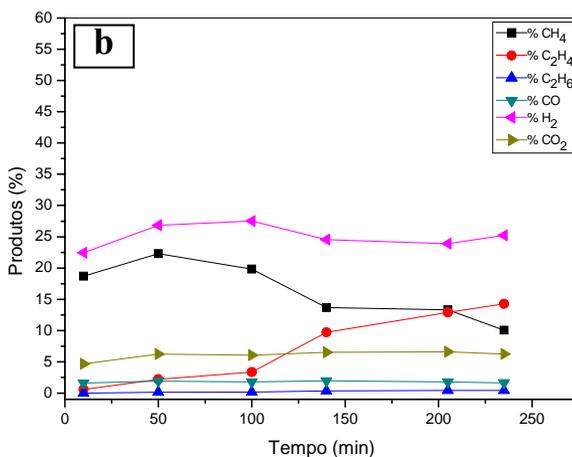
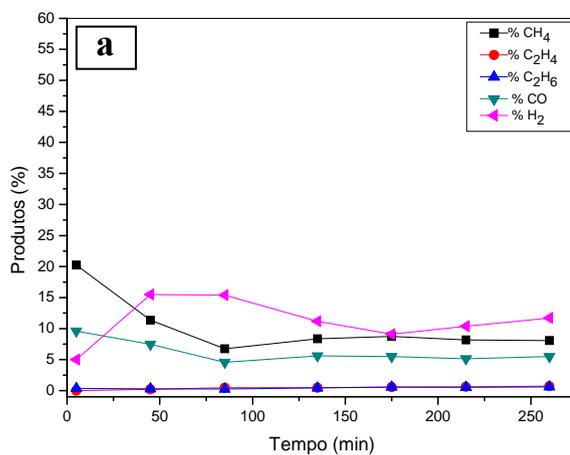
5.2.3.2 Efeito da temperatura de calcinação

- **Catalisadores calcinados a 300 °C**

Os resultados dos ensaios catalíticos para o catalisador **30NiAl_{COM} -300/5 (FV)**, estão mostrados na **Figura 39**, onde:

(a) reação realizada a 300 °C, (b) reação realizada a 500 °C e (c) reação realizada a 700 °C.

Para a reação realizada a 300 °C (**Figura 39-a**), o catalisador **30NiAl_{COM}-300/5 (FV)** apresentou uma conversão inicial de 100 %, diminuindo para 80 % após 45 minutos de reação. Após 135 minutos, a conversão de etanol caiu para aproximadamente 65 %, permanecendo nesse patamar no período subsequente da reação. Vale ressaltar que, para todos os catalisadores de Ni/Al₂O₃, nas temperaturas de reação de 500 e 700 °C, a conversão do etanol foi total (100 %) durante todo o período observado (240 minutos).



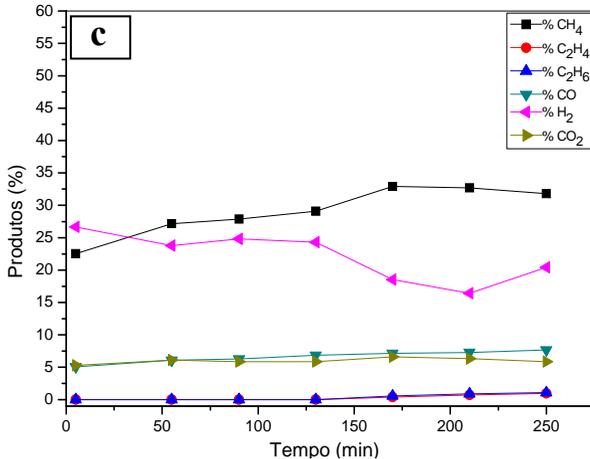


Figura 39: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl_{COM}-300/5 (FV). (a) reação realizada a 300 °C, (b) reação realizada a 500 °C e (c) reação realizada a 700 °C.

De acordo com a distribuição dos produtos reacionais observados quando a reação foi conduzida a 300 °C, pode-se afirmar que a reação de decomposição do etanol (Equação 3) foi promovida, produzindo principalmente H₂, CH₄ e CO. A produção máxima de hidrogênio ficou em aproximadamente 15 %, decaindo gradativamente até 10 %. A reação de reforma a vapor do etanol não ocorreu a essa temperatura devido à ausência do produto CO₂.

A ordem dos produtos formados na reação a 500 °C, **Figura 39-b**, foi H₂ > CH₄ > CO₂ > CO, além de um aumento progressivo da produção de etileno a partir de 100 minutos de reação de 5 para 15 %. Isto sugere que, juntamente com a reação de decomposição, o catalisador também promoveu reações paralelas como a reação de deslocamento (Equação 55) e a reação de Boudouard (Equação 15), em virtude do baixo nível de CO no efluente reacional e da presença de CO₂.

No decorrer do tempo, um aumento da produção de etileno é observado. Isso pode estar ocorrendo devido à obstrução dos sítios metálicos pela deposição de coque, favorecendo a reação sobre os sítios ácidos, ainda remanescentes, da alumina. Fica então confirmado que, a presença de níquel metálico na superfície do suporte, após a etapa de redução, é responsável pela ativação do etanol com a quebra de ligações (O-H, C-C e C-H) produzindo principalmente hidrogênio e carbono. O

decréscimo na produção de etileno nos catalisadores com 30 % de níquel, comparado com os catalisadores com 10 e 20 % de metal, é um indicativo de que o alto teor metálico acarretou um maior recobrimento da superfície da alumina. Isto propiciou uma maior disponibilidade de sítios ativos desfavorecendo a reação de desidratação do etanol nos sítios ácidos da alumina.

Uma modificação da seletividade de CH_4 e H_2 pode ser observada ao longo do ensaio catalítico quando a reação é realizada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 39-c**). A produção de metano aumenta e, ao mesmo tempo, a produção de hidrogênio diminui. Este resultado pode ser atribuído à formação de carbono amorfo que interage com o hidrogênio para a produção de metano (Equação 21).

Além disso, como a reação de metanação (Equação 54) é termodinamicamente desfavorável com o aumento da temperatura,⁹³ o aumento da produção do metano com nas reações conduzidas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser explicado pela decomposição térmica parcial do etanol, onde o etanol é decomposto ainda antes de entrar em contato com o catalisador. De fato, nesta reação, a produção de CH_4 aumenta juntamente com o aumento da temperatura.

- **Catalisadores calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$**

Os resultados dos ensaios catalíticos para o catalisador **30NiAl_{COM}-500/5 (FV)** estão mostrados na **Figura 40**: (a) reação realizada a $500\text{ }^\circ\text{C}$, (b) reação realizada a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Comparando os resultados obtidos para o catalisador calcinado em mufla com os resultados do catalisador calcinado em forno vertical, podemos observar para este último (**Figura 40-a**), a $500\text{ }^\circ\text{C}$, um aumento na formação de metano, chegando a 25 %, e uma diminuição do etileno. Conforme apresentado anteriormente nos resultados de deconvolução de RTP, o catalisador calcinado em FV apresentou uma maior quantidade de NiO em sua estrutura, 55,7 %, o qual é mais facilmente redutível. O catalisador calcinado em mufla, além de apresentar somente 31,3 % da fase NiO, apresentou uma enorme quantidade (63,7 %) de aluminato de níquel não estequiométrico ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$), necessitando temperaturas de redução superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para completa redução.

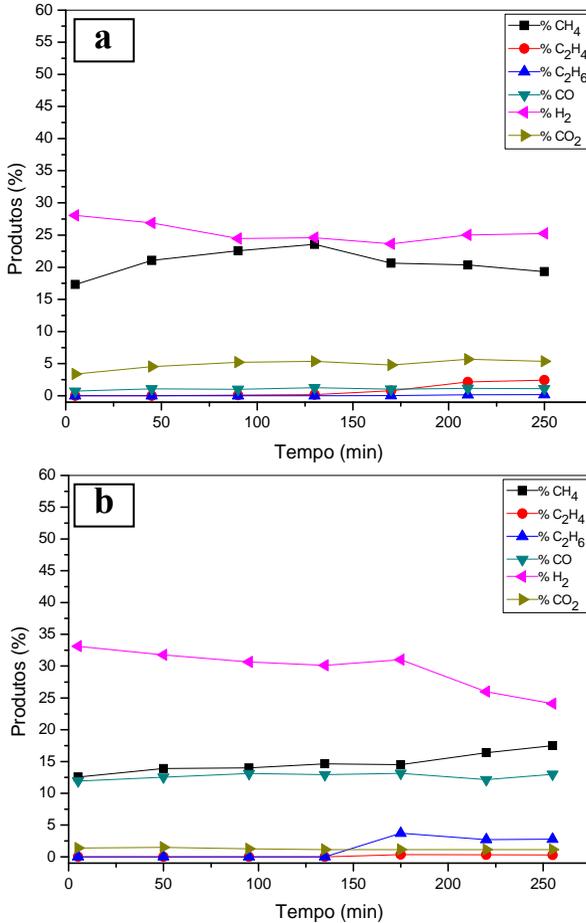


Figura 40: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAlCOM -500/5 (FV). (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.

Os resultados da reação a 700 °C para o catalisador **30NiAlCOM -500/5 (FV)**, **Figura 40-b**, quando comparados com o mesmo catalisador, porém calcinado em mufla, mostram um maior rendimento na formação de H₂. Este fato ratifica a maior quantidade de sítios ativos na superfície do suporte, o que está de acordo com os resultados de RTP e de área superficial. Para este catalisador, após 3 horas do teste catalítico, temos uma queda na produção de hidrogênio e um leve

aumento do CH_4 , podendo esse resultado ser atribuído ao favorecimento da reação de formação do metano (Equação 21).

- **Catalisadores calcinados a 700 °C**

Os resultados para os catalisadores **30NiAl_{COM} -700/5 (FV)** já foram apresentados anteriormente, na seção 5.2.3.1, Figura 38.

5.2.3.3 Efeito do forno de calcinação

A permuta do método de calcinação do catalisador de forno vertical para mufla, não promoveu uma mudança considerável no andamento da reação, conforme pode ser observado no resultado do ensaio catalítico para o catalisador **10NiAl_{COM} -700/5 (M)** (Figura 41). A reação foi realizada a 700 °C e pode ser comparada com a Figura 36-b, onde se utilizou o mesmo catalisador, calcinado em forno vertical.

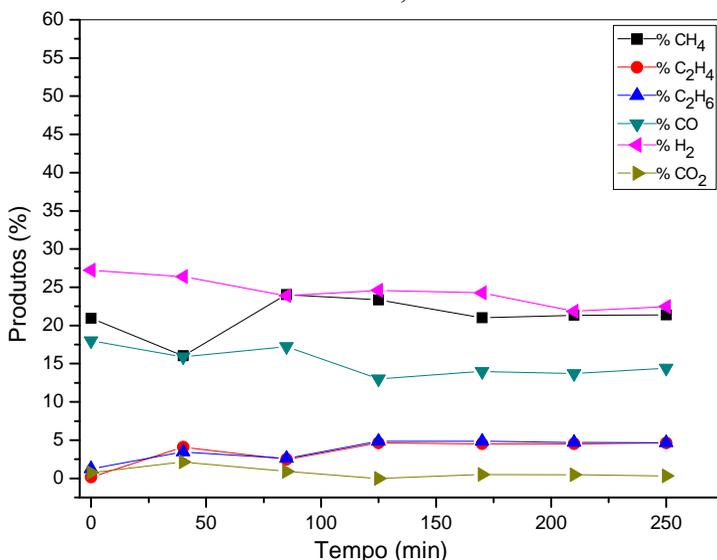


Figura 41: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador **10NiAl_{COM} -700/5 (M)**.

Na reação com o catalisador calcinado em forno do tipo mufla, as produções médias de H_2 , CO , C_2H_4 e C_2H_6 foram de 25, 15, 5 e 5 %, respectivamente. A pequena produção de etano acompanhando a reação

de desidratação do etanol também foi observada. Estes processos ocorrem simultaneamente, sendo o etano formado pela hidrogenação do etileno, conforme apresentado na Equação 52.

O catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-500/5$ também foi calcinado em forno mufla e os resultados estão mostrados na **Figura 42**: (a) reação realizada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) reação realizada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podemos comparar essas análises com os resultados obtidos para o catalisador calcinado em forno vertical que foram apresentados na Figura 40.

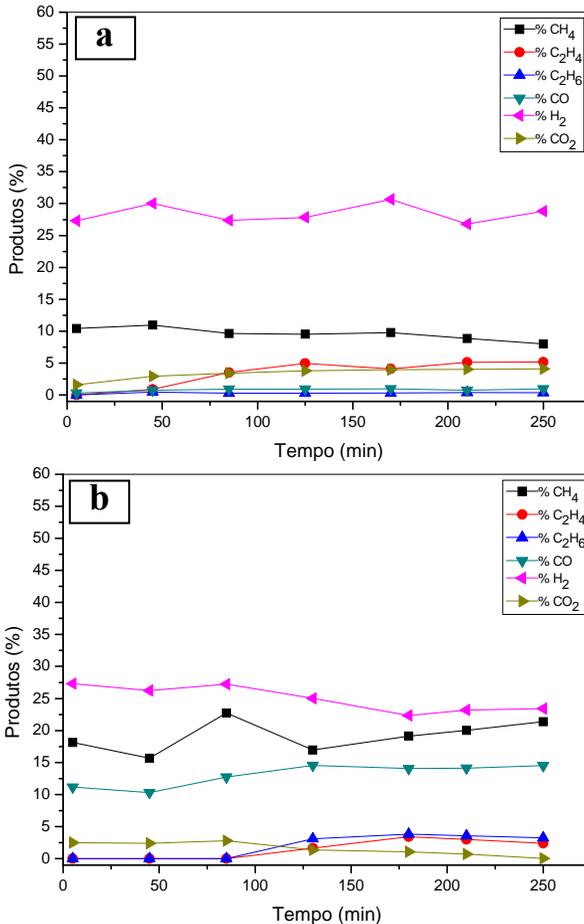


Figura 42: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-500/5$ (M). (a) reação realizada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) reação realizada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A 500 °C, os principais compostos detectados no efluente da reação foram H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆. Esta distribuição de produtos indica a decomposição do etanol conforme a Equação 53 ou que a reação de decomposição não é completa, podendo estar formando acetaldeído, como mostrado na Equação 11. Além disso, esta reação é acompanhada de reações menos favorecidas, tais como a desidratação do etanol e a desidrogenação do etileno, fato presumido devido à presença, em menor quantidade, dos produtos provenientes de tais reações. Contudo, a ocorrência das reações de deslocamento (Equação 55) e de Boudouard (Equação 15) não podem ser descartadas, devido à baixa concentração de CO no efluente reacional e da presença do CO₂.

Com o aumento da temperatura reacional para 700 °C, mostrado na **Figura 42-b**, foi observado um aumento na formação de metano e monóxido de carbono indicando um favorecimento da decomposição do acetaldeído em CH₄ e CO (Equação 13), completando a gama de produtos da reação de decomposição. Além disso, após 1 hora de reação, verificou-se um pequeno aumento na produção de eteno. De modo análogo aos casos já reportados anteriormente, isso pode ser atribuído à deposição de coque sobre os sítios metálicos, favorecendo a reação sobre os sítios ácidos, ainda remanescentes, da alumina. Devido a isso, um indicativo de que a desativação do catalisador está ocorrendo é a formação de etileno que é um precursor de coque.

5.2.3.4 Efeito da temperatura de redução

Foi avaliado o efeito da temperatura de redução do catalisador **30NiAl_{COM}** pois, conforme a caracterização de RTP e DRX, o material calcinado a 500 °C apresentou uma quantidade significativa de níquel redutível a menores temperaturas. Já, o catalisador calcinado a 700 °C apresentou em sua estrutura uma maior quantidade da fase aluminato de níquel, que são mais dificilmente reduzidos a níquel metálico, necessitando assim de uma temperatura de redução mais elevada.

- **Redução a 500 °C**

Os resultados da reação de decomposição do etanol para o catalisador **30NiAl_{COM} -500/5 (FV)** reduzido a 500 °C/30min, estão apresentados na **Figura 43**. A reação foi realizada a 500 °C. Os resultados para o mesmo catalisador, porém reduzido a 700 °C /30min, foram apresentados anteriormente e podem ser vistos na Figura 40.

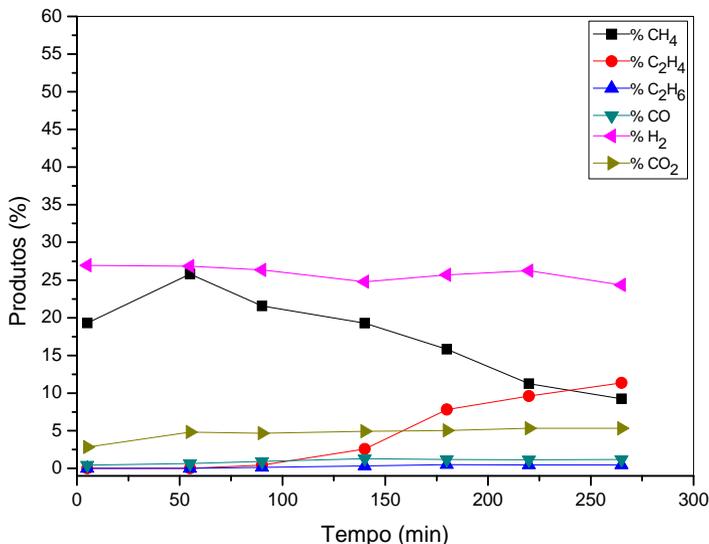


Figura 43: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl_{COM}-500/5 (FV). A redução do catalisador e a reação foram conduzidos a 500 °C.

A redução do catalisador à temperatura mais baixa (500 °C) resultou em uma diminuição da quantidade de níquel metálico disponível, levando a uma mais rápida desativação dos sítios ativos e favorecendo a produção de etileno sobre os sítios ácidos do suporte (alumina). Outra possibilidade de desativação do catalisador se refere à permanência de moléculas de acetaldeído adsorvidas sobre as partículas de níquel metálico deixando esses sítios inativos para outras reações.

- **Redução a 900 °C**

Os resultados da reação de decomposição do etanol para o catalisador 30NiAl_{COM}-700/5 (FV), reduzido a 900 °C/30min, estão apresentados na **Figura 44**. A reação foi realizada a 500 °C. Os resultados para o mesmo catalisador, porém reduzido a 700 °C /30min, foram apresentados anteriormente e podem ser vistos na Figura 38.

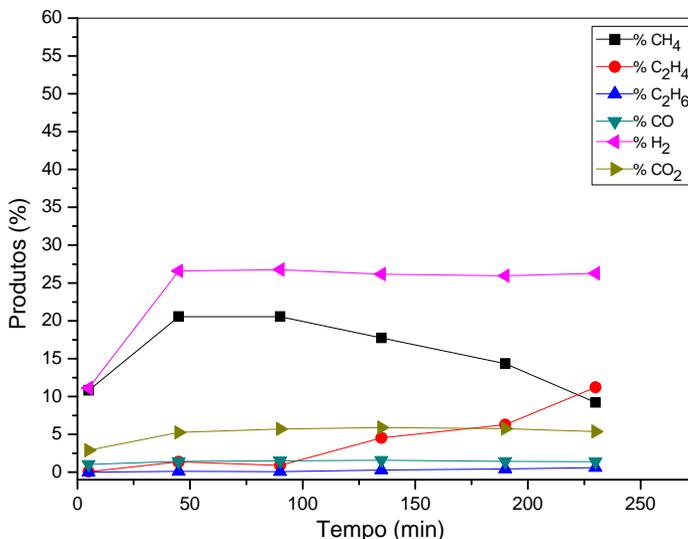


Figura 44: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl_{COM}-700/5 (FV). Redução a 900 °C e reação realizada a 500 °C.

A redução do catalisador à temperatura mais elevada (900 °C) não contribuiu para uma melhor formação das fases ativas. Isso pode ser verificado pois após 100 minutos de reação já observa-se a formação do etileno indicando a rápida desativação do catalisador. Esse fenômeno não foi observado quando o catalisador foi reduzido a 700 °C. Isso pode ter ocorrido, pois o aumento da temperatura de redução pode ter conduzido uma maior sinterização do catalisador.

5.2.3.5 Efeito do tempo de calcinação

Os resultados dos ensaios catalíticos de decomposição do etanol para o catalisador 30NiAl_{COM}, calcinado a 500 °C durante 5 horas, foram apresentados anteriormente e pode ser visto na Figura 40. Com a finalidade de avaliar o tempo de calcinação empregado, os resultados dos testes catalíticos para o catalisador calcinado a 500 °C durante 10 horas (30NiAl_{COM}-500/10 (FV)) estão mostrados na **Figura 45:** (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.

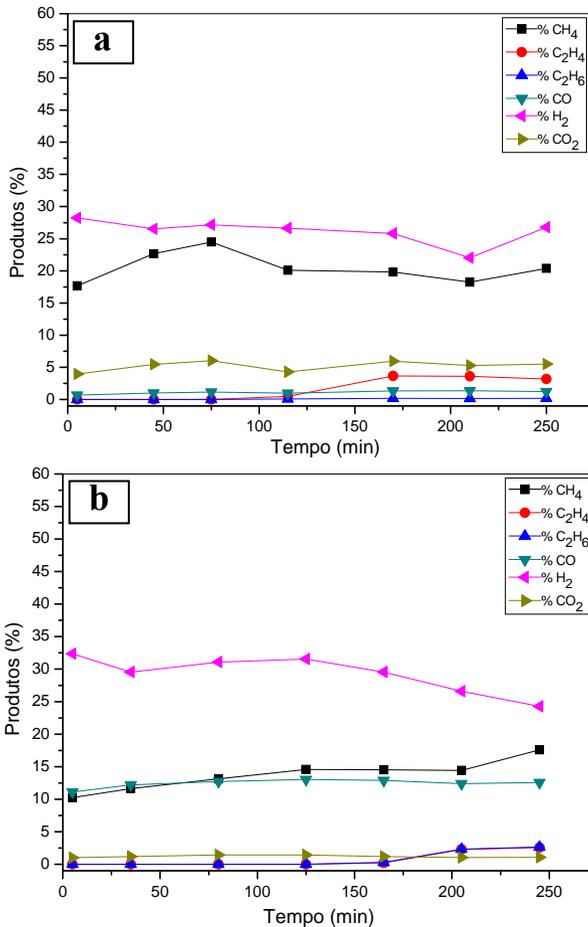


Figura 45: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 30NiAl_{COM}-500/10 (FV). (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.

Os resultados mostram que o aumento no tempo de calcinação de 5 para 10 horas ao qual o catalisador foi submetido, não levou a uma modificação na distribuição dos produtos reacionais obtidos após o teste catalítico nas respectivas temperaturas. Conforme observado nos resultados de S_{BET} , RPT e DRX, o tempo de calcinação não afetou na formação das fases metálicas dos catalisadores, justificando os resultados obtidos nas reações.

5.2.3.6 Ensaio de estabilidade – Reação de longa duração

O ensaio de longa duração foi realizado usando o catalisador **30NiAl_{COM}-500/5 (M)** e visou avaliar a estabilidade catalítica. A reação foi conduzida usando um fluxo de etanol de $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com o fluxo apropriado de gás de arraste ($\text{N}_2 = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a fim de obter uma razão de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{N}_2 = 1$. O aumento da vazão de etanol, em relação as outras reações, se fez necessário devido ao limite da bomba peristáltica em bombear o etanol durante um período mais longo, porém a composição molar de alimentação foi mantida (1:1). Durante 52 horas de reação o etanol apresentou uma conversão de 100 %. Após isso sua conversão foi diminuindo lentamente, permanecendo em 98-99 % até 75 horas de reação.

A **Figura 46** mostra que a produção de H_2 foi alta durante as primeiras 5 horas de reação e em seguida decresce acentuadamente, de 35 % para 25 %. Ao mesmo tempo a produção de CH_4 diminuiu, isto mostra que a reação de decomposição do etanol (Equação 3) foi desfavorecida após 5 horas de reação.

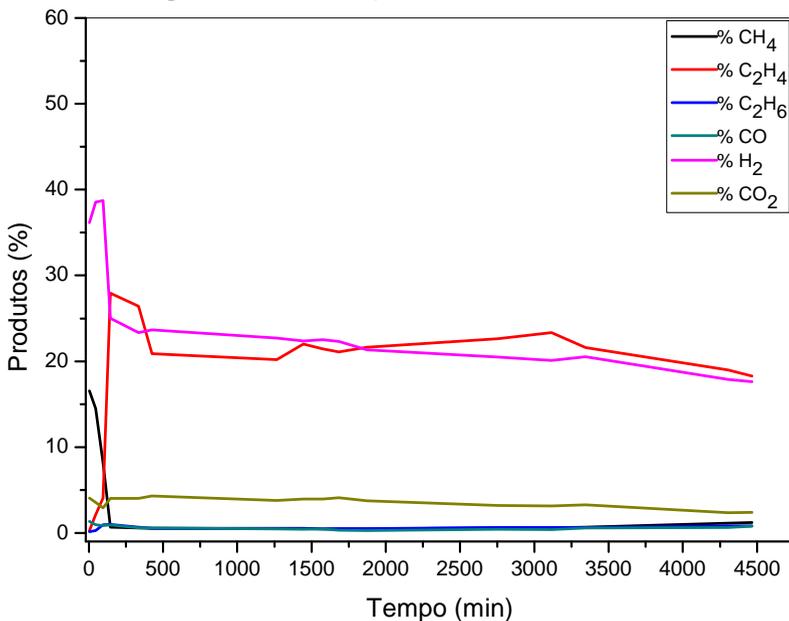
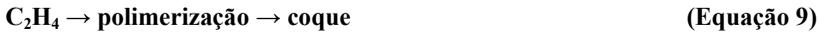


Figura 46: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador **30NiAl_{COM}-500/5 (M)**. A reação foi realizada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4500 minutos.

A produção de monóxido de carbono é sempre baixa, mesmo no início da reação, indicando que o CO formado, reage para formar metano e carbono de acordo com as Equações 15,16 e 54. O etileno também é um precursor de coque conforme mostrado na Equação 9.



A desativação dos sítios metálicos do catalisador pode ser explicada por uma mudança na acessibilidade das partículas de níquel. No início da reação, as partículas de níquel metálico estão disponíveis para a ativação de etanol e este é decomposto em metano, hidrogênio e monóxido de carbono. Todavia, quando a quantidade de carbono sólido produzido torna-se elevada, as partículas de níquel são cobertas ou encapsuladas em diferentes formas de carbono (amorfo, nanotubos ou nanofibras). A reação de desidratação passa a prevalecer devido a isto, como já foi discutido anteriormente, pela presença dos sítios ácidos do suporte.

5.2.4 Decomposição Catalítica do Etanol – Catalisador Ni/MgO

É um fato bem conhecido da literatura que as propriedades básicas e ácidas dos óxidos utilizados como suportes catalíticos, ou como componentes de catalisadores, são parâmetros importantes e que afetam diretamente na formação dos produtos reacionais, principalmente o etileno, o qual é considerado um intermediário dentro do processo de decomposição do etanol.

Com a finalidade de avaliar a participação do suporte, foi feita a permuta do suporte de alumina por óxido de magnésio, gerando resultados diferentes. Apesar de apresentar uma área superficial específica ($S_{\text{BET}} = 52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) menor que os catalisadores suportados em alumina, o catalisador **10NiMg - 700/5 (M)** alcançou valores significativos de conversão do etanol, apresentando 100 % de conversão no início do teste. Nas primeiras 2 horas de reação, o catalisador ainda

manteve-se bastante ativo, convertendo entre 75-85 % do etanol, e após 165 minutos, a conversão caiu para, em média, 45 %.

Os resultados observados para os ensaios catalíticos do catalisador **10NiMg - 700/5 (M)** estão mostrados na **Figura 47**. A reação foi realizada a 500 °C.

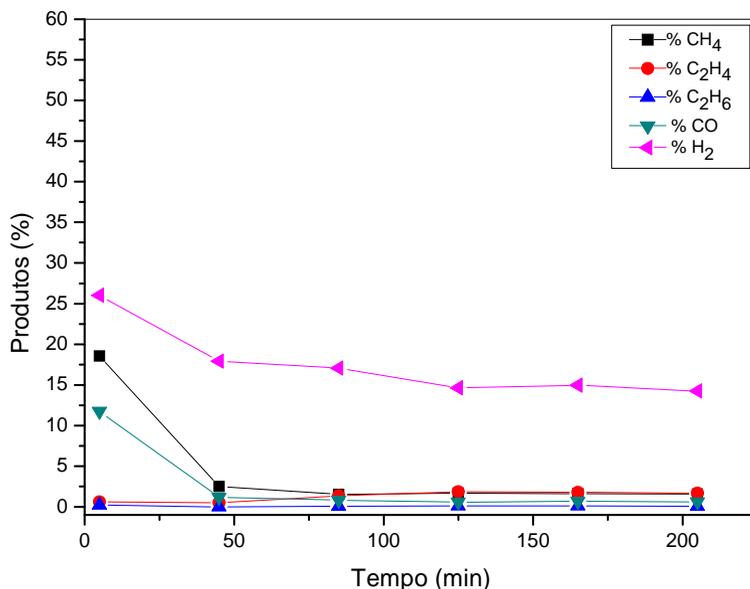


Figura 47: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10NiMg -700/5 (M).

O comportamento do catalisador na temperatura reacional de 500 °C sugere a reação de decomposição do etanol, inicialmente com uma produção de 27 % de H₂, 18 % de CH₄ e 12 % de CO. Após 50 minutos de reação, os valores de CH₄ e CO caem para praticamente zero, porém ainda temos valores relativamente elevados de H₂ (em torno de 15 %). Embora não tenha sido quantificado, pode estar ocorrendo a formação de acetaldeído a partir da reação de desidrogenação do etanol (Equação 11) a qual seria esperada devido às características básicas do suporte (MgO). A formação de etileno e etano permaneceu abaixo de 5 % durante todo o ensaio catalítico.

Conforme já comentado anteriormente, sítios de natureza básica promovem a desidrogenação do etanol em acetaldeído, enquanto o etileno seria produzido principalmente devido à ação dos sítios ácidos do suporte.⁹¹

5.2.5 Decomposição Catalítica do Etanol – Catalisador Co/Al₂O₃

Com a finalidade de verificar o efeito do tipo de metal presente no catalisador, foi realizado um ensaio catalítico com o catalisador **10CoAl_{COM} - 700/5 (M)**, cujo resultado está apresentado na **Figura 48**. A reação foi realizada a 500 °C. A conversão do etanol para o catalisador Co/Al₂O₃ atingiu o máximo (100 %) permanecendo estável até o final do teste catalítico.

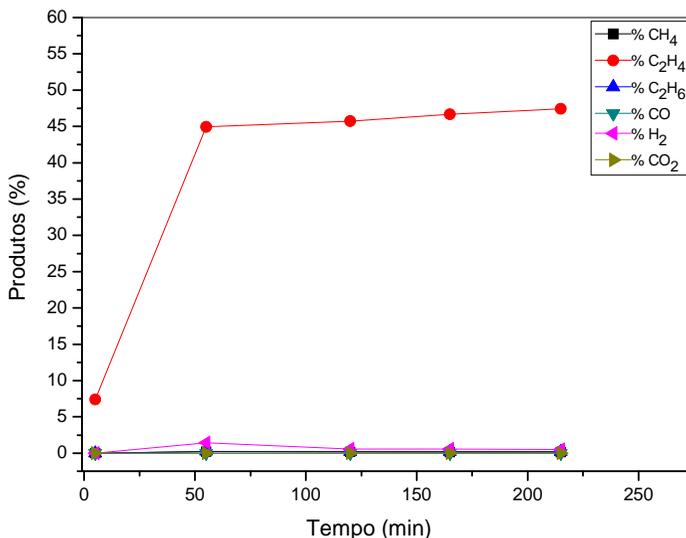


Figura 48: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10CoAl_{COM} -700/5 (M).

A reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10CoAl_{COM} -700/5 (M) favoreceu a produção de etileno, que atingiu aproximadamente 45 % já na primeira hora reacional. Isto sugere a ocorrência preferencial da reação de desidratação (Equação 8) nos sítios ácidos da alumina. De acordo com os resultados de RTP, temos a formação da fase CoAl₂O₄, a qual requer temperaturas superiores a 800 °C para iniciar o processo de redução. Dessa forma, a fase ativa (metal) estaria menos acessível, não sendo totalmente reduzida, e o suporte seria então o principal responsável pela atividade ou ação catalítica nesta temperatura. Não observou-se formação significativa de nenhum outro produto reacional, indicando que somente a reação de desidratação prevaleceu.

Comparando o catalisador de cobalto com o **10NiAl_{COM} -700/5 (M)** podemos perceber que o metal níquel foi o responsável pela ocorrência de reações paralelas devido à presença dos produtos H₂, CO, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆ no efluente reacional. O catalisador **10CoAl_{COM} -700/5 (M)** apresentou como produto somente o etileno indicando que o cobalto não proporcionou nenhuma outra reação paralela e o etanol foi desidratado pela presença dos sítios ácidos do suporte alumina.

5.2.6 Decomposição Catalítica do Etanol – Catalisador Co/SiO₂

Ainda, com a finalidade de verificar o efeito do tipo de suporte presente no catalisador, foi realizado um ensaio catalítico com o catalisador **10CoSi -700/5 (M)**, cujo resultado está apresentado na **Figura 49**. A reação foi realizada a 500 °C. Esse catalisador apresentou uma conversão do etanol de 88 % no início da reação. Esse valor foi declinando ao longo do tempo, chegando a uma porcentagem de 76 % no final do teste catalítico.

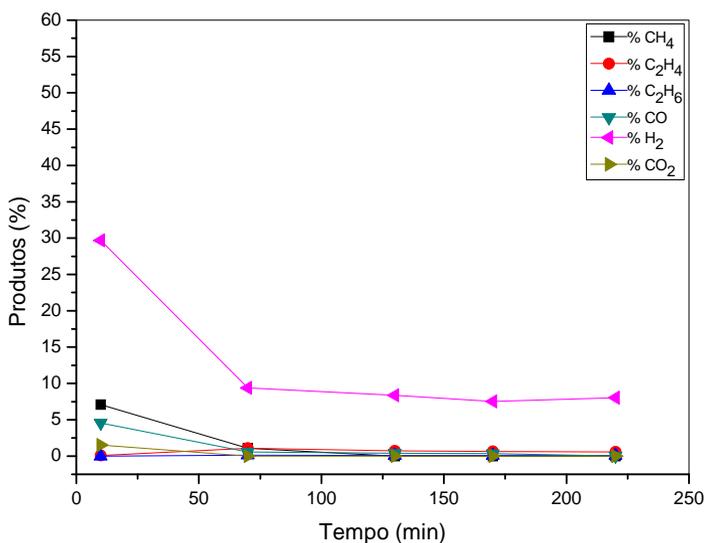


Figura 49: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador 10CoSi -700/5 (M).

Nos primeiros minutos reacionais observa-se uma grande formação de hidrogênio, próximo a 30 %. A formação de 7 % de metano e 5 % de monóxido de carbono no início da reação indica o favorecimento da reação de decomposição do etanol, que tem como produtos H_2 , CH_4 e CO . Após 1 hora de reação a produção de hidrogênio cai para 10 % e a formação de metano e monóxido de carbono é praticamente nula. A produção de etileno e etano foi insignificante durante todo o ensaio catalítico. Neste caso, devido ainda à presença de H_2 sugere-se a ocorrência da reação de desidrogenação do etanol (Equação 11) onde é produzindo juntamente com o hidrogênio o acetaldeído. A distribuição dos produtos reacionais com o suporte sílica comparando-se com o suporte alumina, onde se utilizou o metal cobalto, mostrou que a sílica seguiu o comportamento mais próximo das características de suporte básico, como o apresentado com o suporte MgO .

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO PRODUZIDO

5.3.1 Quantidade de carbono produzido

A deposição de carbono sobre o catalisador foi investigada após o término das 4 horas de reação, portanto, para cada reação existe apenas um valor experimental. O depósito de carbono sobre os catalisadores de níquel, na reação decomposição do etanol a 500 e a 700 °C foi calculado utilizando a Equação 42 e os resultados estão apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13: Quantidade de carbono produzido durante a reação de decomposição do etanol.

Catalisador	T Reação (°C)	T Redução (°C)	C produzido (g·g _{cat} ⁻¹)
10NiAl_{COM} -700/5 (FV)	700	700	1,36
	500	700	1,21
10NiAl_{COM} -700/5 (M)	700	700	0,75
	500	700	2,93
20NiAl_{COM} -700/5 (FV)	700	700	2,00
	500	700	2,72
30NiAl_{COM} -700/5 (FV)	700	700	8,44
	500	700	24,74
	500	900	18,33
30NiAl_{COM} -500/5 (FV)	700	700	9,90
	500	700	21,06
	500	500	18,83
30NiAl_{COM} -500/10 (FV)	700	700	9,07
	500	700	21,94
30NiAl_{COM} -500/5 (M)	700	700	7,31
	500	700	22,85
30NiAl_{COM} -300/5 (FV)	700	700	9,06
	500	700	12,29
Longa duração	500	700	62,14*
10NiMg -700/5 (M)	500	700	0,31
10CoSi -700/5 (M)	500	700	0,75

* Após 75 horas de reação.

Podemos ver que a produção de carbono é menor para os catalisadores **10NiAl** e **20NiAl** em todas as temperaturas de reação, sugerindo que o aumento da massa de níquel no catalisador acarretou em maior deposição de carbono em sua superfície. Para todas as amostras, quando a temperatura reacional aumenta de 500 para 700 °C, a quantidade de carbono produzido diminui. Isso pode estar relacionado a dois diferentes fatores explicados abaixo:

1) A natureza do material carbonáceo produzido: na temperatura de 500 °C são formadas, preferencialmente, nanofibras de carbono (CNFs) enquanto nanotubos de carbono (CNTs) são produzidos a 700 °C (esses resultados serão discutidos adiante).

2) A decomposição térmica parcial do etanol: quando a reação é realizada a 700 °C, não somente o leito do catalisador é aquecido a 700 °C, mas também a mistura gasosa (etanol e nitrogênio), mesmo antes de entrar em contato com o catalisador. Conseqüentemente, é esperado que o etanol seja parcialmente decomposto em CO, C₂H₆ e

C₂H₄. A presença de tais produtos, que não são tão facilmente ativados pelo catalisador como é o etanol, podem explicar a menor produção de carbono em reações realizadas a 700 °C.

5.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) foi realizada para as amostras de carbono produzido após as 4 horas de reação. Essa análise é o resultado da decomposição do material em atmosfera oxidante e permitiu verificar a estabilidade térmica das espécies de carbono formado após os testes catalíticos. As curvas termogravimétricas (TG) permitiram determinar a porcentagem de carbono, degradável até 700 °C, depositado sobre os catalisadores. Além disso, foi possível identificar a presença de impurezas como carbono amorfo, pois, em geral, as nanoestruturas de carbono são menos reativas que o carbono amorfo, sob condições oxidantes. As amostras com menor teor de defeitos e funcionalidades na sua superfície exibem alta estabilidade térmica. A combustão do carbono amorfo ocorre à baixas temperaturas, nanotubos (NTCs) e nanofibras (NFCs) de carbono são oxidados à temperaturas médias e em temperaturas mais altas ocorre a perda de massa de nanotubos de carbono orientados.¹⁵⁶ Filamentos de carbono são termicamente estáveis até 451 °C onde o ponto de perda de massa começa devido à oxidação do carbono.¹⁵⁷ Os nanotubos de carbono possuem uma maior estabilidade térmica e apresentam uma curva perda de massa típica entre 602-655 °C.¹⁵⁶ A temperatura de taxa máxima (TM) de decomposição atribuída a fração de nanofibras e nanotubos de carbono de paredes simples ou múltiplas pode variar de 390-730 °C dependendo da presença de metal residual dentro ou fora do material e da reatividade do material carbonáceo. A estrutura da parede dos nanomateriais e sua espessura também influenciam nos resultados. Devido a isso, a análise termogravimétrica não pode ser utilizada para identificação da forma de carbono presente na amostra, pois os materiais carbonáceos sofrem oxidação a temperaturas muito próximas, porém ela pode servir como uma ferramenta adicional, juto com outras técnicas (MET, Raman, etc.) para caracterizar o carbono.

Na **Figura 50** estão apresentados os termogramas das amostras de carbono produzido através da reação de decomposição do etanol utilizando os catalisadores: **(a) 10NiAl_{COM}-700/5 (FV)** e **(b) 10NiAl_{COM}-700/5 (M)**, obtidos após as 4 horas de reação. As reações foram realizadas a 700 °C.

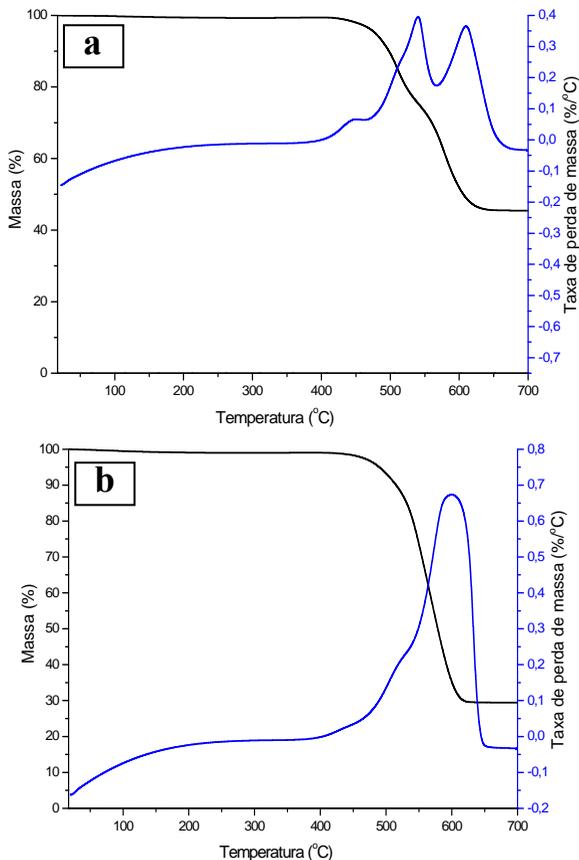


Figura 50: Curvas de perda de massa e suas derivadas obtidas para as amostras (a) 10NiAl_{COM}-700/5 (FV) e (b) 10NiAl_{COM}-700/5 (M) após 4 horas de reação. As reações foram realizadas a 700 °C.

Através das curvas TG podemos observar que o material carbonáceo obtido para o catalisador calcinado em mufla apresentou uma perda de massa total de 70 %, correspondendo a porcentagem de carbono depositado na superfície do catalisador durante a reação. Para o catalisador calcinado em forno vertical, a sua perda de massa total foi de 54 %. Nos termogramas apresentados observa-se a ausência de carbono amorfo, facilmente oxidado em torno de 320 °C,^{20,158} nos dois catalisadores. Essa ausência supõe que o material formado é constituído somente por nanotubos e/ou nanofibras de carbono. A **Figura 50-a** apresentou três picos de perda de massa indicando a formação de

materiais com diferentes estabilidades térmicas. Os dois primeiros picos, em 450 °C e 540 °C indicam a formação de um material mais facilmente oxidável. A combustão desse material em temperaturas distintas pode ocorrer devido a alguns fatores, sendo a queima em temperaturas mais baixas um indicativo do material com paredes menos espessas. Pode ainda estar associado a materiais sobre influência de partículas de metal e pequenas quantidades de partículas amorfas.^{156,159} O terceiro pico (610 °C) é referente a formação de material com maior estabilidade térmica. O termograma apresentado na **Figura 50-b** indica um grande pico de perda de massa em torno de 600 °C indicando a formação de uma grande quantidade de carbono de alta estabilidade. Em 525 °C observamos um pequeno ombro referente à decomposição do carbono de menor estabilidade.

Estes resultados mostram que os catalisadores preparados com 10 % de níquel em sua composição são capazes de produzir, ao mesmo tempo, diferentes espécies de carbono. A formação simultânea de nanotubos e nanofibras, na decomposição catalítica do etanol, ainda não tem sido muito relatada na literatura. Wang *et al.*⁹³ discutiram o crescimento concomitante de nanotubos e nanofibras de carbono em catalisadores Ni(90mol%)/Al₂O₃ frente à reação de decomposição do etanol, a 500 °C. Cabero *et al.*¹⁶⁰ relataram esses mesmos resultados quando o acetileno é decomposto utilizando catalisadores de 28% Fe/SiO₂. Segundo esses autores, a seletividade de formação de NFCs ou NTCs depende do tamanho das partículas metálicas nos catalisadores. As partículas menores favorecem o crescimento de nanotubos enquanto que as partículas maiores favorecem o crescimento de nanofibras. O aumento do tamanho das partículas de níquel ocorre devido à aglomeração ou sinterização das partículas do metal no catalisador devido ao tratamento térmico aplicado.^{93,160}

A **Figura 51** mostra a curva termogravimétrica da amostra de carbono produzido através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador **20NiAl_{COM} -700/5 (FV)**. O carbono analisado foi obtido após as 4 horas de reação, realizada a 700 °C.

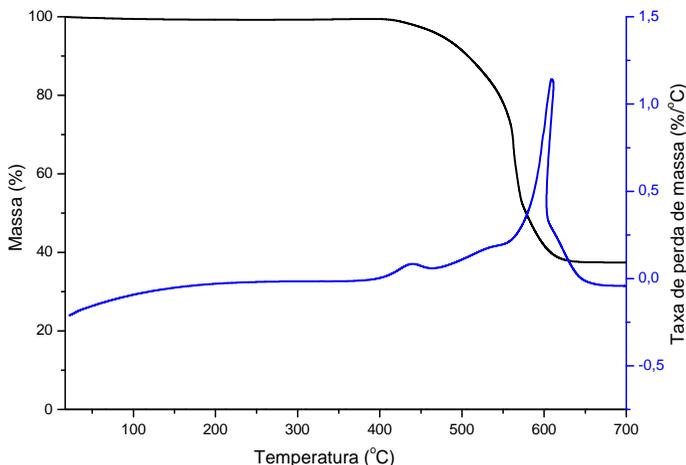


Figura 51: Curva de perda de massa e sua derivada obtida para a amostra de carbono produzida pelo catalisador $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) após 4 horas de reação. Reação realizada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A curva TG apresentou uma perda de massa total de 62 % indicando que o aumento do teor metálico proporcionou uma maior deposição de carbono sobre o catalisador confirmando o aumento de massa final dos catalisadores após o teste catalítico. Para o catalisador com 20 % de metal também não houve a formação de carbono amorfo, indicado pela presença de um pico na região de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para esse catalisador, embora menos pronunciados, também se observou a presença de três picos de perda de massa indicando a formação simultânea de materiais com diferentes estabilidades térmicas. Os picos de taxa de perda de massa em torno de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, referentes ao material menos estável, apresentaram uma menor taxa de perda de massa quando comparado com o catalisador $10\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV). Isso indica que o aumento da quantidade de níquel proporcionou a formação de material nanoestruturado de maior estabilidade térmica. Assim como observado para o material com menor proporção de metal, o catalisador contendo 20 % de metal apresentou um pico em $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ indicativo da taxa de perda de massa de carbono menos impuro ou mais ordenado.

Na **Figura 52** temos os resultados de ATG para o carbono produzido após as 4 horas da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-300/5$ (FV). Na **Figura 52-a** o catalisador foi calcinado a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a reação realizada a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e na

Figura 52-b o catalisador foi calcinado a 300 °C e a reação realizada a 700 °C.

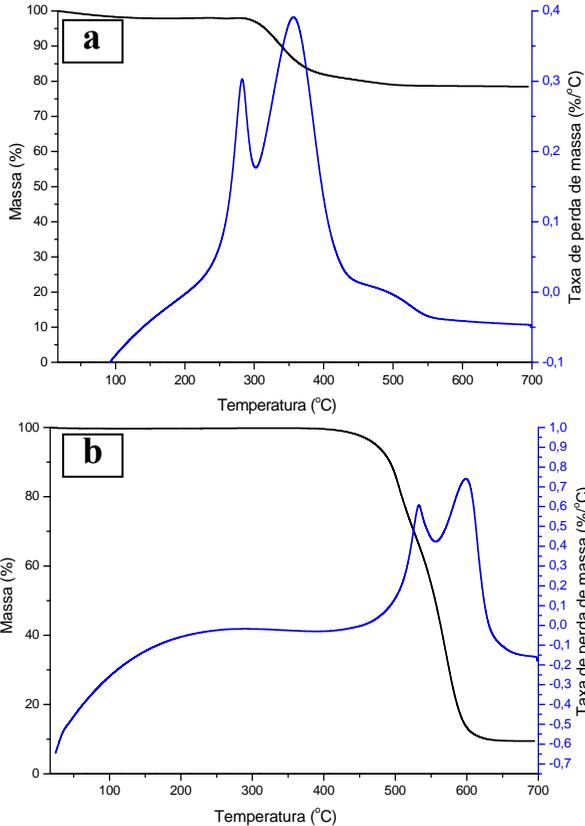


Figura 52: Curvas de perda de massa e suas derivadas obtidas para as amostras de carbono produzida pelo catalisador 30NiAl_{COM}-300/5 (FV) após 4 horas de reação, sendo: (a) reação realizada a 300 °C e (b) reação realizada a 700 °C.

O termograma do carbono formado na reação a 300 °C apresenta duas etapas de perda de massa, em 280 e 355 °C, que pode ser referente ao carbono amorfo. Em torno de 500 °C também se percebe uma pequena quantidade de perda de massa evidenciando uma pequena formação de carbono mais estruturado. O carbono produzido pela reação a 700 °C é ausente de carbono amorfo e verifica-se a presença de dois picos, um em aproximadamente 530 °C e outro em 600 °C indicando a presença de carbono com diferentes temperaturas de combustão. A curva de perda de massa total do catalisador, analisado da reação

realizada a 300 °C, mostrou que foi decomposto somente 20 % do material. Para a reação realizada a 700 °C, 90 % do material foi decomposto indicando um maior depósito de carbono sobre a amostra analisada.

A **Figura 53** mostra os resultados de ATG para o carbono produzido utilizando o catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-500/5$ (FV). A **Figura 53-a** apresenta os resultados do catalisador calcinado a 500 °C e a temperatura de reação de 500 °C e a **Figura 53-b** apresenta os resultados do catalisador calcinado a 500 °C e a temperatura de reação de 700 °C. O carbono analisado foi obtido após 4 horas de reação.

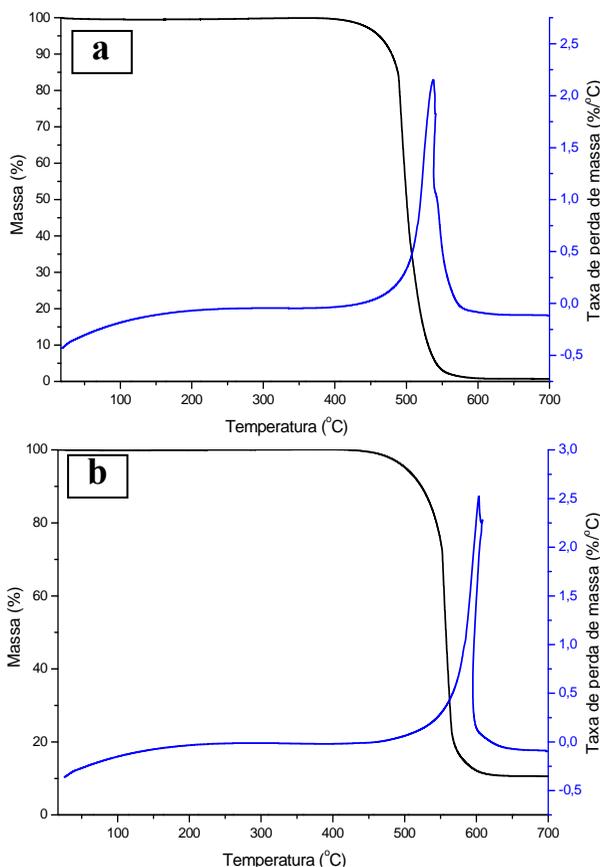


Figura 53: Curvas de perda de massa e suas derivadas obtidas para as amostras de carbono produzida pelo catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-500/5$ (FV) após 4 horas de reação. (a) reação realizada a 500 °C e (b) reação realizada a 700 °C.

Podemos perceber que para a reação conduzida a 500 °C temos a produção de um carbono menos estável, sendo decomposto em torno de 540 °C. Quando a reação é conduzida a 700 °C temos a produção de um carbono mais estável, necessitando de uma temperatura mais elevada para sua combustão, 605 °C. Além disso, não observou-se carbono amorfo em ambas as amostras analisadas. A curva TG para a reação realizada a 500 °C apresentou uma perda de massa total em torno de 99 % indicando que o catalisador **30NiAl_{COM}-500/5 (FV)** proporcionou um elevado depósito de carbono, sendo praticamente composto de material oxidável até 700 °C. Com o aumento da temperatura reacional, a amostra de carbono depositado apresentou uma perda de massa total de 88 % indicando uma menor quantidade de material carbonáceo sobre o catalisador. Mesmo em menor quantidade o carbono formado a 700 °C é mais estável que o obtido na reação em temperatura mais baixa.

A **Figura 54** mostra a curva termogravimétrica da amostra de carbono produzido através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador **30NiAl_{COM}-500/5 (M)**. O carbono analisado foi obtido após as 4 horas de reação, realizada a 500 °C.

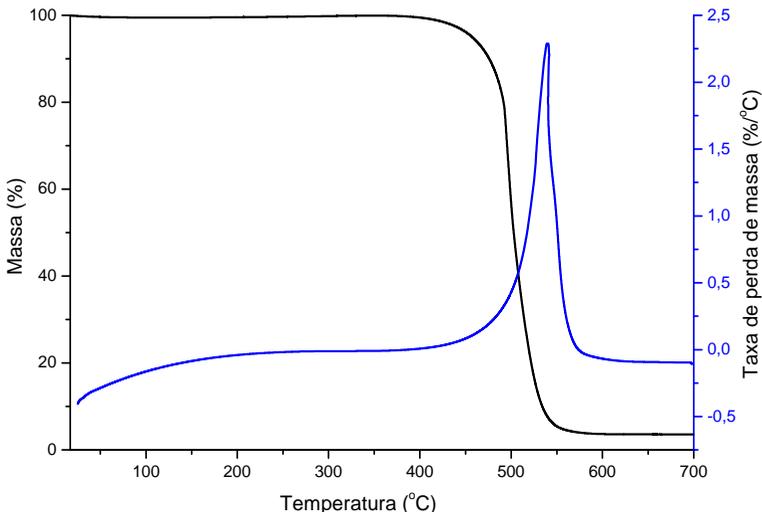


Figura 54: Curva de perda de massa e sua derivada obtidas para a amostra de carbono produzida pelo catalisador **30NiAl_{COM}-500/5 (M)** após 4 horas de reação. Reação realizada a 500 °C.

Assim como para o catalisador calcinado em forno vertical, o carbono formado para o catalisador **30NiAl_{COM}-500/5 (M)**, quando a reação foi conduzida a 500 °C, apresentou perda de massa total acima de 95 % indicando uma elevada deposição de carbono. O carbono formado apresentou um pico de taxa de perda de massa em 540 °C sendo atribuído a presença de carbono menos estável termicamente do que aquele obtido quando a reação catalítica é realizada a 700 °C.

A **Figura 55** mostra a curva termogravimétrica da amostra de carbono produzido através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)**. O carbono analisado foi obtido após as 4 horas de reação, realizada a 700 °C.

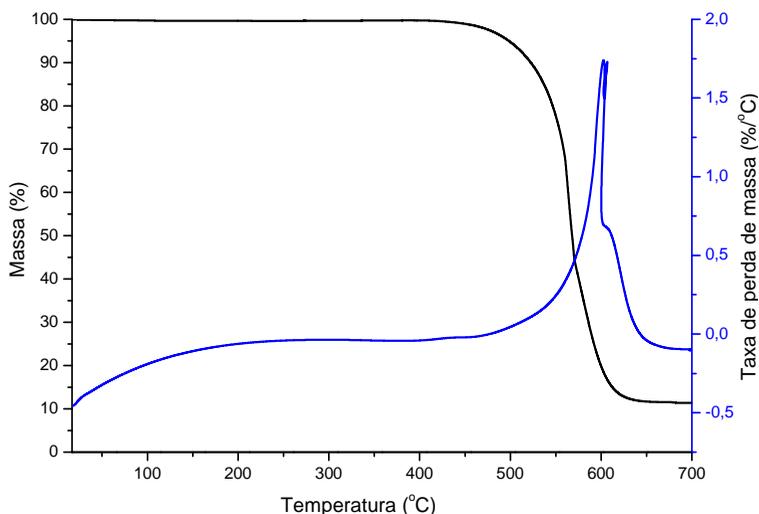


Figura 55: Curva de perda de massa e sua derivada obtidas para a amostra de carbono produzida pelo catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)** após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.

O termograma da amostra após o teste com o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)** apresentou uma perda de massa total em torno de 88 % indicando uma grande quantidade de material degradável a 700 °C. Esse resultado confirma que para os catalisadores calcinados a 700 °C, o aumento do teor metálico proporcionou uma maior deposição de carbono sobre o catalisador. Para esse catalisador foram observados dois picos de perda de massa. O primeiro, em torno de 604 °C, indicando a formação de carbono de alta estabilidade, o segundo pico, visualizado na forma de um ombro, em 607 °C, referente à

decomposição de materiais um pouco mais estáveis e com menor quantidade de defeitos e impurezas ou com paredes menos espessas que o carbono decomposto a 604 °C.

Os resultados de ATG para o carbono produzido na reação de longa duração, utilizando o catalisador **30NiAlCOM -500/5 (M)**, na temperatura de reação de 500 °C, está apresentado na **Figura 56**. O carbono analisado foi obtido após 75 horas de reação.

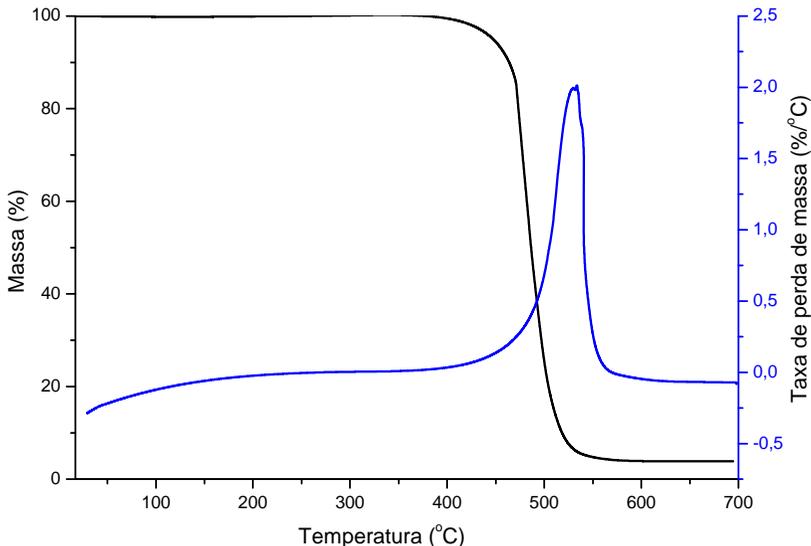


Figura 56: Curva de perda de massa e sua derivada obtida para a amostra de carbono produzida pelo catalisador 30NiAlCOM -500/5 (M) após 75 horas de reação. Reação realizada a 500 °C.

Os resultados obtidos para a reação de longa duração foram os mesmos obtidos quando a reação foi realizada em 4 horas (Figura 54), com elevado depósito de carbono, apresentando uma perda de massa total acima de 95 %. O carbono formado apresentou um pico de perda de massa em 530 °C sendo indicativo da formação de material de menor estabilidade térmica.

O termograma da amostra de carbono produzido através da reação de decomposição do etanol utilizando o catalisador **10NiMg -700/5 (M)**, obtido após 4 horas de reação, pode ser visto na **Figura 57**. A reação foi conduzida a 500 °C.

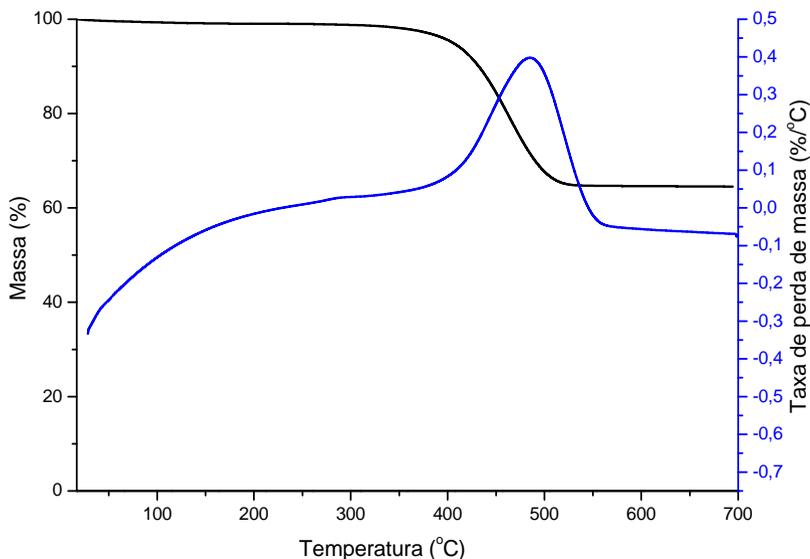


Figura 57: Curva de perda de massa e sua derivada obtida para a amostra de carbono produzida pelo catalisador 10NiMg -700/5 (M) após 4 horas de reação. Reação realizada a 500 °C.

A curva de perda de massa total do material mostrou que foi decomposto somente 34 % da amostra, indicando que foi depositado uma pequena quantidade de carbono sobre o catalisador. O termograma do carbono formado durante a reação do catalisador **10NiMg -700/5 (M)** apresentou um pico de perda de massa em 490 °C referente à decomposição de material de menor estabilidade térmica podendo estar relacionado a defeitos ou impurezas. Dentre as espécies de carbono depositado sobre o catalisador Ni/MgO não está presente o carbono amorfo indicado por um pico na região de 320 °C.

5.3.3 Espectroscopia Raman

Os depósitos de carbono obtidos após os testes catalíticos realizados a 700 °C utilizando os catalisadores 10, 20 e 30 % Ni/Al₂O₃ foram analisados por espectroscopia Raman. A fim de comparar a influência da temperatura de reação, o carbono formado no teste catalítico a 500 °C utilizando o catalisador **30NiAl_{COM} -700/5 (FV)** também foi analisado utilizando essa técnica. Esse método de

caracterização conduz a informações sobre a estrutura e as propriedades dos materiais carbonáceos formados após os testes catalíticos. Todas as formas alotrópicas de carbono, como fulereno, carbono amorfo, nanotubos e nanofibras de carbono e diamante, são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono.¹⁶¹

O espectro Raman de uma amostra contendo nanotubos de carbono (NTC) apresenta regiões bastante distintas de identificação, como pode ser visto na **Figura 58**.

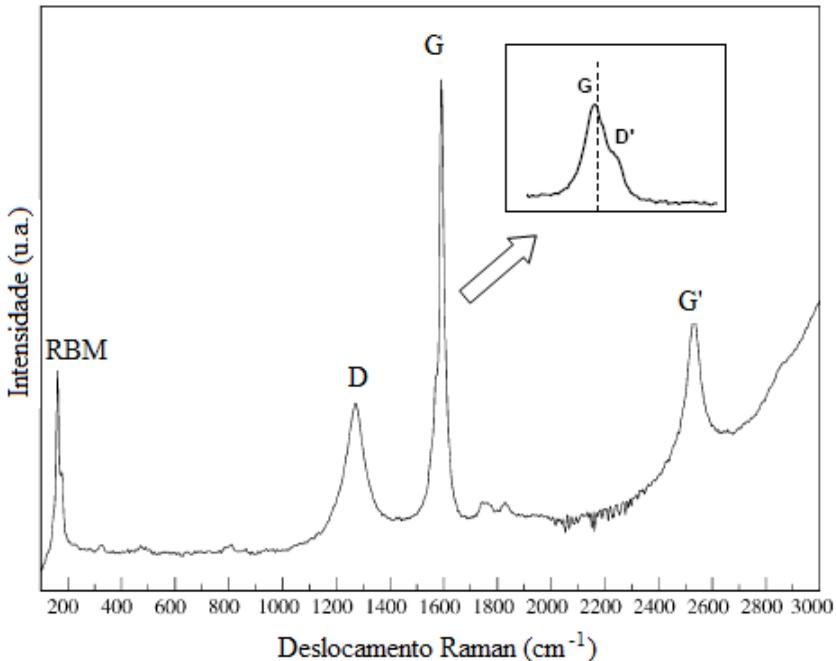


Figura 58: Espectro Raman de amostra de nanotubos de carbono. Adaptado da referência 162. Reproduzido com permissão da Elsevier.

Os modos vibracionais chamados de respiração radial (RBM – *radial breathing modes*) apresentam bandas em baixas frequências ($< 250 \text{ cm}^{-1}$), e são característicos de nanotubos de paredes simples (SWNTs). A banda D, atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, é observada por volta de 1340 cm^{-1} e a harmônica da banda D entre 2450 e 2650 cm^{-1} , geralmente chamado de G'. Um pico de alta frequência entre 1500 e

1600 cm^{-1} , chamado de banda G, que é associado a nanotubos perfeitos. Uma banda fraca em torno de 1620 cm^{-1} chamada de D'.

A espectroscopia Raman permite ainda obter informações sobre o grau de grafitação de um material baseando-se na razão das intensidades das bandas D e G, (I_D/I_G) utilizada para comparar diferentes amostras de nanotubos de carbono.

Os espectros obtidos do material carbonáceo produzido sobre os catalisadores testados apresentaram características semelhantes, como pode ser visualizado na **Figura 59**.

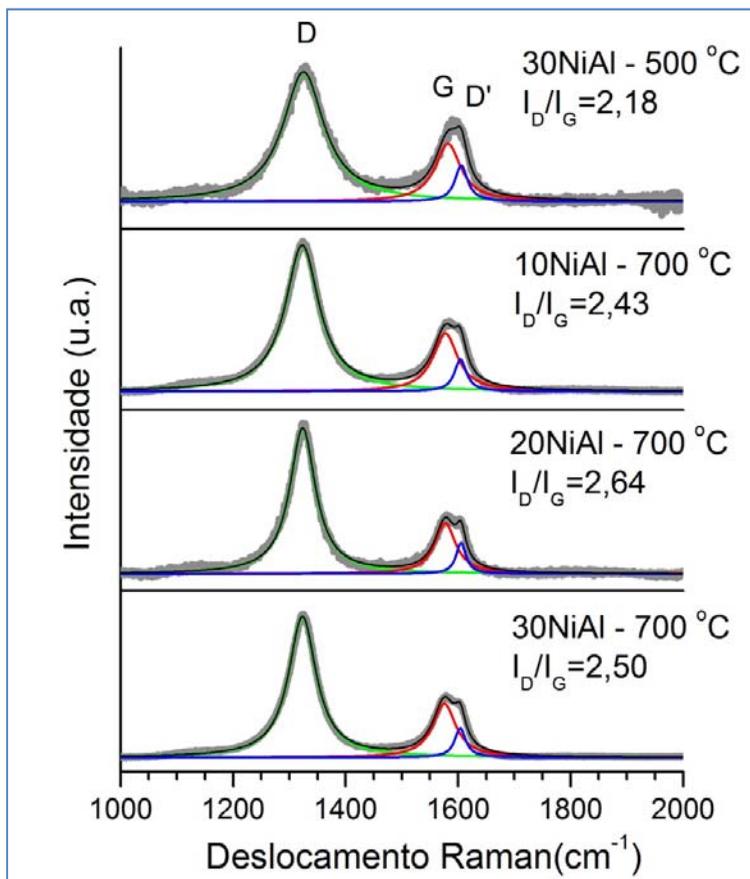


Figura 59: Espectros Raman dos depósitos de carbono, após as 4 horas de reação, utilizando os catalisadores 10NiAl_{COM}-700/5 (FV), 20NiAl_{COM}-700/5 (FV) e 30NiAl_{COM}-700/5 (FV), com a reação realizada a 700 °C, e 30NiAl_{COM}-700/5 (FV), com a reação realizada a 500 °C.

Dois picos intensos foram observados em $1323 - 1325 \text{ cm}^{-1}$ e $1575 - 1581 \text{ cm}^{-1}$ os quais são atribuídos as bandas D e G, respectivamente.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ A banda D, geralmente relacionada à presença de carbono amorfo e/ou a defeitos, impurezas e falhas estruturais da folha de grafite,^{108,167} apresentou uma intensidade superior à banda G, independente da quantidade de metal ou temperatura de reação utilizada para a decomposição do etanol. A banda G está relacionada às oscilações no plano dos átomos de carbono sp^2 na folha de grafite, indicando estruturas de carbono ordenado e/ou grafítico. As deconvoluções dos espectros indicaram que, para todas as amostras, a banda G apresenta sempre duas contribuições sendo a segunda delas, em $1600 - 1610 \text{ cm}^{-1}$, referente ao pico D', típico de grafite desordenado.^{161,168} Em outros trabalhos da literatura, a presença das bandas D' também foi observada para nanotubos de carbono obtidos a partir da decomposição do etanol.¹⁶⁹

Alguns autores propuseram que a posição e a largura da banda D indicam a presença de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNTs) ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs). Segundo esses autores:

- Se a banda D está centrada entre 1285 e 1300 cm^{-1} e sua largura de base for entre 10 e 30 cm^{-1} , são relacionados a SWNTs.
- Se a banda D está centrada entre 1305 e 1330 cm^{-1} com uma largura de base entre 30 e 60 cm^{-1} , são relacionados a MWNTs.¹⁶⁵

Através dos resultados obtidos na Figura 59, para todos os espectros Raman, as bandas D são centradas entre 1322 e 1326 cm^{-1} indicando a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

A relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) permite inferir sobre o grau de grafitação do material, que reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa amostra. Quanto mais próximo de zero essa relação, também chamada de “parâmetro de qualidade”, maior será o grau de grafitação do material indicando, portanto, estruturas relativamente perfeitas e nanotubos de carbono mais puros.^{170,171} Os valores de I_D/I_G obtidos foi superior a 1 para todos os carbonos analisados, indicando assim uma elevada quantidade de defeitos e/ou impurezas sobre os nanotubos de carbono e/ou das nanofibras de carbono.¹⁰⁸ A relação das intensidades dos picos D e G, para os catalisadores de diferentes teores metálicos (10, 20 e 30%), foram muito semelhantes, indicando que esse parâmetro não afetou significativamente na qualidade do material formado. No entanto, o valor de I_D/I_G obtido para o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)**, quando

a reação foi realizada a 700 °C, foi maior quando comparado com a reação realizada a 500 °C na presença do mesmo catalisador, podendo indicar um ligeiro aumento da desordem e diminuição do tamanho (diâmetro) do material de carbono.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Após as 4 horas dos testes catalíticos, a 500 e 700 °C, o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)** foi recuperado e submetido a um tratamento ácido para eliminação do suporte. Esse tratamento foi realizado para que o suporte não interferisse na visualização do material carbonáceo. Na seqüência, o material obtido, contendo os depósitos de carbono e metal, foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados para o carbono formado na reação a 500 °C está mostrado na **Figura 60** e para reação a 700 °C na **Figura 61**.

É geralmente aceito que o crescimento do carbono ocorre na partícula de níquel de acordo com um mecanismo de dissolução-precipitação,¹⁷² sendo que a principal diferença entre nanotubos e nanofibras consiste na falta de uma cavidade oca para o último. O número de camadas dos nanotubos de paredes múltiplas pode variar de duas a várias dezenas, sendo que o diâmetro externo pode alcançar 100 nm. Os diâmetros das nanofibras de carbono geralmente são maiores que os apresentados pelos nanotubos e facilmente alcançam 500 nm.¹⁷³

As imagens de MET, **Figura 60**, mostram que, após a reação a 500 °C, estão presentes principalmente nanofibras de carbono. Os filamentos formados são bastante heterogêneos apresentando diâmetro externo entre 7 e 150 nm e diâmetros internos entre 1,5 e 3 nm. Os diâmetros externos das nanofibras de carbono geralmente são maiores que os apresentados pelos nanotubos. A presença de nanofibras de carbono foi também evidenciada por Chen *et al.*¹³⁴ para o mesmo tipo de catalisador a 500 °C durante a decomposição de metano. A elevada espessura das paredes formadas a 500 °C pode ser atribuída a mais fácil solubilidade do carbono nas partículas de níquel a mais baixa temperatura.¹⁷⁴ Esses resultados confirmam a baixa temperatura de decomposição do carbono formado indicados pelas análises de ATG.

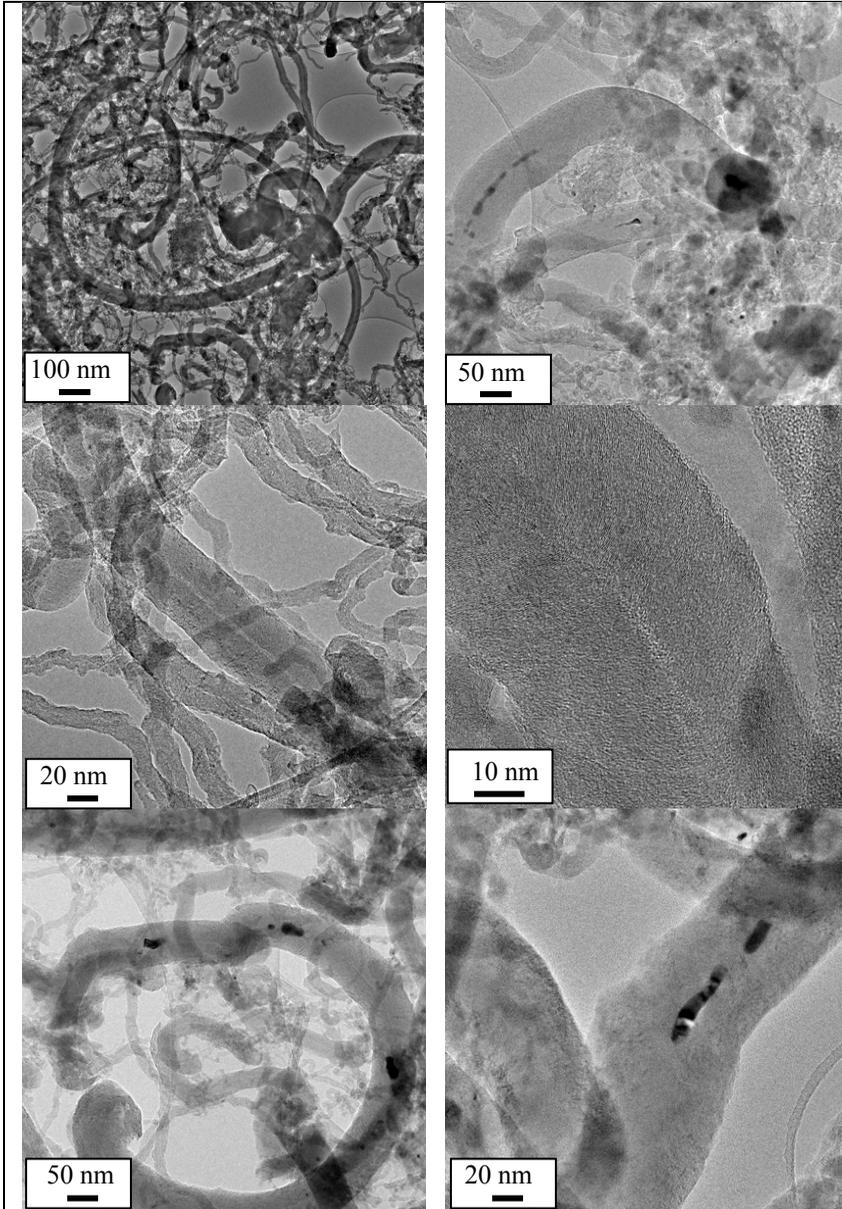


Figura 60: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) após 4 horas da reação de decomposição do etanol, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

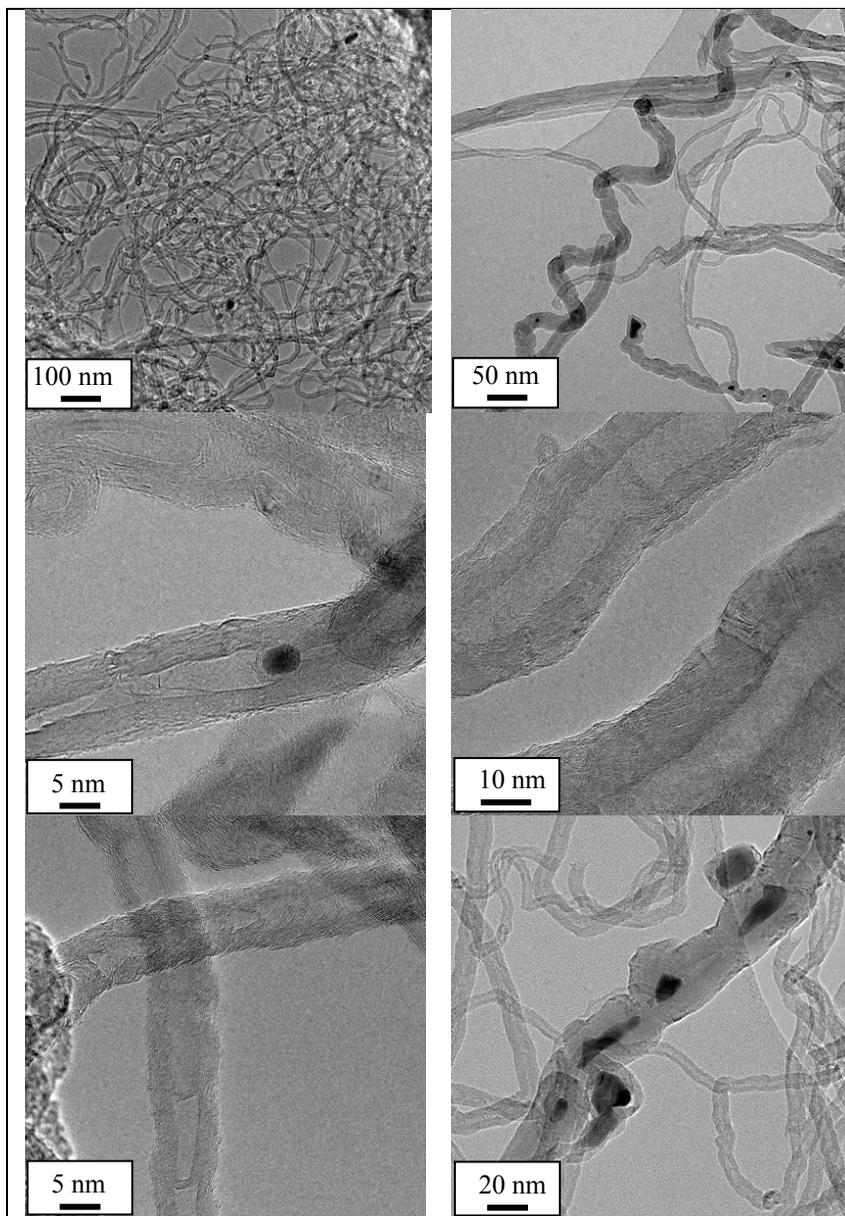


Figura 61: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) após 4 horas da reação de decomposição do etanol, a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As micrografias apresentadas na **Figura 61** foram obtidas para o material depositado, quando a reação foi conduzida a 700 °C, e pode-se observar a presença de filamentos ociosos, indicando a formação de nanotubos de carbono. Nessas imagens, quando os nanotubos são aproximados, podemos verificar que as estruturas formadas apresentam múltiplas paredes. Pode-se observar também a alta quantidade de emaranhados de nanotubos de carbono além das diferentes espessuras dos tubos formados. Os materiais obtidos possuem diâmetro externo entre 8 e 50 nm e diâmetro interno entre 4 e 12 nm. O diâmetro dos nanotubos está relacionado com o diâmetro da nanopartícula de catalisador¹⁷³ indicando que o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)** é composto por partículas metálicas de níquel de diferentes tamanhos.

Observa-se também pela micrografia a presença de uma grande quantidade de defeitos nos nanotubos de carbono, como estreitamentos e formatos sinuosos, justificando o elevado valor da razão I_D/I_G obtido pelo espectro Raman (ver Figura 59). Nota-se também a presença de partículas de Ni metálico (regiões em tom mais escuro) anexas aos tubos e no interior deles.

O depósito de carbono obtido após as 4 horas do teste catalítico, a 700 °C, utilizando o catalisador **10NiAl_{COM}-700/5 (FV)**, também foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos estão mostrados na **Figura 62** e a presença de filamentos ociosos confirma que a temperatura reacional mais elevada proporciona o crescimento de nanotubos de carbono.

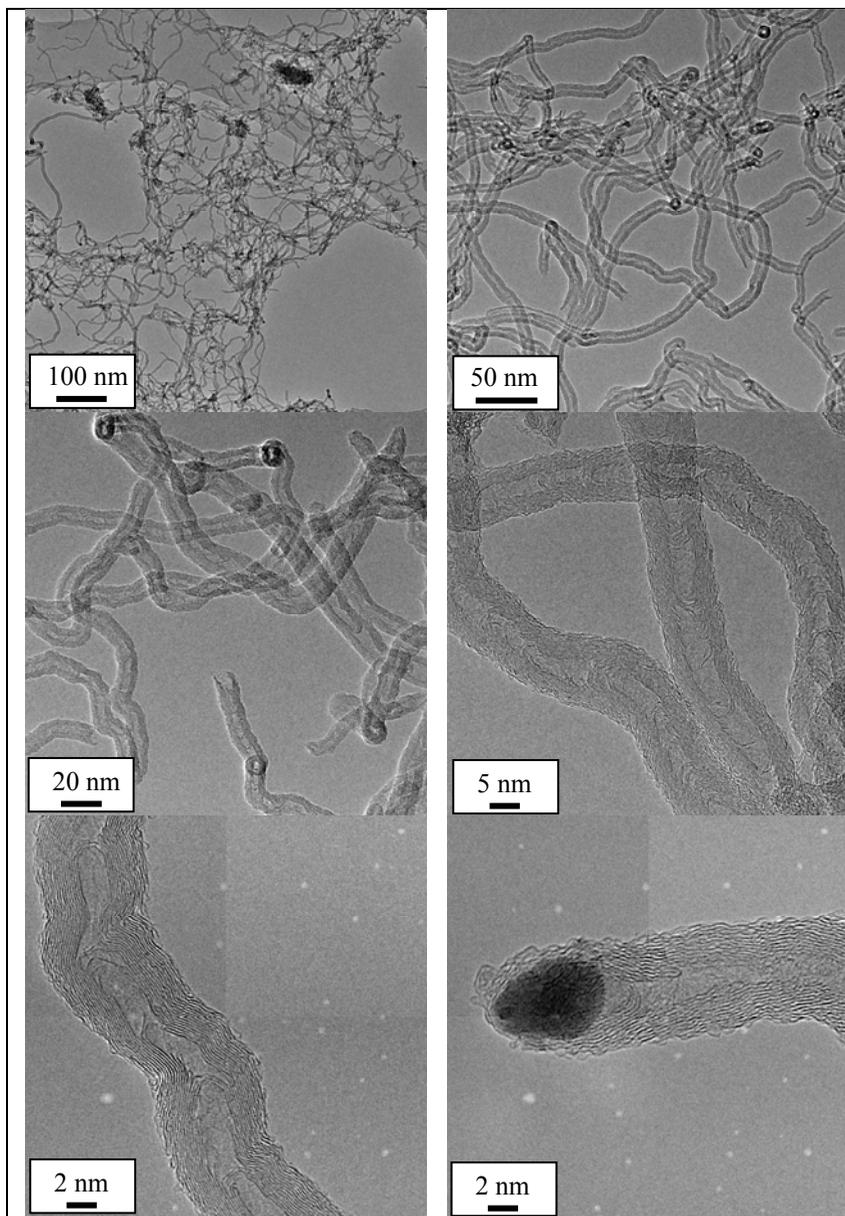


Figura 62: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 10NiAl_{COM}-700/5 (FV) após 4 horas da reação de decomposição do etanol, a 700 °C.

As imagens de MET do material carbonáceo obtido após o teste de longa duração indicou o crescimento de nanofibras de carbono como pode ser observado na **Figura 63**. O diâmetro dos filamentos formados apresentou-se bastante variado, chegando acima de 100 nm.

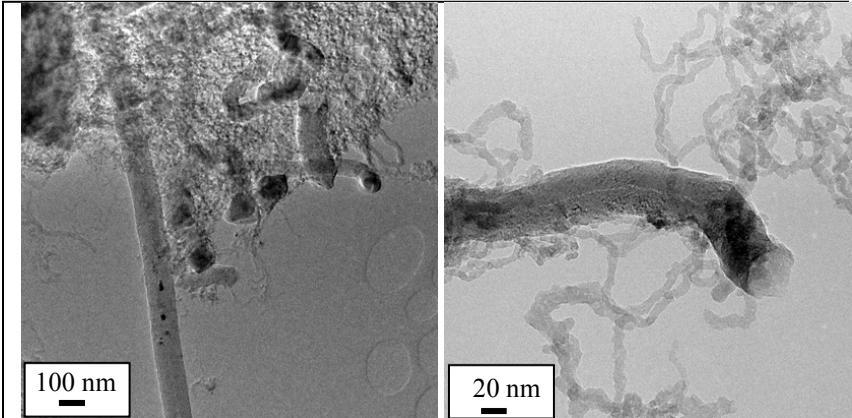


Figura 63: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-500/5$ (M) após 75 horas da reação de decomposição do etanol, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(ii) DECOMPOSIÇÃO DO GLICEROL

Os catalisadores $10\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV), $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) e $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV), descritos anteriormente e avaliados frente a reação do etanol, também foram testados na reação de decomposição do glicerol, visando a produção de hidrogênio ou gás de síntese. Ainda, para essa reação catalítica foram preparados dois outros catalisadores, $10\text{NiAl}_{\text{Ce}}-700/5$ (FV) e $20\text{NiAl}_{\text{ESF}}-700/5$ (FV), os quais apresentam-se caracterizados na seção a seguir.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.4.1 Caracterização da quitosana e do suporte alumina preparado pelo método complexação metal-quitosana

Com o intuito de obter materiais com promissoras propriedades catalíticas, tais como elevada área superficial específica e volume de poros, preparou-se o suporte alumina utilizando o método de complexação metal-quitosana. Esse método consiste na obtenção de uma esfera híbrida composta de alumínio e do polímero orgânico quitosana. Após a complexação com o cátion metálico e a formação do composto esférico metal-polímero em meio básico, a degradação desse polímero no interior do sólido proporciona a abertura de poros ou canais, através dos quais os produtos da decomposição térmica são liberados.

A quitosana ($C_6H_{11}O_4N$)_n, um biopolímero derivado da quitina através de uma reação de hidrólise (desacetilação), possui conhecida habilidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de grupos amina (NH_2) e hidroxila (OH) da unidade 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose.

A quitosana e a quitina são polímeros com estrutura química semelhante a da celulose, diferenciando-se desta pela presença do grupo acetamida ou amina no lugar da hidroxila como pode ser verificado na **Figura 64**. O parâmetro grau de desacetilação (quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias) é que define a forma do biopolímero predominante. O biopolímero é considerado quitosana quando o grau de desacetilação for superior a 50 %.

O grau de desacetilação caracteriza as propriedades ácido-base e solubilidade do polímero. Quanto maior o número de grupos NH_2 , maior o grau de desacetilação e maior a basicidade da quitosana. Já em relação a solubilidade, a quitosana é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Entretanto, a protonação dos grupos aminos explica a solubilidade da quitosana em soluções ácidas. A quitosana também possui alta viscosidade em solução, que está intimamente ligada à elevada massa molecular do polímero.¹⁷⁵

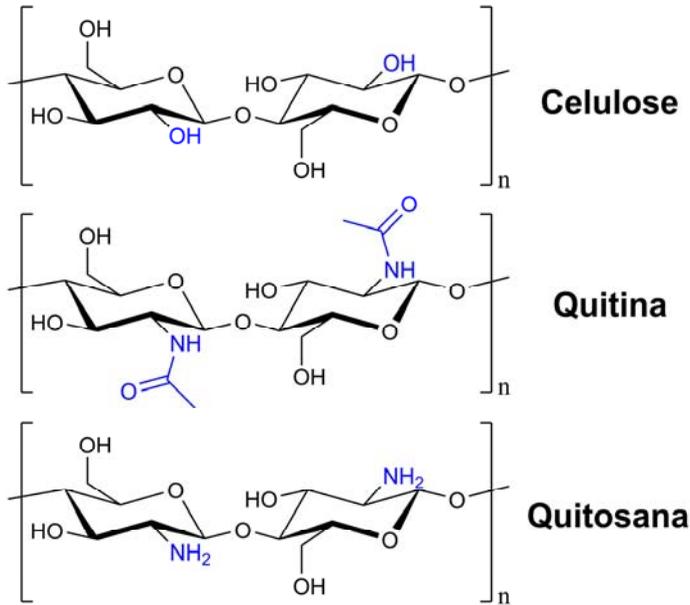


Figura 64: Estruturas químicas da celulose, quitina e quitosana.

Nesta seção do trabalho são apresentadas as caracterizações físico-químicas do suporte Al_2O_3 obtido através do método de complexação metal-quitosana.

- **Ressonância magnética nuclear ^1H**

Para determinar o grau de desacetilação da quitosana empregada para o preparo do suporte Al_2O_3 através do método de complexação metal-quitosana utilizou-se a Equação 35, descrita anteriormente. A região do espectro de RMN ^1H utilizada para esse cálculo está identificada no espectro da **Figura 65** onde a atribuição dos sinais foi feita de acordo com a literatura.¹³⁰ O espectro apresentou cinco picos característicos da quitosana. Observa-se um sinal em 2,18 ppm o qual é referente aos hidrogênios da metila do grupo acetamida; um tripleto em 3,34 ppm, atribuído aos hidrogênios **H2** do anel glicosídico; em 3,89 ppm um pico relacionado aos hidrogênios **H5** e **H6'** e um sinal em 4,0 ppm, referente aos hidrogênio **H3**, **H4** e **H6** do anel glicosídico; e em 5,0 ppm um pico atribuído ao hidrogênio **H1**.

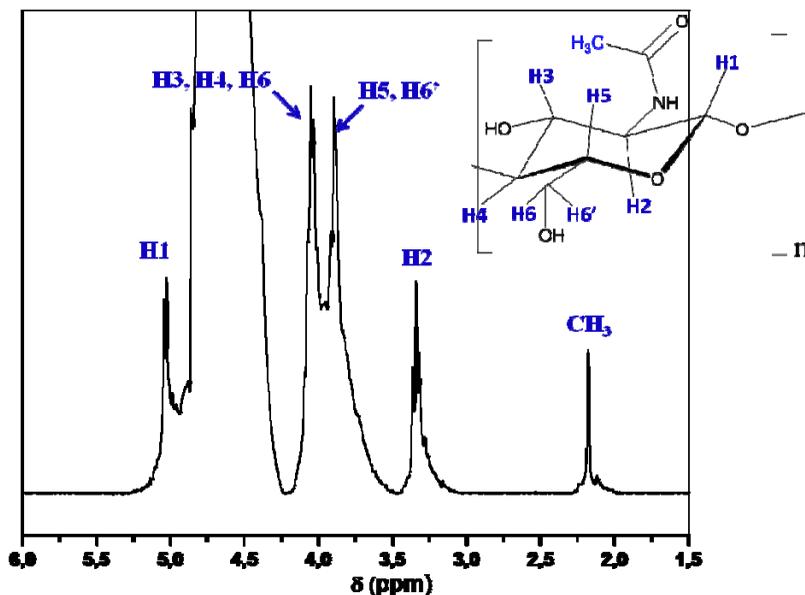


Figura 65: Espectro de RMN ^1H da quitosana em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$. No detalhe a estrutura da quitina.

Substituindo-se os valores das integrais obtidas a partir da Figura 65 ($I_{\text{met}}=1$ e $I_{\text{H2}}=4$) na Equação 35, obteve-se um grau de desacetilação de 91,67 %, confirmando a presença dos grupos amina referente à estrutura da quitina.

- **Massa molar média**

A massa molar do polímero pode ser determinada utilizando os dados da viscosidade da quitosana. Essa caracterização é importante pois quanto maior o valor da massa molar, maior o número de monômeros presentes na quitosana, indicando uma maior disponibilidade de grupos para serem complexados.

Através da **Figura 66**, que ilustra as curva de viscosidade reduzida *versus* concentração da solução de quitosana, obteve-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$ que foi determinada pela extrapolação dos dados de viscosidade à diluição infinita. Considerando isso, o valor obtido para $[\eta]$ foi igual a 416 e 399 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

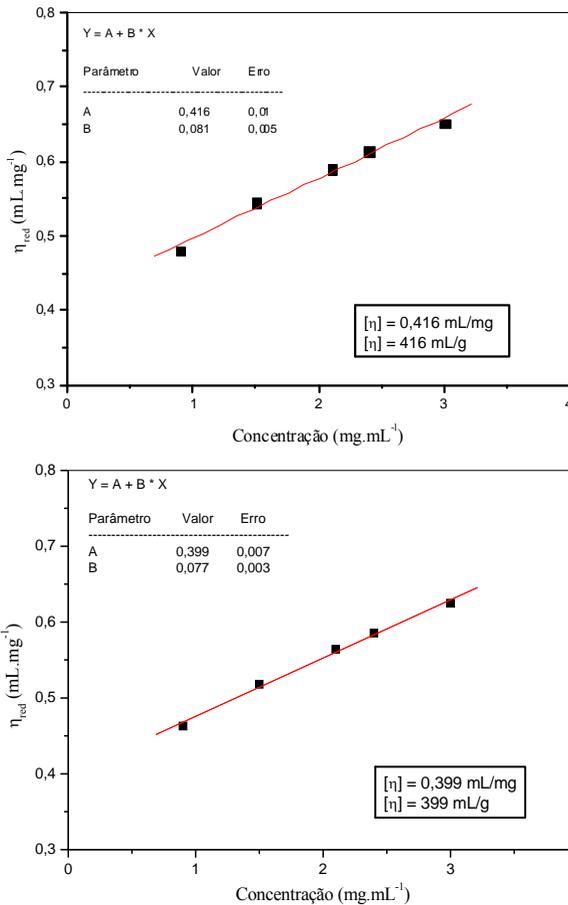


Figura 66: Curvas de viscosidade reduzida versus concentração da solução de quitosana.

Através da Equação 39 e sendo os valores das constantes $K = 0,075$ e $a = 0,8$, presentes na literatura, foi possível calcular os valores de massa molar da quitosana utilizada na preparação do suporte alumina utilizando o método de complexação metal-quitosana. Os valores encontrados foram de 48677,4 e 46403,8 g.mol^{-1} indicando um material com massa molar elevada e conseqüentemente possuindo um grande grau de polimerização.

- **Espectroscopia de infravermelho**

Através das análises de infravermelho (IV), apresentada na **Figura 67**, podemos, através da modificação das bandas referentes aos grupos complexantes, acompanhar a interação do biopolímero quitosana com os íons de alumínio (Al) e, após a calcinação, obter informações do óxido de alumínio formado.

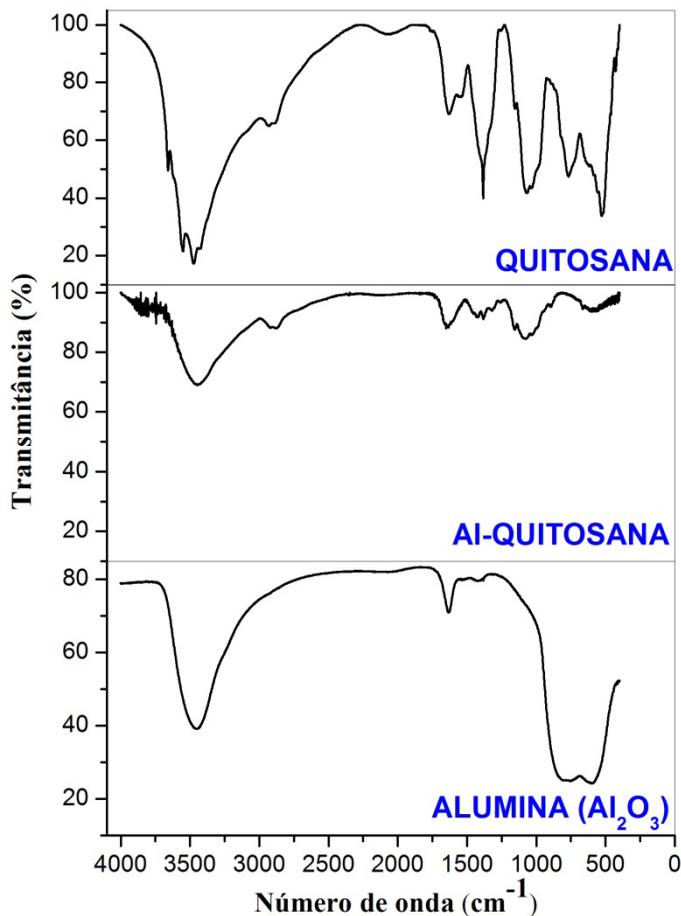


Figura 67: Espectro infravermelho da quitosana pura, do composto alumina-quitosana antes da etapa de calcinação e da alumina obtida após o processo de calcinação. Amostras diluídas em KBr.

Os espectros de infravermelho indicam uma diferença significativa entre o espectro da quitosana pura e após o procedimento de complexação, indicando a ocorrência da interação da quitosana com o metal. A diminuição da intensidade das bandas características dos grupos funcionais da quitosana (C-N, C-O, N-H), no espectro do composto alumina-quitosana, foi observada. Alguns autores^{91,176} observaram esse mesmo comportamento que se deve a interação do biopolímero com o alumínio através do oxigênio da hidroxila ligada ao anel glicosídico. Os íons alumínio são preferencialmente ligados ao oxigênio. Não houve deslocamento em relação ao número de onda indicando que as reações intermoleculares, através de pontes de hidrogênio do polímero, foram mantidas. A diminuição das bandas abaixo de 2000 cm^{-1} está relacionada com a interação do alumínio com os grupamentos C=O (carbonila) provenientes de quitina parcialmente desacetilada e diminuição dos estiramentos característicos de grupamentos C-O relativo ao carbono ligado ao grupamento O-H da quitosana pela interação com o cátion.⁹¹

O espectro de infravermelho da Al_2O_3 formada pelo método de esferas apresentou uma banda na região de alto número de onda (3500 cm^{-1}) característica da deformação axial simétrica e assimétrica do grupo hidroxila OH. Essa banda pode estar convoluída com as bandas de grupo Al-OH residuais e superficiais da alumina.⁷⁸ A grande faixa entre 500 e 900 cm^{-1} corresponde à frequência vibracional de ligações O-Al-O coordenadas.¹⁷⁷ A banda entre $488 - 607\text{ cm}^{-1}$ é indicativo de vibrações interativas dos complexos AlO_4 e AlO_6 com grupos octaédricos isolados, AlO_6 , e frequência de vibrações na faixa de $740 - 860\text{ cm}^{-1}$ também indicativo de vibrações interativas dos complexos AlO_4 e AlO_6 , mas com grupos tetraédricos isolados, AlO_4 .^{178,179}

- **Difratometria de raios X**

A **Figura 68** mostra o difratograma dos suportes Al_2O_3 comercial e Al_2O_3 preparado pelo método de complexação metal-quitosana. As duas amostras apresentaram os picos centrados em ângulos de Bragg $2\theta = 18, 32, 36, 39, 45, 60$ e 66° referentes à fase óxido de alumínio. Esses picos apresentaram-se alargados e de baixa intensidade, indicando a baixa cristalinidade dos suportes. Através dessa análise, pode-se confirmar que, a partir do método de complexação metal-quitosana proposto, houve a formação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

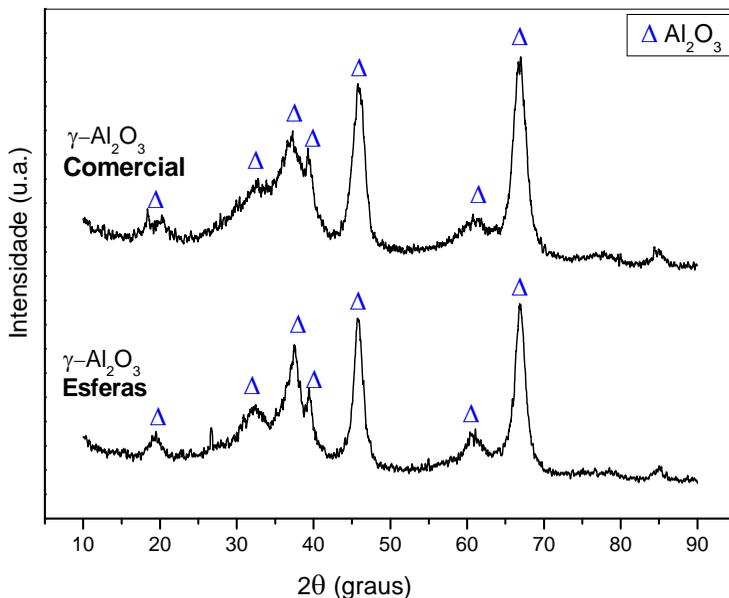


Figura 68: Difratograma de raios X dos suportes Al_2O_3 comercial e Al_2O_3 preparado pelo método de complexação metal-quitosana.

5.4.2 Catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, suporte obtido pelo método complexação metal-quitosana

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização físico-química referente aos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados com o suporte alumina obtido através do método complexação metal-quitosana.

Seguindo a nomenclatura adotada para este trabalho, a amostra preparada com 20 % do metal níquel suportado em alumina obtida através do método complexação metal-quitosana e calcinada a 700 °C, por 5 horas, utilizando o forno vertical será denominada **20NiAl_{ESF} - 700/5 (FV)**.

- **Adsorção-dessorção de nitrogênio**

Na **Tabela 14** estão apresentados os valores obtidos de área superficial, volume e diâmetro de poros a partir das isotermas de

adsorção de N_2 do suporte Al_2O_3 preparado pelo método complexação metal-quitosana e do catalisador **20NiAl_{ESF}-700/5 (FV)**.

Tabela 14: Área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (\varnothing_p) do suporte Al_2O_3 esferas e do catalisador 20NiAl_{ESF}-700/5 (FV).

Catalisador	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	\varnothing_p (nm)
Al₂O₃ - Esferas	213	0,387	7,0
20NiAl_{ESF}-700/5 (FV)	108	0,218	8,3

A alumina comercial, como apresentado anteriormente, apresenta valores de $S_{BET} = 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $V_p = 0,689 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. O suporte alumina preparado pelo método complexação metal-quitosana não apresentou um aumento na área superficial. Isso pode estar associado à elevada temperatura de calcinação (700 °C, durante 2 horas) empregada. Almeida e colaboradores,¹²² também prepararam a alumina pelo método de complexação metal-quitosana e obtiveram uma diminuição na área superficial de mais de 30 % quando a temperatura de calcinação do material aumentou de 350 para 700 °C. Além disso, podemos verificar que o valor de área superficial e volume de poros do material impregnado diminuiu em relação aquele da alumina pura, sugerindo um grande recobrimento do suporte pelo níquel, sendo este também depositado no interior dos poros, bloqueando-os, e reduzindo a área do catalisador e volume de poros.

- **Difração de raios X**

A **Figura 69** mostra o difratograma de raios X do catalisador **20NiAl_{ESF}-700/5 (FV)**.

Os picos em $2\theta = 37, 45$ e 66° correspondem tanto ao suporte alumina como a fase de $NiAl_2O_4$. Como já mencionado na seção 5.1.1, a visualização do aluminato de níquel é dificultada devido à sobreposição das linhas de difração do $NiAl_2O_4$, com a fase Al_2O_3 e de algumas linhas de difração do NiO . Porém, de acordo com a literatura,¹³⁵ sabe-se que temperaturas de calcinação acima de 500 °C proporcionam a formação de espinélio. Os picos em $2\theta = 37, 43, 63, 75$ e 79° indicam a formação do óxido de níquel.

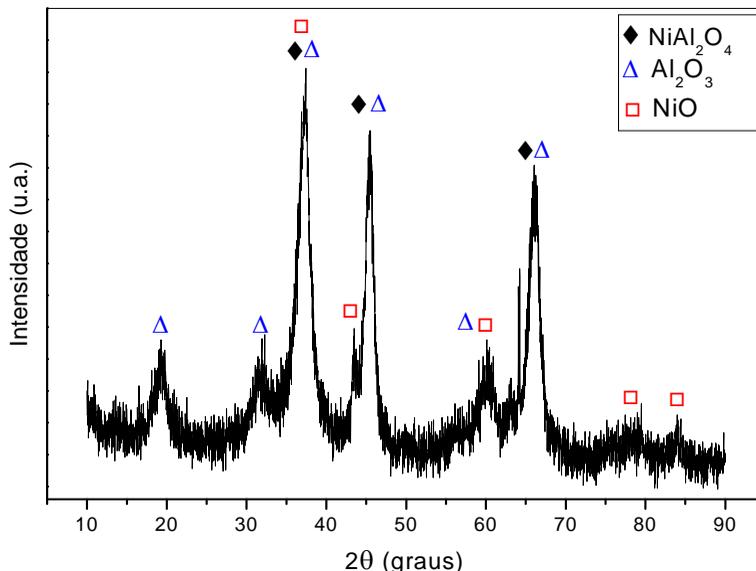


Figura 69: Difratoograma de raios X do catalisador 20NiAl_{ESF}-700/5 (FV).

- **Redução em Temperatura Programada**

Na **Figura 70** está apresentado o perfil de redução em temperatura programada do catalisador **20NiAl_{ESF}-700/5 (FV)**.

Esse material apresentou diferentes picos referentes a três fases redutíveis. O primeiro pico com consumo máximo de hidrogênio em 300 °C está indicando a redução do NiO com uma interação muito fraca com o suporte. O segundo pico com taxa máxima de redução em 670 °C é referente ao aluminato de níquel não estequiométrico. O pico mais intenso, indicando sua redução em 700 °C, mostra a presença de aluminato de níquel estequiométrico na amostra. A existência de dois tipos diferentes de fase metálica (NiO e NiAl₂O₄) está de acordo com os resultados encontrados na análise de difração de raios X (Figura 69).

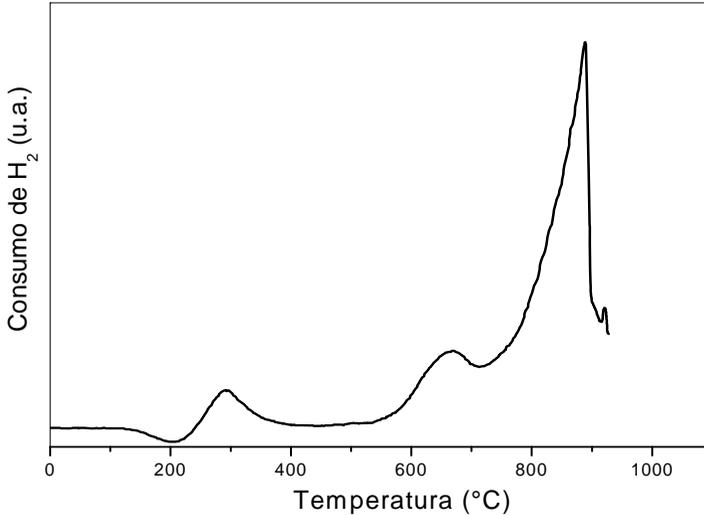


Figura 70: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador 20NiAl_{ESF}-700/5 (FV).

5.4.3 Catalisador Ni/Al₂O₃ + CeO₂

Conforme a nomenclatura adotada para este trabalho, a amostra preparada com 10 % do metal níquel suportado em uma mistura 50:50 (m/m) de alumina:céria, calcinada a 700 °C, por 5 horas, em forno vertical será denominada **10NiAlCe-700/5 (FV)**.

- **Adsorção-dessorção de nitrogênio**

Os valores obtidos de área superficial, volume e diâmetro de poros obtidos para o catalisador **10NiAlCe-700/5 (FV)** foram: $S_{\text{BET}} = 84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_p = 0,237 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $\sigma_p = 9,8 \text{ nm}$. A adição do promotor óxido de cério causou uma diminuição na área superficial do material sendo que o catalisador **10NiAl_{COM}-700/5 (FV)** apresentou $S_{\text{BET}} = 162 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O volume de poros também indicou valores bem inferiores aos do catalisador sem a presença do promotor ($V_p = 0,565 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Isso pode estar relacionado à baixa área superficial da céria além do recobrimento dos poros de menor diâmetro da alumina.

- **Difração de raios X**

No difratograma da amostra **10NiAlCe -700/5 (FV)**, **Figura 71**, é visível os picos de difração característicos do óxido de cério que são centrados nos ângulos de Bragg $2\theta = 28, 33, 47, 56, 59, 69, 76, 78$ e 89° .¹⁸⁰

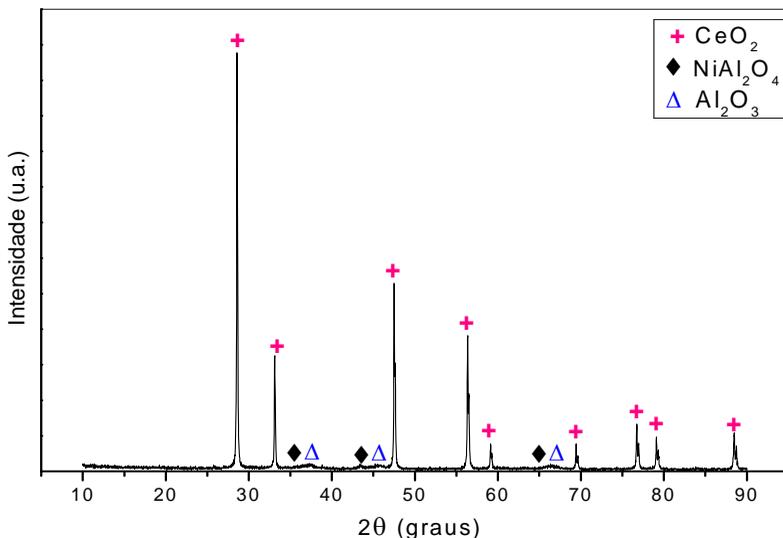


Figura 71: Difratograma de raios X do catalisador 10NiAlCe -700/5 (FV).

Algumas perturbações na linha de base em $2\theta = 37,45$ e 66° podem estar relacionadas com as linhas de difração da fase da alumina ou aluminato de níquel. Os picos de óxido de cério presentes no difratograma da amostra **10NiAlCe -700/5 (FV)** são aproximadamente 10 vezes mais intensos do que as linhas de difração da alumina ou NiAl_2O_4 . Devido a isso, os picos da céria podem estar se sobressaindo em relação aos outros picos do difratograma.

5.5 TESTES CATALÍTICOS

As propriedades catalíticas dos materiais **10NiAl_{COM} -700/5 (FV)**, **20NiAl_{COM} -700/5 (FV)** e **30NiAl_{COM} -700/5 (FV)** assim como de **10NiAlCe -700/5 (FV)** e **20NiAl_{ESF} -700/5 (FV)** foram investigadas na reação de decomposição do glicerol. As reações foram conduzidas a 700°C visando uma maior fração de produtos gasosos do que líquidos.³⁷ Os

parâmetros temperatura de vaporização do glicerol (300 °C), pressão (1 atm), composição molar de alimentação $N_2:C_3H_8O_3$ (1:1) e tempo de ensaio (240 minutos) foram mantidos constantes em todos os ensaios catalíticos. Todos os catalisadores (0,100 g) foram previamente reduzidos a 700 °C durante 30 minutos utilizando uma mistura de 15% H_2/N_2 .

5.5.1 Perfil dos Cromatogramas Obtidos

Os produtos obtidos na reação de decomposição do glicerol foram analisados por cromatografia gasosa e os perfis dos cromatogramas obtidos e tempo de retenção de cada composto estão mostrados a seguir.

- **Hidrogênio**

O cromatograma obtido pela separação dos compostos H_2 e CH_4 através da coluna Molecular Sieve 5A, utilizando o método já descrito anteriormente na seção 4.3.2.1, é mostrado na **Figura 72**.

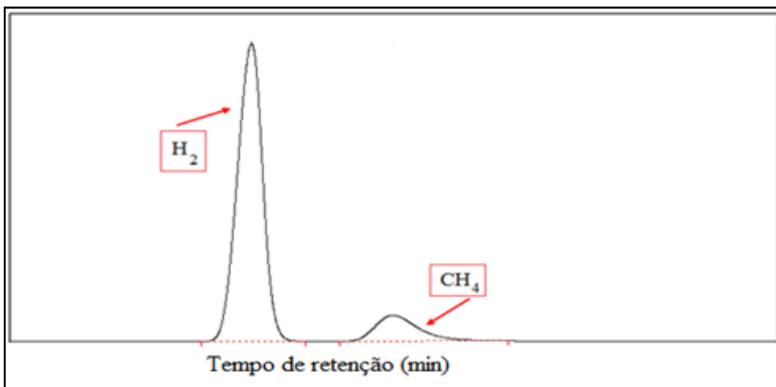


Figura 72: Perfil do cromatograma obtido para a análise do H_2 utilizando a coluna Molecular Sieve 5A.

O tempo de retenção de cada composto encontra-se na **Tabela 15**.

Tabela 15: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Molecular Sieve 5A.

Espécie	Tempo de retenção (min)
H ₂	6,9
CH ₄	9,6

- **Metano, Etileno e Etano**

O cromatograma obtido pela separação dos compostos CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ através da coluna PoraPLOT Q, utilizando o método já descrito anteriormente na seção 4.3.2.1, é mostrado na **Figura 73**.

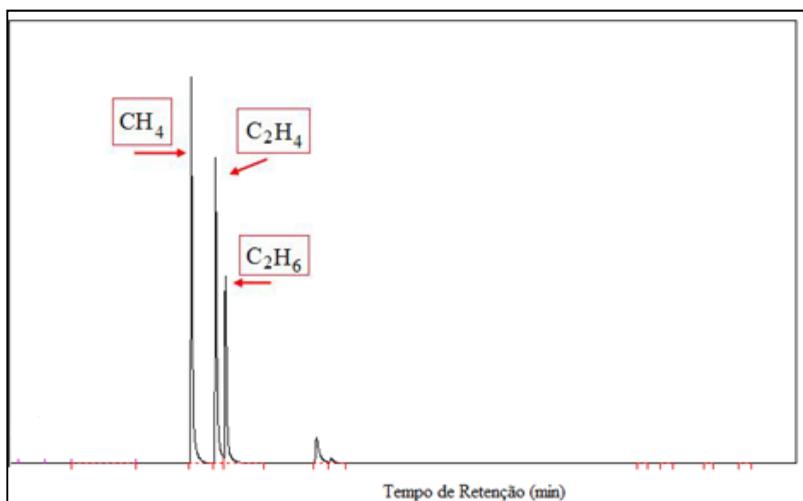


Figura 73: Perfil do cromatograma obtido para a análise do CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ utilizando a coluna PoraPLOT Q.

O tempo de retenção de cada composto encontra-se na **Tabela 16**.

Tabela 16: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna PoraPLOT Q.

Espécie	Tempo de retenção (min)
CH ₄	2,7
C ₂ H ₄	3,1
C ₂ H ₆	3,2

- **Monóxido e Dióxido de Carbono**

O cromatograma obtido pela separação dos compostos N_2 , CO, CH_4 , CO_2 e H_2O através da coluna Carboxen 1000, utilizando o método já descrito anteriormente, é mostrado na **Figura 74**.

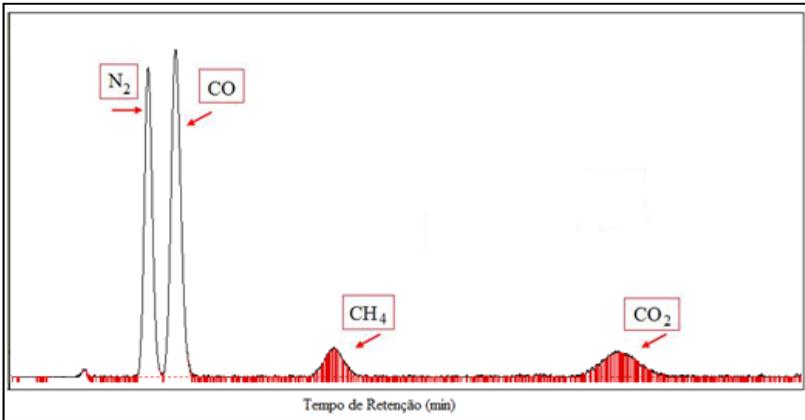


Figura 74: Perfil do cromatograma obtido para a análise do CO e CO_2 utilizando a coluna Carboxen 1000.

O tempo de retenção de cada composto encontra-se na **Tabela 17**.

Tabela 17: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Carboxen 1000.

Espécie	Tempo de retenção (min)
N_2	3,5
CO	4,1
CH_4	8,2
CO_2	15,3

- **Produtos líquidos**

O cromatograma obtido pela separação dos compostos acetaldeído, acetona, acroleína, metanol, etanol, hidroxiaçetona, ácido acético, ácido propanóico, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e glicerol através da coluna Chrompack CP-Wax58 (FFAP) CB, utilizando o método já descrito anteriormente na seção 4.3.2.3, é mostrado na **Figura 75**.

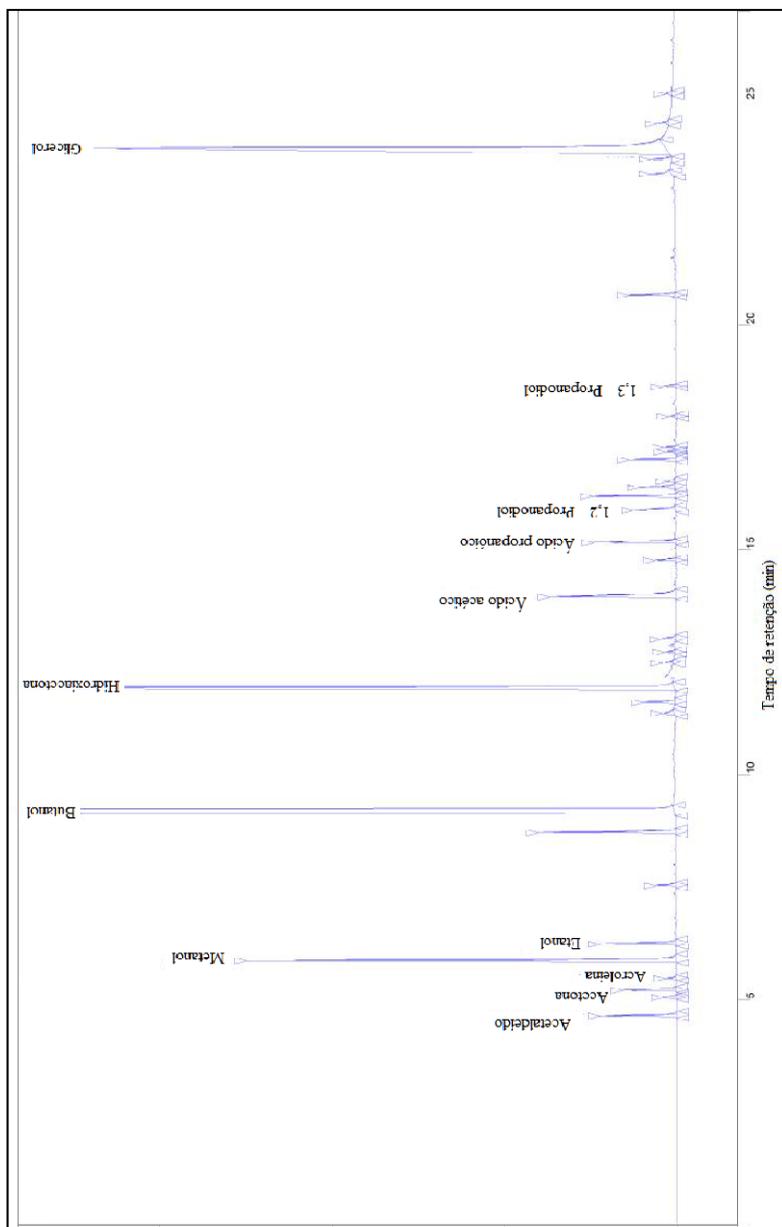


Figura 75: Perfil do cromatograma obtido para a análise dos produtos líquidos utilizando a coluna Chrompack CP-Wax58 (FFAP) CB.

O tempo de retenção de cada composto encontra-se na **Tabela 18**.

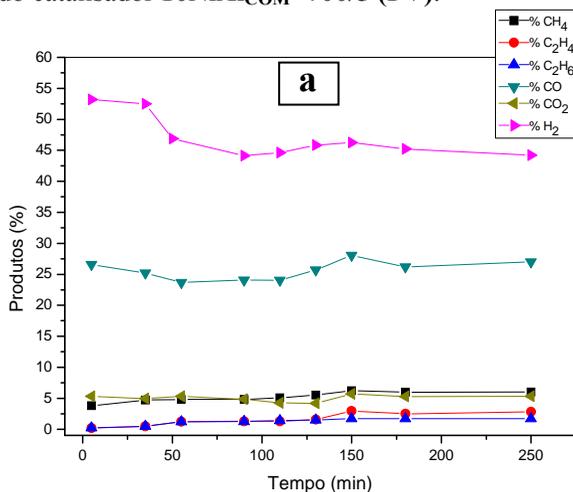
Tabela 18: Tempos de retenção para os compostos separados pela coluna Chrompack CP-Wax58 (FFAP) CB.

Espécie	Tempo de retenção (min)
Acetaldeído	4,6
Acetona	5,2
Acroleína	5,4
Metanol	5,8
Etanol	6,2
Butanol	9,2
Hidroxiacetona	11,9
Ácido acético	13,9
Ácido propanóico	15,1
1,2 - Propanodiol	15,8
1,3 - Propanodiol	18,6
Glicerol	23,9

5.5.2 Decomposição Catalítica do Glicerol – Catalisadores NiAl_{COM}

- **Efeito do teor metálico**

A **Figura 76** mostra a porcentagem dos produtos gasosos e líquidos formados durante a reação de decomposição do glicerol na presença do catalisador **10NiAl_{COM}-700/5 (FV)**.



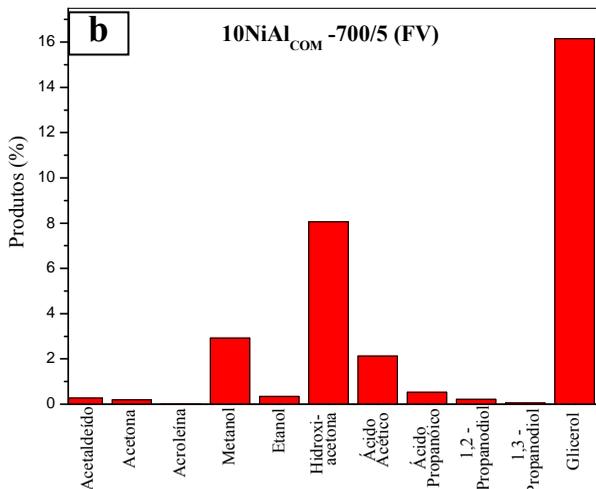
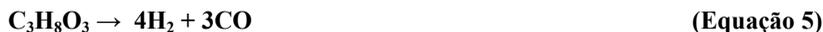


Figura 76: Percentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 10NiAl_{COM} -700/5 (FV): (a) produtos gasosos e (b) produtos líquidos. Reação realizada a 700 °C.

A reação de decomposição do glicerol, Equação 5, é bastante evidenciada devido à presença dos produtos gasosos H₂ e CO sendo que a produção de hidrogênio atingiu aproximadamente 55 % no início da reação. Pequenas quantidades de CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆ foram observadas, indicando que reações paralelas estão ocorrendo simultaneamente. A razão H₂/CO, diferente de 1,3 nesta reação, pode ter sido modificada por inúmeros fatores como temperatura reacional, composição molar, natureza do catalisador, entre outros. Valliyappan *et al.*³⁷ observaram que a produção de hidrogênio e do CO aumenta com o aumento do fluxo gasoso sugerindo que o CO é produto primário da reação de decomposição.



Segundo Wang e colaboradores¹⁸¹, a decomposição térmica parcial é mostrada pela **Equação 56**.



Os principais produtos líquidos encontrados pela análise dos produtos reacionais da reação de decomposição do glicerol com o catalisador 10NiAl_{COM} -700/5 (FV) foram dihidroxiacetona > metanol >

ácido acético > ácido propanóico > etanol > acetaldeído > 1,2-propanodiol > acetona > 1,3-propanodiol > acroleína. A presença de uma quantidade significativa de glicerol no resíduo líquido, em relação aos outros produtos, indica que a conversão não foi total.

Na **Figura 77** estão apresentadas as porcentagens dos produtos gasosos e líquidos formados durante a reação de decomposição do glicerol na presença do catalisador $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV).

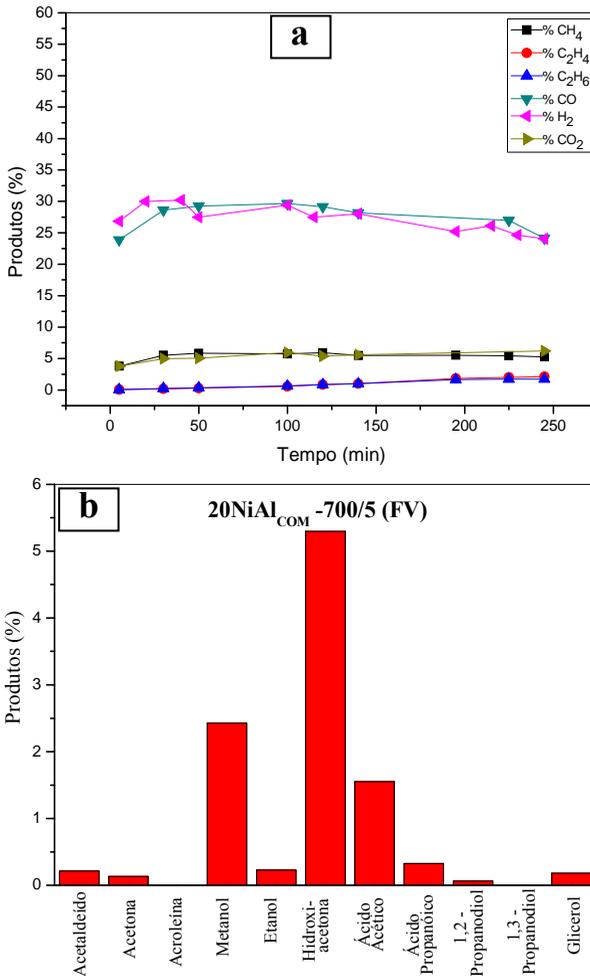


Figura 77: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV): (a) produtos gasosos e (b) produtos líquidos. Reação realizada a 700 °C.

A distribuição dos produtos reacionais formados mostrou que o aumento da quantidade de níquel (de 10 para 20 %) modificou as reações envolvidas na transformação do glicerol. A razão H_2/CO do gás de síntese formado aproximadamente igual a 1 e a formação de hidrogênio em torno de 30 % indicam que uma menor quantidade de H_2 está sendo formado por reações paralelas. Pequenas quantidades de CH_4 , CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 foram encontradas assim como verificado para o catalisador **10NiAl_{COM}-700/5 (FV)**.

A distribuição dos produtos líquidos apresentou uma pequena modificação sendo dihidroxiacetona > metanol > ácido acético > ácido propanóico > etanol > acetaldeído > acetona > 1,2-propanodiol. Os produtos 1,3-propanodiol e acroleína não foram detectados no efluente líquido. Além disso, com o aumento do teor metálico foi observado que a quantidade de produtos líquidos foi menor, em relação ao padrão butanol, que a quantidade apresentada utilizando o catalisador com 10 % de níquel.

O catalisador **20NiAl_{COM}-700/5 (FV)** apresentou uma maior conversão do glicerol quando comparado com o valor apresentado pelo catalisador com menor teor metálico. A razão glicerol/butanol para o catalisador **10NiAl_{COM}-700/5 (FV)** foi igual a 0,58 e para o catalisador contendo 20 % de metal foi em torno de 0,05, indicando uma conversão aproximadamente 10 vezes mais baixa para o catalisador com menor quantidade de níquel. Esse resultado já era esperado pois com o aumento do teor metálico tem-se uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis. Porém, como o consumo de glicerol diminuiu juntamente com a quantidade de H_2 e a porcentagem de produtos líquidos, é sugerido que o hidrogênio esteja sendo consumido em alguma reação química e formando outro produto que não tenha sido analisado neste trabalho.

Durante o ensaio do catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)** houve um aumento na pressão da linha reacional, e devido a isso, a reação foi interrompida com apenas 130 minutos de reação. Esse aumento de pressão pode ter sido ocasionado por alguma impureza, proveniente de coque ou da polimerização do glicerol, depositada na montagem reacional impedindo a passagem do fluxo gasoso. Na **Figura 78** estão apresentadas as porcentagens dos produtos gasosos e líquidos formados na reação de decomposição do glicerol na presença do catalisador contendo 30 % de metal, durante o período analisado. Esses resultados servirão somente para fins de comparação com as primeiras horas reacionais dos catalisadores de menor teor metálico.

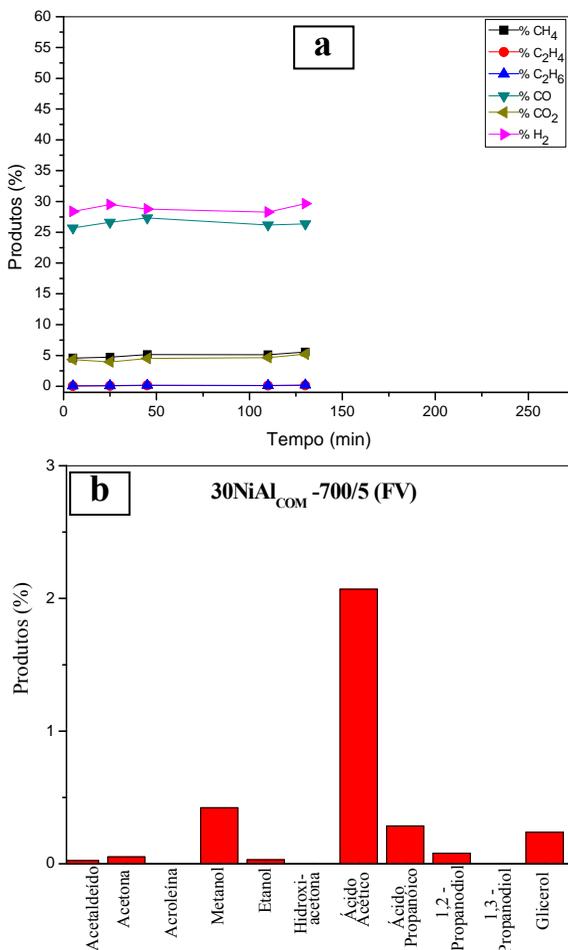


Figura 78: Porcentagem dos produtos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 30NiAl_{COM}-700/5 (FV): (a) produtos gasosos e (b) produtos líquidos. Reação realizada a 700 °C.

A distribuição dos produtos gasosos foi semelhante ao catalisador contendo 20 % de níquel. A razão H₂/CO foi próxima de 1. Os gases CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆ também estão presentes, na mesma proporção que os valores encontrados para os catalisadores 10NiAl_{COM}-700/5 (FV) e 20NiAl_{COM}-700/5 (FV). Nos resultados do efluente líquido observa-se que a dihidroxiacetona não foi formada durante as primeiras duas horas de reação e o produto que está presente em maior quantidade no efluente líquido é o ácido acético.

5.5.3 Decomposição Catalítica do Glicerol – Catalisador Ni/Al₂O₃ + CeO₂

- Efeito do promotor

A **Figura 79** mostra a porcentagem dos produtos gasosos e líquidos formados durante a reação de decomposição do glicerol na presença do catalisador **10NiAlCe -700/5 (FV)**.

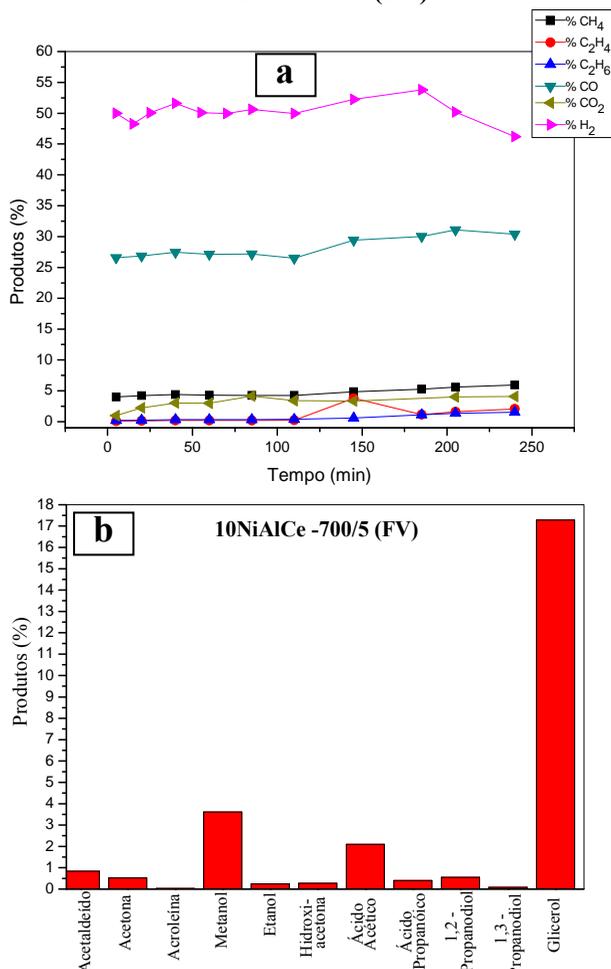


Figura 79: Porcentagem dos produtos gasosos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 10NiAlCe-700/5 (FV).
Reação realizada a 700 °C.

A distribuição dos produtos gasosos para o catalisador com a adição do promotor não apresentou modificações significativas comparado com o catalisador sem a adição de céria (**10NiAl_{COM}-700/5 (FV)**). A formação de hidrogênio foi em média de 50 % e a razão H₂/CO em torno de 1,8. Pelos resultados dos produtos líquidos, pode-se observar que o óxido de cério não influenciou na conversão do glicerol, porém desfavoreceu a reação de produção de dihidroxiacetona. Isso pode ter ocorrido pois a adição do promotor pode ter provocado alguma mudança no sítio ativo, natureza da partícula metálica, ou no suporte, onde a presença de CeO₂ diminui a quantidade de sítios ácidos do catalisador, presentes na alumina, desfavorecendo a reação de oxidação do glicerol.

5.5.4 Decomposição Catalítica do Glicerol – Catalisador NiAl_{ESF}

Os resultados dos produtos gasosos e líquidos obtidos para o catalisador **20NiAl_{ESF} – 700/5 (FV)** estão apresentados na **Figura 80**.

O comportamento do catalisador 20 % de níquel utilizando o suporte alumina preparado pelo método de complexação metal-quitosana foi semelhante ao catalisador preparado com suporte comercial, apresentando uma razão H₂/CO próxima de 1. A formação dos produtos gasosos H₂ e CO indica a presença da reação de decomposição do glicerol, equação 5, assim como os outros produtos gasosos (CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆) indicam a participação de reações paralelas.

A distribuição de formação dos produtos líquidos foi dihidroxiacetona > metanol > ácido acético > acetaldeído > ácido propanóico > acetona > etanol > 1,2-propanodiol > acroleína. O 1,3-propanodiol não foi detectado no efluente líquido. A presença de glicerol no resíduo líquido indica que a conversão do álcool não foi total.

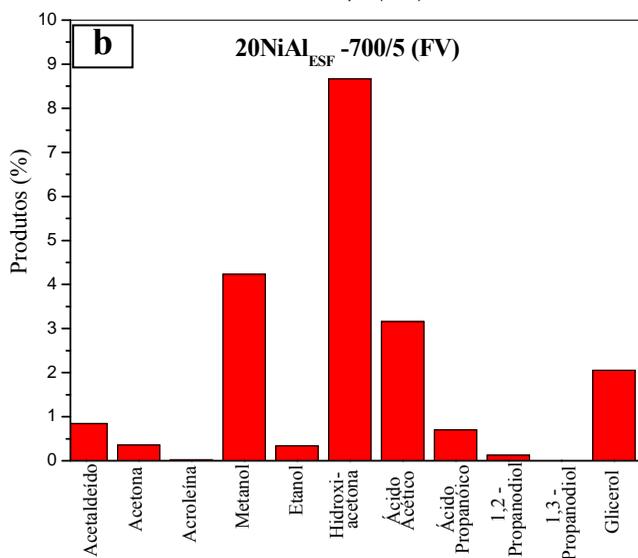
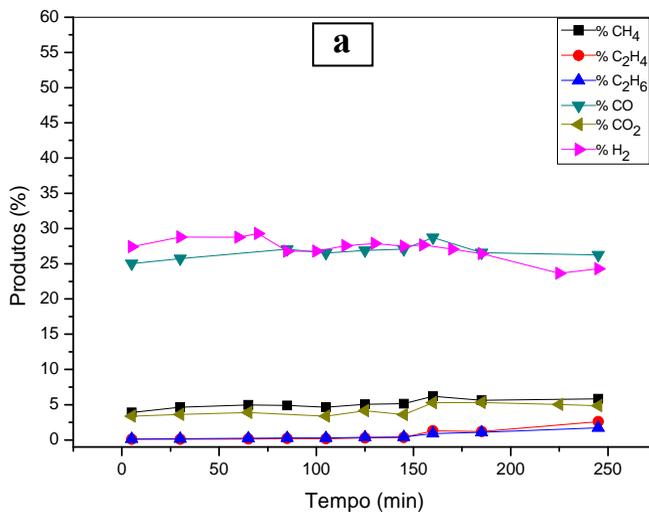


Figura 80: Porcentagem dos produtos líquidos formados através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador 20NiAl_{ESF} -700/5 (FV). Reação realizada a 700 °C.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO PRODUZIDO

5.6.1 Análise termogravimétrica

Foram realizadas análises termogravimétricas para as amostras de carbono produzido após as 4 horas da reação de decomposição do glicerol. Para o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)**, devido ao problema de pressão ocorrido durante a análise, o carbono analisado foi aquele recuperado após 2 horas de reação. As curvas termogravimétricas permitiram determinar a porcentagem de carbono, degradável até 700 °C, depositado sobre os catalisadores e a presença de impurezas e defeitos. Deve-se lembrar que a análise termogravimétrica não pode ser utilizada para identificação da forma de carbono presente na amostra, pois os materiais carbonáceos sofrem oxidação à temperaturas muito próximas.

Os termogramas das amostras de carbono produzido através da reação de decomposição do glicerol, a 700 °C, utilizando o catalisador **10NiAl_{COM}-700/5 (FV)**, pode ser visto na **Figura 81**.

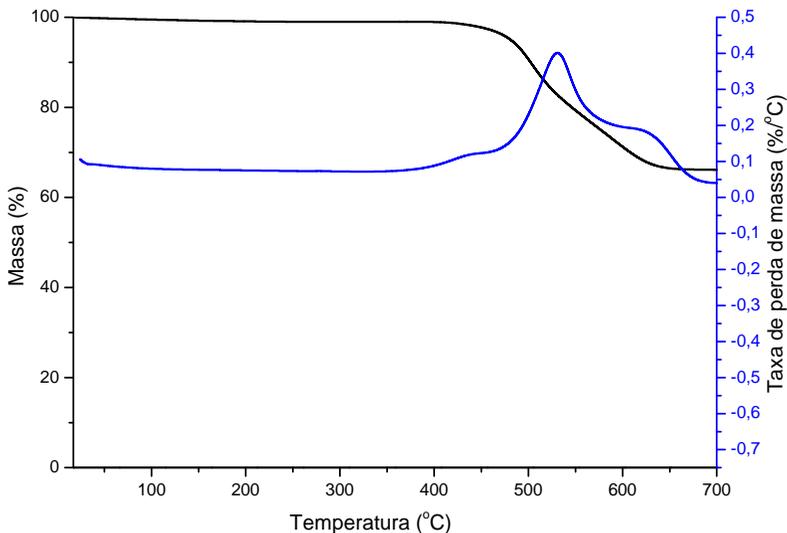


Figura 81: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador **10NiAl_{COM}-700/5 (FV)** após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.

Através das curvas termogravimétricas podemos observar que somente 35 % do material foi decomposto, indicando que a amostra possui uma pequena quantidade de carbono depositado. A inexistência de um pico em torno de 320 °C indica a ausência de carbono amorfo.^{20,158} Essa ausência sugere que o material formado é constituído somente por carbono nanoestruturado. Esse termograma apresentou três picos de perda de massa indicando a formação de materiais com diferentes estabilidades térmicas. O primeiro pico, em 440 °C indica a formação de um material mais facilmente oxidável. O segundo pico, em 530 °C, apresentou uma maior taxa de perda de massa indicando a formação de uma maior quantidade de carbono degradável a essa temperatura. O terceiro pico (624 °C) indicou a presença de material com maior estabilidade térmica.

O termograma da amostra de carbono produzido através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador **10NiAlCe - 700/5 (FV)**, obtido após 4 horas de reação, pode ser visto na **Figura 82**.

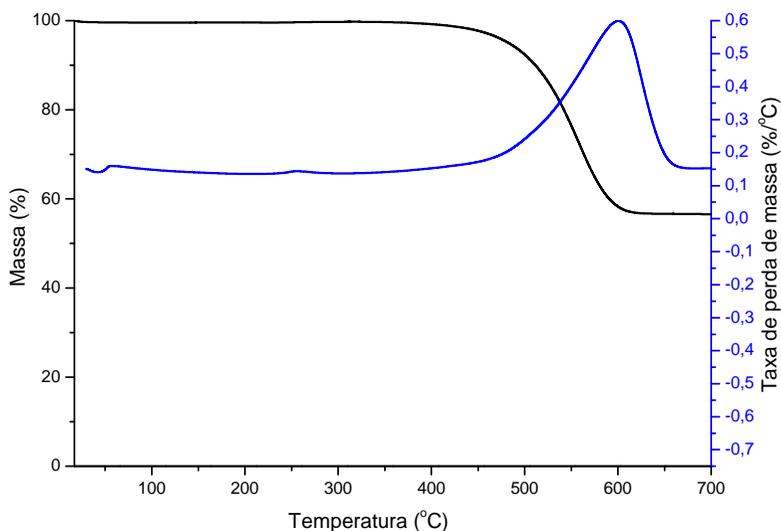


Figura 82: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador 10NiAlCe -700/5 (FV) após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.

A reação foi conduzida a 700 °C e a curva TG mostrou que o material carbonáceo obtido para esse catalisador apresentou uma perda de massa total de 44 % correspondendo a porcentagem de carbono

depositado na superfície do catalisador durante a reação. Esse aumento de material carbonáceo depositado sobre o catalisador promovido com CeO_2 pode estar relacionado à capacidade do óxido de inibir a sinterização do material. Com a presença de fases mais facilmente redutíveis, durante a etapa de redução, uma maior quantidade de níquel é reduzido aumentando o número de sítios ativos durante as 4 horas da reação de decomposição do glicerol.

O termograma da amostra de carbono produzido através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ obtido após 4 horas de reação, pode ser visto na **Figura 83**.

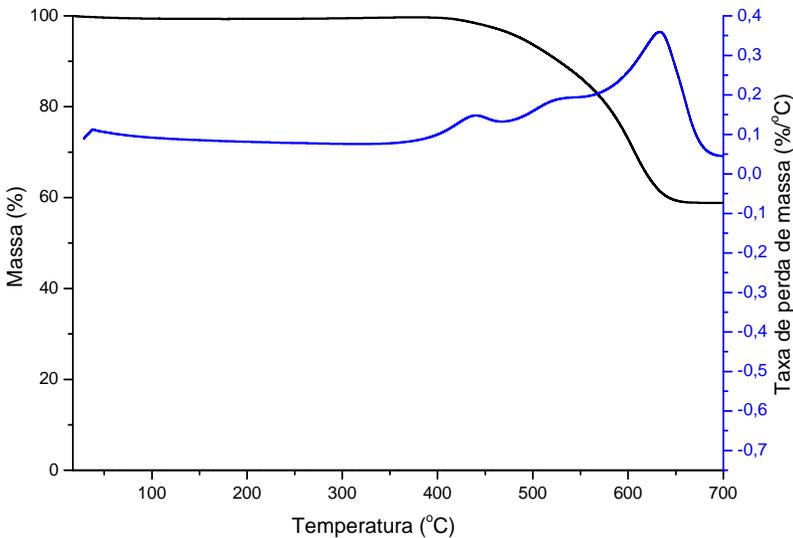


Figura 83: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) após 4 horas de reação. Reação realizada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A curva TG apresentou uma perda de massa total de 41 % indicando que o aumento do teor metálico proporcionou uma maior deposição de carbono sobre o catalisador. Esse mesmo fenômeno foi observado para o carbono formado pelos mesmos catalisadores na reação de decomposição do etanol. Assim como observado para a reação de decomposição do etanol, o catalisador $20\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) não proporcionou a formação de carbono amorfo, indicado pela presença de um pico na região de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ e se observou a presença de três picos de perda de massa indicando a formação simultânea de materiais com

diferentes estabilidades térmicas. Os picos de taxa de perda de massa em torno de 440 e 530 °C, referentes ao material menos estável, apresentaram uma menor taxa de perda de massa quando comparado com o pico em 630 °C, indicativo da taxa de perda de massa de carbono menos impuro ou mais ordenado.

A **Figura 84** mostra a curva termogravimétrica da amostra de carbono produzido através da reação de decomposição do glicerol utilizando o catalisador **20NiAl_{ESF}-700/5 (FV)**. O carbono analisado foi obtido após as 4 horas de reação, realizada a 700 °C.

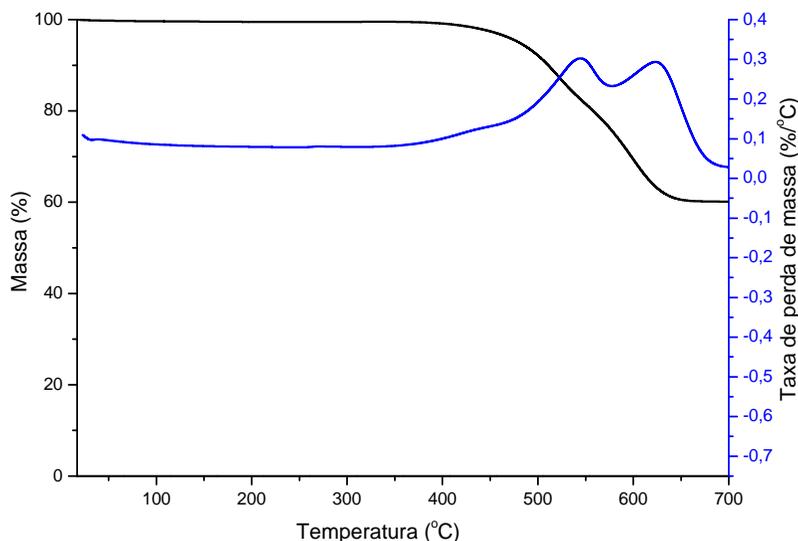


Figura 84: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador **20NiAl_{ESF}-700/5 (M)** após 4 horas de reação. Reação realizada a 700 °C.

Para esse catalisador observou-se praticamente a mesma porcentagem de perda de massa total (40 %) que para o catalisador **20NiAl_{COM}-700/5 (FV)**, porém o carbono formado é mais estável, sendo decomposto a 545 e 625 °C. Isso sugere que o catalisador preparado pelo método de complexação metal-quitosana é capaz de produzir materiais carbonáceos com menor quantidade de defeitos e impurezas.

Os resultados de ATG para o carbono produzido na reação de decomposição do glicerol, utilizando o catalisador **30NiAl_{COM}-700/5 (FV)**, na temperatura de reação de 700 °C, está apresentado na **Figura**

85. O carbono analisado foi recuperado após 2 horas de reação devido à problemas de sobresspressão na linha reacional.

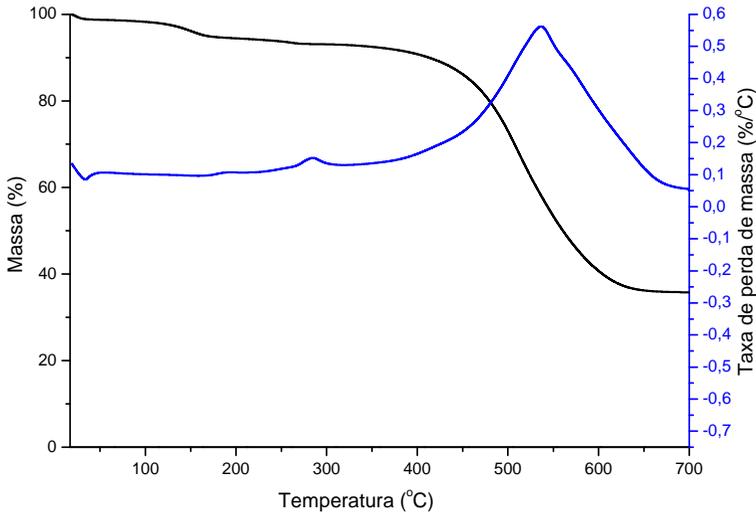


Figura 85: Curva de perda de massa e sua derivada da amostra de carbono produzida pelo catalisador $30\text{NiAl}_{\text{COM}}-700/5$ (FV) após 2 horas de reação. Reação realizada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O termograma indica a formação de carbono amorfo justificado pela presença do pico em $285\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, um pico largo é observado na região entre 400 e $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ o qual provavelmente está relacionado à presença de mais de um tipo de carbono. Porém, para tal confirmação, uma análise mais aprofundada e acurada deve ser realizada para investigar tal comportamento. Isso será realizado em uma etapa posterior a essa tese.

5.6.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para os depósitos de carbono formados durante a reação de decomposição do glicerol encontram-se na **Figura 86**. Para todas as amostras dois picos intensos foram observados.

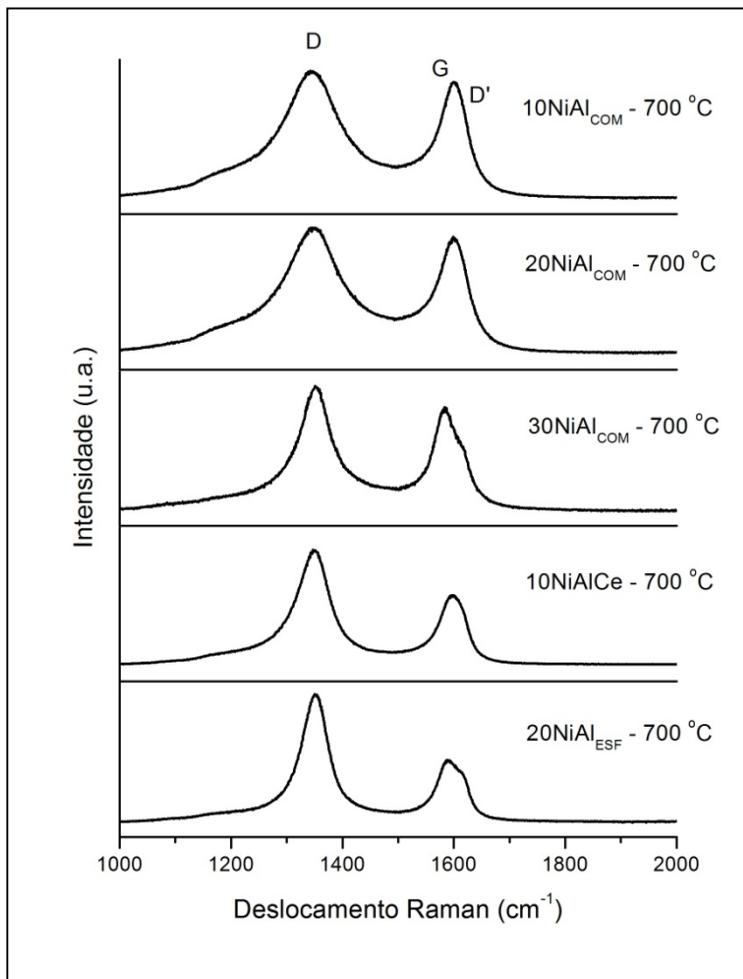


Figura 86: Espectros Raman dos depósitos de carbono, após a reação de decomposição do glicerol, utilizando os catalisadores 10NiAl_{COM}-700/5 (FV), 20NiAl_{COM}-700/5 (FV), 30NiAl_{COM}-700/5 (FV), 10NiAlCe-700/5 (FV) e 20NiAl_{ESF}-700/5 (FV) com as reações realizadas a 700 °C.

O primeiro em torno de 1345 – 1352 cm^{-1} , referente ao pico D e que está relacionado à presença de materiais carbonáceos apresentando impurezas ou defeitos. O segundo, entre 1576 e 1597 cm^{-1} , atribuído ao pico G e indicando estruturas de carbono ordenado ou grafítico. Além disso, juntamente com a banda G está presente o pico D' que neste caso

foi deconvoluído pelo próprio software sendo suas frequências e intensidades das bandas D e G apresentadas na **Tabela 19**.

Tabela 19: Frequências e intensidades das bandas D e G obtidas do espectro Raman.

Catalisador	Frequência (cm ⁻¹)			I _D (u.a.)	I _G (u.a.)	I _D /I _G
	Banda D	Banda G	Banda D'			
10NiAl_{COM}-700/5 (FV)	1345,60	1592,07	1610,23	3575,33	3186,33	1,12
20NiAl_{COM}-700/5 (FV)	1348,03	1589,13	1605,93	3068,00	2549,67	1,20
30NiAl_{COM}-700/5 (FV)	1351,00	1580,20	1610,87	1586,00	1341,00	1,21
10NiAlCe-700/5 (FV)	1348,03	1589,87	1610,27	4123,67	2337,00	1,78
20NiAl_{ESF}-700/5 (FV)	1348,70	1588,00	1611,57	3065,67	2088,00	1,51

A relação entre as bandas D e G (I_D/I_G) indicaram que o carbono formado na reação de decomposição do glicerol é mais puro ou menos defeituoso do que quando a reação é conduzida com etanol. A adição do promotor óxido de cério no catalisador Ni/Al₂O₃ proporcionou, entre esses catalisadores, um maior valor I_D/I_G indicando nanotubos de qualidade inferior. O aumento do teor metálico também proporcionou carbonos mais defeituosos, assim como o catalisador preparado com a alumina obtida pelo método de complexação metal-quitosana.

Segundo a proposição de Arepalli e colaboradores¹⁶⁵, a posição da banda D entre 1345 e 1352 cm⁻¹ sugere a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões da caracterização dos catalisadores preparados, seu desempenho frente às reações de decomposição do etanol e do glicerol e a caracterização do carbono formado são as seguintes:

- As análises texturais revelaram que o aumento do teor metálico diminui as áreas superficiais e volume de poros dos materiais preparados sugerindo um maior recobrimento do suporte pelo metal, sendo este depositado também no interior dos poros. O aumento da temperatura de calcinação também proporciona a diminuição da área superficial possivelmente devido a processos de sinterização. A calcinação utilizando fornos diferentes influencia nas características do material formado, sendo que o forno mufla proporciona uma menor interação metal-suporte, levando conseqüentemente a maiores valores de área superficial.

- Os resultados de DRX mostraram que os suportes, alumina e sílica, apresentaram estruturas amorfas e o suporte óxido de magnésio possui sua estrutura mais cristalina. O aumento do teor de níquel sobre o suporte alumina propiciou a formação do óxido de níquel enquanto os catalisadores com 10 e 20 % de níquel possuíam em sua estrutura somente a fase aluminato de níquel.

- Pelos perfis de RTP foi possível observar que os catalisadores com maior teor metálico apresentaram um maior consumo de hidrogênio. Com o aumento da temperatura de calcinação a interação metal-suporte é favorecida assim como a decomposição total do sal de níquel utilizado na impregnação do suporte. Os ensaios para as amostras de cobalto suportado em alumina indicaram a ausência da fase Co_3O_4 e a presença de Co_3AlO_6 , $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ e CoAl_2O_4 , na sua estrutura. O perfil de RTP para o material preparado com o suporte MgO apresentou um sistema pouco redutível com três regiões de máximos consumos de H_2 (entre 400 e 900 °C) porém não promovendo total redução do material.

- A caracterização da quitosana utilizada para o preparo do suporte alumina pelo método metal-quitosana apresentou um grau de desacetilação de 91,67 % e elevada massa molar. Através das análises de IV e DRX foi confirmado que, a partir do método de complexação metal-quitosana proposto, houve a formação da fase alumina, porém esse suporte não apresentou características superiores ao suporte

comercial podendo estar associado à elevada temperatura de calcinação empregada.

- Os testes catalíticos realizados para a reação de decomposição do etanol mostraram que os catalisadores com 10 e 20 % de metal favoreceram, à baixas temperaturas (500 °C), a reação de desidratação do etanol sobre os sítios ácidos da alumina. Com o aumento da temperatura (700 °C), a decomposição do etanol é favorecida. O aumento do teor metálico desfavoreceu a formação de etileno devido à presença de um maior número de sítios ativos disponíveis para proporcionar a reação de decomposição. O aumento no tempo de calcinação do catalisador de 5 para 10 horas não levou a nenhuma modificação na distribuição dos produtos reacionais obtidos após o teste catalítico. Os suportes MgO e SiO₂ proporcionaram a reação de desidrogenação do etanol e não apresentaram conversão total do álcool.

- Os testes catalíticos realizados para a reação de decomposição do glicerol mostraram que o catalisador com 10 % de níquel atingiu uma maior produção de H₂, apresentando uma razão H₂/CO aproximadamente 1,8. A principal reação envolvida foi a decomposição do glicerol confirmada pela presença de H₂ e CO. A formação de pequenas quantidades de outros produtos gasosos (CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆) evidenciou a presença de reações paralelas. A adição do promotor CeO₂ não proporcionou modificações significativas nos produtos formados porém desfavoreceu a reação de produção de dihidroxiacetona. O uso do catalisador com 20 % de metal indicou uma maior conversão do glicerol, apresentando resultados semelhantes ao catalisador de menor teor metálico, com uma razão H₂/CO próxima de 1. O catalisador preparado com o suporte obtido através do método complexação metal-quitosana também não influenciou nos produtos reacionais. A distribuição dos principais produtos líquidos tanto para os catalisadores com 10 % como para os catalisadores com 20 % de níquel foi dihidroxiacetona > metanol > ácido acético > outros.

- Os resultados de ATG indicaram a presença de diferentes temperaturas de decomposição do material carbonáceo depositado sobre os catalisadores. A presença de impurezas e/ou defeitos nas nanoestruturas de carbono diminuiu a estabilidade térmica desses materiais. O aumento do teor metálico proporcionou uma maior porcentagem de perda de massa total indicando um elevado depósito de carbono conforme se vai aumentando a porcentagem de níquel. O

aumento da temperatura de reação proporciona carbono mais estável, sendo decomposto a mais alta temperatura.

- Nas análises de Raman, a razão entre as bandas D e G mostraram que, o carbono formado na decomposição do glicerol é mais puro e/ou contém menos defeitos do que o carbono depositado durante a reação usando o etanol. Em ambas as reações, o aumento do teor metálico gerou carbono com mais impurezas podendo isso estar associado à maior quantidade de partículas de metal juntamente com as nanoestruturas. O aumento da temperatura de reação de 500 para 700 °C também aumentou a razão I_D/I_G indicando que as fibras de carbono, que foram formadas à temperaturas de reação mais baixas, são menos defeituosas que os nanotubos formados a 700 °C. A adição do promotor óxido de cério no catalisador de Ni/Al₂O₃ ocasionou um grande aumento de impurezas e/ou defeitos nas nanoestruturas de carbono formadas durante a reação de decomposição do glicerol. O mesmo aumento foi observado para o carbono depositado sobre o catalisador onde o suporte alumina foi preparado pelo método complexação metal-quitosana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 *Key World Energy Statistics*. 2009, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: Paris. p. 82.
- 2 KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P., *Manual de Biodiesel*. **2006**, Edgard Blücher: São Paulo. 352.
- 3 *Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011*, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A., Editor: Brasília. p. 114.
- 4 CORREIA, A. D., *O Futuro sem Petróleo*, in *Revista da armada*. 2007: Lisboa.
- 5 LIMA, P. C. R., *O Biodiesel e a Inclusão Social*, DEPUTADOS, C. L. D. C. D., Editor. 2004: Brasília. p. 33.
- 6 NEHEMIAS JÚNIOR, M.; SOUZA, P. H. G.; PEREIRA, R. E.; CARVALHO, L. M.; FARIA, W. L. S.; SALES, A. S.; BOM, E. P. S.; ARANDA, D. A. G., *Produção de biodiesel etílico utilizando misturas de óleo de fritura e óleo de soja por catálise básica*, in *12º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*. 2003: Angra dos Reis.
- 7 DEPLEDGE, J., *CONTINUING KYOTO: Extending Absolute Emission Caps to Developing Countries*, in *BUILDING ON THE KYOTO PROTOCOL: OPTIONS FOR PROTECTING THE CLIMATE*, BAUMERT, K. A.; BLANCHARD, O.; LLOSA, S.; PERKAUS, J. F., Editors. WORLD RESOURCES INSTITUTE. **2002**.
- 8 *Relatório da ONU pede urgência para salvar o planeta*, in *Brasil Responsável*. 2008: São Paulo.
- 9 SILVA, E. P. D.; CAMARGO, J. C.; SORDI, A.; SANTOS, A. M. R., *Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento*, in *MultiCiência: Revista Interdisciplinar dos Centros e Núcleos da Unicamp*. 2003.
- 10 ROSTRUP-NIELSEN, T. *Manufacture of hydrogen*. *Catalysis Today*, **2005**, *106(1-4)*, 293-296.
- 11 ARMOR, J. N. *The multiple roles for catalysis in the production of H₂*. *Applied Catalysis A: General*, **1999**, *176(2)*, 159-176.
- 12 ROSEN, M. A.; SCOTT, D. S. *Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes*. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1998**, *23(8)*, 653-659.

- 13 MARQUEVICH, M.; SONNEMANN, G. W.; CASTELLS, F.; MONTANÉ, D. *Life cycle inventory analysis of hydrogen production by the steam-reforming process: comparison between vegetable oils and fossil fuels as feedstock*. Green Chemistry, **2002**, 4, 414–423.
- 14 LEVIN, D. B.; PITT, L.; LOVE, M. *Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application*. International Journal of Hydrogen Energy, **2004**, 29(2), 173-185.
- 15 DEMIRBAS, A. *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science, **2007**, 33(1), 1-18.
- 16 TORRES, E. A.; CHIRINOS, H. D.; ALVES, C. T.; SANTOS, D. C.; CAMELIER, L. A., *Biodiesel: o combustível para o novo século*, in *Bahia Análise & Dados*. 2006.
- 17 FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; KOTA, K.; BANDI, R. *Glycerol based automotive fuels from future biorefineries*. Fuel, **2007**, 86(17-18), 2806-2809.
- 18 PINTO, B. P.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A., *Efeito da Temperatura de Pré-Tratamento na Atividade Catalítica do Ácido Nióbico em Reações de Acetilação da Glicerina*, in *14º Congresso Brasileiro de Catálise*. 2007: Porto de Galinhas.
- 19 SCHUSTER, M., *A estratégia do biocombustível brasileiro*, in *Brasil Responsável*. 2008: São Paulo.
- 20 LI, W.; WANG, H.; REN, Z.; WANG, G.; BAI, J. *Co-production of hydrogen and multi-wall carbon nanotubes from ethanol decomposition over Fe/Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, 84(3-4), 433-439.
- 21 IJIMA, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, **1991**, 354, 56-58.
- 22 FARIA, R. C. M.; REZENDE, M. J. C.; REZENDE, C. M.; PINTO, A. C. *Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas*. Química Nova, **2007**, 30, 1900-1905.
- 23 RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. *An overview of enzymatic production of biodiesel*. Bioresource Technology, **2008**, 99(10), 3975-3981.
- 24 SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. *Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2004**, 257(2), 213-223.

- 25 MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2006**, *10*(3), 248-268.
- 26 GERPEN, J. V. *Biodiesel processing and production*. Fuel Processing Technology, **2005**, *86*(10), 1097-1107.
- 27 ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. *Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica*. Revista Analytica, **2006-2007**, (6), 56 – 62.
- 28 ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L., *Química Orgânica*. 2 ed. **1976**, LTC: Rio de Janeiro.
- 29 KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. *New biocomponents from glycerol*. Applied Catalysis A: General, **2006**, *306*, 128-133.
- 30 ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. *Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts*. Renewable Energy, **2008**, *33*(5), 1097-1100.
- 31 YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. *Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry*. Current Opinion in Biotechnology, **2007**, *18*(3), 213-219.
- 32 MENEZES, A. O.; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A., *Reforma em fase aquosa do glicerol sobre catalisadores de platina suportados em óxidos básicos*, in *14º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*. 2007: Porto de Galinhas.
- 33 LUQUE, R.; BUDARIN, V.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. *Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials*. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, *82*(3-4), 157-162.
- 34 ARECHEDERRA, R. L.; TREU, B. L.; MINTEER, S. D. *Development of glycerol/O₂ biofuel cell*. Journal of Power Sources, **2007**, *173*(1), 156-161.
- 35 ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S. R.; FILIP TO, S. D.; MARK BRICKA, R.; STEELE, P. H.; HARYANTO, A. *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol*. International Journal of Hydrogen Energy, **2007**, *32*(14), 2875-2880.
- 36 ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. *Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over*

- alumina-supported metal catalysts*. *Catalysis Today*, **2007**, 129(3-4), 355-364.
- 37 VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. *Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas*. *Bioresource Technology*, **2008**, 99(10), 4476-4483.
- 38 GUÉRIN, H., *Chimie Physique, Tome I*. **1968**, Dunod Universite: Paris.
- 39 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., *CATÁLISE HETEROGÊNEA*. **1989**, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa.
- 40 CHOPEY, N. P., *Handbook of Chemical Engineering Calculations* **2004**, McGraw-Hill: New York.
- 41 CIOLA, R., *Fundamentos de Catálise*. 1a ed. **1981**, Editora Moderna: São Paulo.
- 42 *IBT-Instituto Brasileiro de Petróleo/ Comissão de Catálise - Manual de Catálise* 1984: Rio de Janeiro.
- 43 DUPONT, J. *A CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 25 ANOS: UMA HISTÓRIA DE SUCESSO*. *Química Nova*, **2002**, 25(supl.1), 12-13.
- 44 SOUZA, M. D. M. V. M., *GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO GÁS NATURAL PARA CÉLULAS COMBUSTÍVEIS*, in *Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia*. 2004.
- 45 JONG, K. P. D., *Synthesis of Solid Catalysts*. **2009**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. 401.
- 46 SOMORJAI, G. A. *The Catalytic Hydrogenation of Carbon Monoxide. The Formation of C₁ Hydrocarbons*. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **1981**, 23(1), 189 - 202.
- 47 TRIMM, D. L., *Design of Industrial Catalysts*. 1^a edição ed. **1980**, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam.
- 48 LIBERATORI, J. W. C.; RIBEIRO, R. U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. *Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 327(2), 197-204.
- 49 MUROYAMA, H.; NAKASE, R.; MATSUI, T.; EGUCHI, K. *Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide*. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35(4), 1575-1581.

- 50 RESINI, C.; MONTANARI, T.; BARATTINI, L.; RAMIS, G.; BUSCA, G.; PRESTO, S.; RIANI, P.; MARAZZA, R.; SISANI, M.; MARMOTTINI, F.; COSTANTINO, U. *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path*. Applied Catalysis A: General, **2009**, 355(1-2), 83-93.
- 51 BOND, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*. 2 ed. **1987**, Clarendon Press: Oxford.
- 52 SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. *Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol*. Química Nova, **2005**, 28, 587-590.
- 53 MARIÑO, F.; BOVERI, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. *Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/[gamma]-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni*. International Journal of Hydrogen Energy, **2001**, 26(7), 665-668.
- 54 MAS, V.; KIPREOS, R.; AMADEO, N.; LABORDE, M. *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method*. International Journal of Hydrogen Energy, **2006**, 31(1), 21-28.
- 55 AUROUX, A.; GERVASINI, A. *Infrared Spectroscopic Study of the Acidic Character of Modified Alumina Surfaces*. Adsorption Science & Technology, **2003**, 21(8), 721-737.
- 56 LODZIANA, Z.; NORSEKOV, J. K.; STOLTZE, P. *The stability of the hydroxylated (0001) surface of alpha-Al₂O₃*. The Journal of Chemical Physics, **2003**, 118(24), 11179-11188.
- 57 GLEITER, H. *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, **2000**, 48(1), 1-29.
- 58 XIONG, H.; ZHANG, Y.; WANG, S.; LI, J. *Fischer-Tropsch synthesis: the effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst*. Catalysis Communications, **2005**, 6(8), 512-516.
- 59 LLORCA, J.; PISCINA, P. R. D. L.; SALES, J.; HOMS, N. *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*. Chemical Communications, **2001**, (7), 641-642.

- 60 FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*. Journal of Catalysis, **2004**, 225(2), 439-452.
- 61 XU, B.-Q.; WEI, J.-M.; WANG, H.-Y.; SUN, K.-Q.; ZHU, Q.-M. *Nano-MgO: novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane*. Catalysis Today, **2001**, 68(1-3), 217-225.
- 62 SATO, K.; SAGO, F.; NAGAOKA, K.; TAKITA, Y. *Preparation and characterization of active Ni/MgO in oxidative steam reforming of n-C₄H₁₀*. International Journal of Hydrogen Energy, **2010**, 35(11), 5393-5399.
- 63 TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T.; WANG, P.; KOSAKA, T.; TAKAKI, K. *Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay*. Journal of Catalysis, **2004**, 221(1), 43-54.
- 64 TRIMM, D. L. *Catalysts for the control of coking during steam reforming*. Catalysis Today, **1999**, 49(1-3), 3-10.
- 65 CAVALLARO, S. *Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts*. Energy & Fuels, **2000**, 14(6), 1195-1199.
- 66 FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. *Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC*. Journal of Power Sources, **2002**, 108(1-2), 53-57.
- 67 FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G.; DONATO, S.; CAVALLARO, S. *H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts*. Catalysis Communications, **2004**, 5(10), 611-615.
- 68 PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. *Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia*. Química Nova, **2005**, 28, 544-547.
- 69 DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. D. *Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz*. Química Nova, **2006**, 29, 1175-1179.
- 70 GAZSI, A.; KOÓS, A.; BÁNSÁGI, T.; SOLYMOSI, F. *Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts*. Catalysis Today, *In Press, Corrected Proof*.
- 71 BOROWIECKI, T.; GOLEBIEWSKI, A.; STASINSKA, B. *Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel*

- catalysts for the steam reforming of hydrocarbons*. Applied Catalysis A: General, **1997**, 153(1-2), 141-156.
- 72 HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. *Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts*. Journal of Catalysis, **1998**, 178(1), 14-25.
- 73 CENTENO, M. A.; PAULIS, M.; MONTES, M.; ODRIOZOLA, J. A. *Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2002**, 234(1-2), 65-78.
- 74 DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. *Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2003**, 253(1), 135-150.
- 75 GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. *Sol-Gel preparation of supported metal catalysts*. Catalysis Today, **1997**, 35(3), 293-317.
- 76 LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. *Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, **2006**, 66(1-2), 29-39.
- 77 KUGAI, J.; VELU, S.; SONG, C. *Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production*. Catalysis Letters, **2005**, 101(3), 255-264.
- 78 JI, L.; LIN, J.; ZENG, H. C. *Metal-Support Interactions in Co/Al₂O₃ Catalysts: A Comparative Study on Reactivity of Support*. The Journal of Physical Chemistry B, **2000**, 104(8), 1783-1790.
- 79 BENVENUTTI, E. V.; DAVANZO, C. U. *Estudo por espectroscopia no infravermelho da interação metal-suporte em Pt/TiO₂. A influência da adsorção de hidrogênio*. Química Nova, **1999**, 22, 674-676.
- 80 VANNICE, M. A.; WANG, S. Y.; MOON, S. H. *The effect of SMSI (strong metal-support interaction) behavior on CO adsorption and hydrogenation on Pd catalysts : I. IR spectra of adsorbed CO prior to and during reaction conditions*. Journal of Catalysis, **1981**, 71(1), 152-166.
- 81 ZHANG, J.; XU, H.; JIN, X.; GE, Q.; LI, W. *Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La-Al₂O₃*

- catalysts for NH₃ decomposition*. Applied Catalysis A: General, **2005**, 290(1-2), 87-96.
- 82 JOHNSON, B. G.; BARTHOLOMEW, C. H.; GOODMAN, D. W. *The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt*. Journal of Catalysis, **1991**, 128(1), 231-247.
- 83 FOGLER, H. S., *Elementos de engenharia das reações químicas*. 3ª edição ed. **1999**, Prentice Hall: New York.
- 84 RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. *Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts*. Catalysis Letters, **2001**, 73(2-4), 99-105.
- 85 TOMISHIGE, K.; CHEN, Y.-G.; FUJIMOTO, K. *Studies on Carbon Deposition in CO₂ Reforming of CH₄ over Nickel-Magnesia Solid Solution Catalysts*. Journal of Catalysis, **1999**, 181(1), 91-103.
- 86 CLARKE, S. H.; DICKS, A. L.; POINTON, K.; SMITH, T. A.; SWANN, A. *Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells*. Catalysis Today, **1997**, 38(4), 411-423.
- 87 LUCRÉDIO, A. F. "*Aplicação de catalisadores de níquel e cobalto preparados via precursores do tipo hidrotalcita nas reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano*". Tese (Doutorado em Química) - Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, **2007**.
- 88 CHEN, Y. G.; YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. *Noble metal promoted Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂*. Catalysis Letters, **1996**, 39(1-2), 91-96.
- 89 CHEN, Y.-G.; TOMISHIGE, K.; YOKOYAMA, K.; FUJIMOTO, K. *Catalytic Performance and Catalyst Structure of Nickel-Magnesia Catalysts for CO₂ Reforming of Methane*. Journal of Catalysis, **1999**, 184(2), 479-490.
- 90 TAKEZAWA, N.; IWASA, N. *Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals*. Catalysis Today, **1997**, 36(1), 45-56.
- 91 FAJARDO, H. V. "*Desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas para geração de hidrogênio a partir do processo de reforma a vapor do etanol*". Tese (Doutorado

- em química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2008**.
- 92 MARUYAMA, S.; KOJIMA, R.; MIYAUCHI, Y.; CHIASHI, S.; KOHNO, M. *Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol*. Chemical Physics Letters, **2002**, 360(3-4), 229-234.
- 93 WANG, G.; WANG, H.; TANG, Z.; LI, W.; BAI, J. *Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, **2009**, 88(1-2), 142-151.
- 94 LI, M.; GUO, W.; JIANG, R.; ZHAO, L.; SHAN, H. *Decomposition of Ethanol on Pd(111): A Density Functional Theory Study*. Langmuir, **2009**, 26(3), 1879-1888.
- 95 CHOI, Y.; LIU, P. *Understanding of ethanol decomposition on Rh(1 1 1) from density functional theory and kinetic Monte Carlo simulations*. Catalysis Today, In Press, Corrected Proof.
- 96 DE LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. *Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation*. Applied Catalysis A: General, **2009**, 352(1-2), 95-113.
- 97 BARTHOS, R.; SZÉCHENYI, A.; KOÓS, Á.; SOLYMOSI, F. *The decomposition of ethanol over Mo₂C/carbon catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2007**, 327(1), 95-105.
- 98 DIAO, J.; WANG, H.; LI, W.; WANG, G.; REN, Z.; BAI, J. *Effect of C-supported Co catalyst on the ethanol decomposition to produce hydrogen and multi-walled carbon nanotubes*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, **2010**, 42(9), 2280-2284.
- 99 PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. *Os nanomateriais e a questão ambiental*. Química Nova, **2010**, 33, 421-430.
- 100 MELECHKO, A. V.; MERKULOV, V. I.; MCKNIGHT, T. E.; GUILLORN, M. A.; KLEIN, K. L.; LOWNDES, D. H.; SIMPSON, M. L. *Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly*. Journal of Applied Physics, **2005**, 97(4), 041301-041339.
- 101 LIM, S.; CIUPARU, D.; PAK, C.; DOBEK, F.; CHEN, Y.; HARDING, D.; PFEFFERLE, L.; HALLER, G. *Synthesis and*

- Characterization of Highly Ordered Co-MCM-41 for Production of Aligned Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)*. The Journal of Physical Chemistry B, **2003**, 107(40), 11048-11056.
- 102 TRIANTAFYLIDIS, K. S.; KARAKOULIA, S. A.; GOURNIS, D.; DELIMITIS, A.; NALBANDIAN, L.; MACCALLINI, E.; RUDOLF, P. *Formation of carbon nanotubes on iron/cobalt oxides supported on zeolite-Y: Effect of zeolite textural properties and particle morphology*. Microporous and Mesoporous Materials, **2008**, 110(1), 128-140.
- 103 CHEN, C.-M.; DAI, Y.-M.; HUANG, J. G.; JEHNG, J.-M. *Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method*. Carbon, **2006**, 44(9), 1808-1820.
- 104 LI, Y.; ZHANG, X. B.; TAO, X. Y.; XU, J. M.; HUANG, W. Z.; LUO, J. H.; LUO, Z. Q.; LI, T.; LIU, F.; BAO, Y.; GEISE, H. J. *Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst*. Carbon, **2005**, 43(2), 295-301.
- 105 CHEN, Y.; CIUPARU, D.; LIM, S.; HALLER, G. L.; PFEFFERLE, L. D. *The effect of the cobalt loading on the growth of single wall carbon nanotubes by CO disproportionation on Co-MCM-41 catalysts*. Carbon, **2006**, 44(1), 67-78.
- 106 BADDOUR, C. E.; BRIENS, C. *Carbon Nanotube Synthesis: A Review*. INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING, **2005**, 3, Review R3.
- 107 JEONG, N.; LEE, J. *Growth of filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism*. Journal of Catalysis, **2008**, 260(2), 217-226.
- 108 ZHAO, Q.; LI, Y.; ZHOU, X.; JIANG, T.; LI, C.; YIN, H. *Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by the pyrolysis of ethanol on Fe/MCM-41 mesoporous molecular sieves*. Superlattices and Microstructures, **2010**, 47(3), 432-441.
- 109 CHAUDHARI, S. T.; BEJ, S. K.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. *Steam Gasification of Biomass-Derived Char for the Production of Carbon Monoxide-Rich Synthesis Gas*. Energy & Fuels, **2001**, 15(3), 736-742.

- 110 STEYNBERG, A. P.; NEL, H. G. *Clean coal conversion options using Fischer-Tropsch technology*. Fuel, **2004**, 83(6), 765-770.
- 111 DAUENHAUER, P. J.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D. *Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates*. Journal of Catalysis, **2006**, 244(2), 238-247.
- 112 ZHOU, C.-H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.-X.; LU, G. Q. *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*. Chemical Society Reviews, **2008**, 37(3), 527-549.
- 113 SILVA, M. W. A.; PINHEIRO, A. N.; LONGHINOTTI, E.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA, A. C., *Produção de intermediários químicos valiosos a partir da glicerina oriunda do biodiesel*, in *14º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*. 2007: Porto de Galinhas.
- 114 CASTRO, G. P.; FIGUEIRA, C. E.; MARTINS, D. F.; MARCHIONI, D. F.; FONTES, M. C.; MARQUES, F. S.; FRAGA, V.; ARCELO, A.; JUNIOR, A.; SOARES, R. R., *Análise termodinâmica da reação de reforma do glicerol e do sorbitol para produção de combustíveis e insumos químicos.*, in *14º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*. 2007: Porto de Galinhas.
- 115 CLAUDE, S., *Research of new outlets for glycerol – Recent developments in France*. Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie. **2009**, John Wiley & Sons, Inc. 137-143.
- 116 SLINN, M.; KENDALL, K.; MALLON, C.; ANDREWS, J. *Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen*. Bioresource Technology, **2008**, 99(13), 5851-5858.
- 117 CUTLER, A. H.; ANTAL, M. J.; JONES, M. *Kinetics and mechanism of the vapor phase pyrolysis of 1,3-dioxolane in steam*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **1987**, 12(3-4), 223-242.
- 118 FRANCO, C.; PINTO, F.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. *The study of reactions influencing the biomass steam gasification process[small star, filled]*. Fuel, **2003**, 82(7), 835-842.
- 119 CHAUDHARI, S. T.; BAKHSHI, N. N., *Steam gasification of chars and bio-oil*, in *Report to Bioenergy Development*

- Program Renewable Energy Branch*. 2002, Energy, Mines and Resources Canada: Ottawa, Canada. p. 396-436.
- 120 ALMERINDO, G. I. "*PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO*". tese (Doutorado em química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2010**.
- 121 FAJARDO, H. V.; MARTINS, A. O.; DE ALMEIDA, R. M.; NODA, L. K.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A. *Synthesis of mesoporous Al₂O₃ macrospheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane*. *Materials Letters*, **2005**, 59(29-30), 3963-3967.
- 122 DE ALMEIDA, R. M.; FAJARDO, H. V.; MEZALIRA, D. Z.; NUERNBERG, G. B.; NODA, L. K.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V. *Preparation and evaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 259(1-2), 328-335.
- 123 PEREGO, C.; VILLA, P. *Catalyst preparation methods*. *Catalysis Today*, **1997**, 34(3-4), 281-305.
- 124 GREGG, S. J.; SING, K. S. W., *Adsorption, Surface area and Porosity*. 2 ed. **1982**, Academic Press: London. 303.
- 125 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, 60, 309-319.
- 126 MITROPOULOS, A. C. *The Kelvin equation*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 317(2), 643-648.
- 127 RODELLA, C. B. "*Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportado em TiO₂*". Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, **2001**.
- 128 BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, 73, 373-380.
- 129 HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R., *Princípios de Análise Instrumental*. 6 ed. **2009**, Bookman: Porto Alegre. 1056.

- 130 SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. *On the preparation and characterization of chitosan hydrochloride*. Polymer Bulletin, **1999**, 42(2), 159-166.
- 131 BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F. M.; ARGÜELLES-MONAL, W.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. *An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization*. Polymer, **2001**, 42(8), 3569-3580.
- 132 ALBERTON, A. L. "REFORMA A VAPOR DE ETANOL SOBRE CATALISADORES DE Ni/Al₂O₃". Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2006**.
- 133 TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. *Effects of alumina incorporation in coprecipitated NiO-Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2000**, 190(1-2), 61-72.
- 134 CHEN, J.; MA, Q.; RUFFORD, T. E.; LI, Y.; ZHU, Z. *Influence of calcination temperatures of Feitknecht compound precursor on the structure of Ni-Al₂O₃ catalyst and the corresponding catalytic activity in methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers*. Applied Catalysis A: General, **2009**, 362(1-2), 1-7.
- 135 XU, Z.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R.; DUAN, Z. *Bound-state Ni species -- a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming*. Applied Catalysis A: General, **2001**, 210(1-2), 45-53.
- 136 WEN, G.; XU, Y.; XU, Z.; TIAN, Z. *Characterization and Catalytic Properties of the Ni/Al₂O₃ Catalysts for Aqueous-phase Reforming of Glucose*. Catalysis Letters, **2009**, 129(1), 250-257.
- 137 ZHU, X.; HUO, P.; ZHANG, Y.-P.; CHENG, D.-G.; LIU, C.-J. *Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of methane*. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, 81(1-2), 132-140.
- 138 MOLINA, R.; PONCELET, G. *[alpha]-Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study*. Journal of Catalysis, **1998**, 173(2), 257-267.
- 139 BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. *Chemistry of nickel-alumina catalysts*. Journal of Catalysis, **1976**, 45(1), 41-53.

- 140 ALBERTON, A. L.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. *Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts*. *Catalysis Today*, **2007**, *123(1-4)*, 257-264.
- 141 VOS, B.; POELS, E.; BLIEK, A. *Impact of Calcination Conditions on the Structure of Alumina-Supported Nickel Particles*. *Journal of Catalysis*, **2001**, *198(1)*, 77-88.
- 142 LI, C.; CHEN, Y.-W. *Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method*. *Thermochimica Acta*, **1995**, *256(2)*, 457-465.
- 143 RICHARDSON, J. T.; LEI, M.; TURK, B.; FORSTER, K.; TWIGG, M. V. *Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/[alpha]-Al₂O₃*. *Applied Catalysis A: General*, **1994**, *110(2)*, 217-237.
- 144 FURUSAWA, T.; SATO, T.; SAITO, M.; ISHIYAMA, Y.; SATO, M.; ITOH, N.; SUZUKI, N. *The evaluation of the stability of Ni/MgO catalysts for the gasification of lignin in supercritical water*. *Applied Catalysis A: General*, **2007**, *327(2)*, 300-310.
- 145 FAJARDO, H.; LONGO, E.; MEZALIRA, D.; NUERNBERG, G.; ALMERINDO, G.; COLLASOL, A.; PROBST, L.; GARCIA, I.; CARREÑO, N. *Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production*. *Environmental Chemistry Letters*, **2010**, *8(1)*, 79-85.
- 146 REQUIES, J.; CABRERO, M. A.; BARRIO, V. L.; GÜEMEZ, M. B.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; PÉREZ-ALONSO, F. J.; OJEDA, M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. *Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, **2005**, *289(2)*, 214-223.
- 147 WANG, T.; CHANG, J.; CUI, X.; ZHANG, Q.; FU, Y. *Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel-magnesium solid solution catalysts*. *Fuel Processing Technology*, **2006**, *87(5)*, 421-428.
- 148 PARMALIANA, A.; ARENA, F.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, N. *Temperature-programmed reduction study of NiO-MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO-MgO physical mixture*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1990**, *86(14)*, 2663-2669.

- 149 CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. *H₂-rich synthesis gas production over Co/Al₂O₃ catalyst via glycerol steam reforming*. Catalysis Communications, **2010**, 12(4), 292-298.
- 150 ARNOLDY, P.; MOULIJN, J. A. *Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, **1985**, 93(1), 38-54.
- 151 TANG, C.-W.; WANG, C.-B.; CHIEN, S.-H. *Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS*. Thermochemica Acta, **2008**, 473(1-2), 68-73.
- 152 PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. *Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals*. Journal of Power Sources, **2008**, 175(1), 482-489.
- 153 NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, **2007**, 32(15), 3238-3247.
- 154 FAJARDO, H. V.; PROBST, L. F. D. *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2006**, 306, 134-141.
- 155 ROSYNEK, M. P.; KOPROWSKI, R. J.; DELLISANTE, G. N. *The nature of catalytic sites on lanthanum and neodymium oxides for dehydration/dehydrogenation of ethanol*. Journal of Catalysis, **1990**, 122(1), 80-94.
- 156 MUSUMECI, A.; SILVA, G.; MARTENS, W.; WACLAWIK, E.; FROST, R. *Thermal decomposition and electron microscopy studies of single-walled carbon nanotubes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2007**, 88(3), 885-891.
- 157 LU, W.; CHUNG, D. D. L. *Mesoporous activated carbon filaments*. Carbon, **1997**, 35(3), 427-430.
- 158 KITIYANAN, B.; ALVAREZ, W. E.; HARWELL, J. H.; RESASCO, D. E. *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts*. Chemical Physics Letters, **2000**, 317(3-5), 497-503.
- 159 ALMEIDA, R. M. D. *"OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA CATALÍTICA DO METANO SOBRE CATALISADORES DE Ni E Co"*. Tese (Doutorado em

- Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2007**.
- 160 PÉREZ-CABERO, M.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUÍZ, A. *Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor*. Journal of Catalysis, **2003**, 215(2), 305-316.
- 161 LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVAIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. *CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN*. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, **2005**, 24(2), 98-103.
- 162 BELIN, T.; EPRON, F. *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. Materials Science and Engineering B, **2005**, 119(2), 105-118.
- 163 EKLUND, P. C.; HOLDEN, J. M.; JISHI, R. A. *Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory*. Carbon, **1995**, 33(7), 959-972.
- 164 CHU, P. K.; LI, L. *Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films*. Materials Chemistry and Physics, **2006**, 96(2-3), 253-277.
- 165 AREPALLI, S.; NIKOLAEV, P.; GORELIK, O.; HADJIEV, V. G.; HOLMES, W.; FILES, B.; YOWELL, L. *Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality*. Carbon, **2004**, 42(8-9), 1783-1791.
- 166 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, **2000**, 61(20), 14095.
- 167 LI, W.; ZHANG, H.; WANG, C.; ZHANG, Y.; XU, L.; ZHU, K.; XIE, S. *Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor*. Applied Physics Letters, **1997**, 70(20), 2684-2686.
- 168 NAKAMURA, K.; FUJITSUKA, M.; KITAJIMA, M. *Disorder-induced line broadening in first-order Raman scattering from graphite*. Physical Review B, **1990**, 41(17), 12260.
- 169 ORTEGA-CERVANTEZ, G.; RUEDA-MORALES, G.; ORTIZ-LÓPEZ, J. *Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol*. Microelectronics Journal, 36(3-6), 495-498.

- 170 TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. *Raman Spectrum of Graphite*. The Journal of Chemical Physics, **1970**, *53*(3), 1126-1130.
- 171 RAMESH, P.; KISHI, N.; SUGAI, T.; SHINOHARA, H. *High-Yield Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes on MCM41 Using Catalytic Chemical Vapor Deposition of Acetylene*. The Journal of Physical Chemistry B, **2005**, *110*(1), 130-135.
- 172 ROSTRUP-NIELSEN, J.; TRIMM, D. L. *Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts*. Journal of Catalysis, **1977**, *48*(1-3), 155-165.
- 173 SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, **2003**, *253*(2), 337-358.
- 174 INOUE, M.; ASAI, K.; NAGAYASU, Y.; TAKANE, K.; IWAMOTO, S.; YAGASAKI, E.; ISHII, K.-I. *Formation of multi-walled carbon nanotubes by Ni-catalyzed decomposition of methane at 600-750 °C*. Diamond and Related Materials, *17*(7-10), 1471-1475.
- 175 GUIBAL, E. *Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review*. Progress in Polymer Science, **2005**, *30*(1), 71-109.
- 176 BRAGA, T. P.; GOMES, E. C. C.; SOUSA, A. F. D.; CARRENO, N. L. V.; LONGHINOTTI, E.; VALENTINI, A. *Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template*. Journal of Non-Crystalline Solids, **2009**, *355*(14), 860-866.
- 177 HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ, M. *Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating*. Journal of the European Ceramic Society, **2002**, *22*(16), 2861-2868.
- 178 TARTE, P. *Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, **1967**, *23*(7), 2127-2143.
- 179 SANIGER, J. *Al-O infrared vibrational frequencies of [gamma]-alumina*. Materials Letters, **1995**, *22*(1-2), 109-113.
- 180 SONG, H.; MIRKELAMOGLU, B.; OZKAN, U. S. *Effect of cobalt precursor on the performance of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming*. Applied Catalysis A: General, **2010**, *382*(1), 58-64.

- 181 WANG, D.; MONTANÉ, D.; CHORNET, E. *Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde*. *Applied Catalysis A: General*, **1996**, *143*(2), 245-270.

APÊNDICES

APÊNDICE 1: Cálculo para a preparação dos catalisadores.

Por exemplo: Preparar um catalisador contendo 10% Ni ($\%_{met}$), a partir do precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando 2 g de suporte alumina (m_{sup}).

Dados:

$$MM_{sal}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 290,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$MM_{met}(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Então:

Calcula-se a massa de metal (m_{met}) correspondente a 10 %, levando em conta que o catalisador total corresponde a 100 %. Relaciona-se a massa de metal com a massa do sal precursor (MM_{sal}). A dedução da equação matemática encontra-se abaixo;

$$\%_{met} = \frac{m_{met}}{m_{met} + m_{sup}} \times 100$$

$$100m_{met} = \%_{met} \times m_{met} + \%_{met} \times m_{sup}$$

$$100m_{met} - \%_{met} \times m_{met} = \%_{met} \times m_{sup}$$

$$m_{met} \times (100 - \%_{met}) = \%_{met} \times m_{sup}$$

Sendo:

$$\begin{aligned} \frac{n_{met}}{m_{met}} &= \frac{n_{sal}}{m_{sal}} \\ \frac{MM_{met}}{m_{met}} &= \frac{MM_{sal}}{m_{sal}} \\ m_{met} &= \frac{m_{sal} \times MM_{met}}{MM_{sal}} \end{aligned}$$

Então:

$$\frac{m_{sal} \times MM_{met}}{MM_{sal}} \times (100 - \%_{met}) = \%_{met} \times m_{sup}$$

$$m_{sal} = \frac{10 \times 2 \times 290,8}{58,7 \times (100 - 10)}$$

$$m_{sal} = 1,100 \text{ g}$$

(Equação 23)

Outros dados:

$$MM_{sal}(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 291,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$MM_{met}(\text{Co}) = 58,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

APÊNDICE 2 : Cálculo da composição molar da mistura reacional, sendo N_2 :álcool = 1.

Por exemplo: utilizando um fluxo de etanol ($V_{\text{líquido}}$) de $0,04 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ podemos saber, utilizando a **Equação 57**, quanto este valor correspondena fase gasosa (V_{gasoso}).

Dados:

P = pressão ($1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$)

M = massa molar do álcool (etanol = $46,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e glicerol = $92,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

d = densidade do álcool (etanol = $0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e glicerol = $1,261 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

R = constante dos gases ($8,314 \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T = temperatura (298 K)

$$V_{\text{líquido}} = \frac{P \times V_{\text{gasoso}} \times M}{d \times R \times T} \quad \text{(Equação 57)}$$

Etanol:

$$0,04 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} \times V_{\text{gasoso}} \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}) \times 46,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \cdot 8,314 \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$V_{\text{gasoso}} = 16,76 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$$

Glicerol:

$$0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} \times V_{\text{gasoso}} \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}) \times 92,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1,261 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \cdot 8,314 \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$V_{\text{gasoso}} = 16,75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$$

Sendo:

$$V_{\text{gasoso do álcool}} = V_{\text{gasoso do } N_2} \quad (N_2:\text{álcool} = 1:1)$$

Então:

O fluxo do gás de arraste (N_2) utilizado nas reações de decomposição do etanol e do glicerol, sendo a composição molar da mistura reacional N_2 :álcool = 1:1, foi de $16,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

APÊNDICE 3 : Valores dos fatores de resposta térmica.**Tabela 20:** Fatores de resposta dos compostos líquidos analisados, formados na reação de decomposição do glicerol.

Espécie	Fator de resposta
Acetaldeído	1,24
Acetona	1,21
Acroleína	0,30
Metanol	1,97
Etanol	1,40
Hidroxiacetona	2,25
Ácido acético	2,99
Ácido propanóico	1,82
1,2-propanodiol	1,47
1,3-propanodiol	1,40
Glicerol	2,76

