

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**HIDROTALCITAS MULTIMETÁLICAS PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE  
A PARTIR DO BIOGÁS**

**ANANDA VALLEZI PALADINO LINO**

**SÃO CARLOS  
SÃO PAULO-BRASIL**

**2015**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**HIDROTALCITAS MULTIMETÁLICAS PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**  
**A PARTIR DO BIOGÁS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

**SÃO CARLOS**  
**SÃO PAULO-BRASIL**  
**2015**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L758hm Lino, Ananda Vallezi Paladino.  
Hidrotalcitas multimetálicas para produção de gás de síntese a partir do biogás / Ananda Vallezi Paladino Lino. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
158 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Catálise. 2. Biogás. 3. Gás de síntese. 4. Hidrotalcita. I. Título.

CDD: 660.2995 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ANANDA VALLEZI PALADINO LINO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 18 DE MARÇO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



Handwritten signature of José Mansur Assaf in black ink, featuring a large, stylized initial 'J'.

José Mansur Assaf  
**Orientador, UFSCar**



Handwritten signature of Joelmir Augusto Costa Dias in black ink, with a long horizontal stroke at the end.

Joelmir Augusto Costa Dias  
**PETROBRAS**



Handwritten signature of João Batista Oliveira dos Santos in black ink, with a long horizontal stroke at the end.

João Batista Oliveira dos Santos  
**UFSCar**

Este trabalho é dedicado ao meu avô Cecílio  
Paladino (*in memoriam*).

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e contou com o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP/MCT N° 44).



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, afinal sem Ele nada disto teria sido passível de execução.

À minha mãe, Maria Regina, pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida, e também por ser sempre meu alicerce. Também à minha tia, Maria Cristina.

Aos meus queridos avós, Antonia e Cecílio, que certamente são meus anjos da guarda, em especial ao meu avô, que sempre se orgulhava de mim.

Ao Prof. Dr. Mansur, pela orientação, dedicação e incentivo mostrados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH 44/ANP), pela oportunidade de realizar esta especialização, pela bolsa concedida e também pelo suporte financeiro. Também à CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro concedido.

Ao Prof. Dr. João Batista e ao Dr. Joelmir pelas participações nas bancas de qualificação e defesa deste trabalho, em especial pela contribuição de ambos.

Aos amigos do grupo de pesquisa, que de uma forma ou de outra também ajudaram no desenvolvimento desta pesquisa: Janete, Marília, Patrícia Pratta e Renata. Agradeço também à Elaine, pela companhia durante os ensaios catalíticos. Também às novas amigas feitas durante o mestrado, Felipe e Geisa.

Aos técnicos do laboratório, Alexandra, Francisco (Espanhol) e Rômulo, pela simpatia e disponibilidade em ajudar.

Ao Prof. Dr. Everaldo, pela disponibilidade e gentileza de simular os dados de equilíbrio das reações estudadas.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar pela análise de Fluorescência de Raios-X.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”*

*(Marthin Luther King)*

*“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.”*

*(Benjamin Disraeli)*

## RESUMO

Neste trabalho, catalisadores derivados de hidrotalcitas foram empregados na reforma do biogás, uma vez que apresentam a basicidade que permite aprimoramento na remoção deste carbono durante a reação. O efeito da eliminação da etapa de envelhecimento das hidrotalcitas durante a síntese das mesmas, as quais foram preparadas pela técnica da coprecipitação, foi avaliado como um estudo diferencial. Os resultados obtidos a partir dos ensaios a patamares de temperatura na faixa de 800 a 500°C sugeriram que não há necessidade de envelhecimento da hidrotalcita, o que representa uma economia de energia durante as sínteses dos catalisadores, uma vez que esta etapa é a mais dispendiosa, em termos energéticos. Para melhorar o processo e reduzir a formação de coque, oxigênio foi adicionado como ar sintético à corrente dos reagentes, numa reação conhecida como Reforma Oxidativa do Biogás. Aqui, a proporção  $H_2/CO$  foi próxima a 1, ao longo da faixa de temperatura considerada durante os testes catalíticos, associada à ocorrência da reação de oxidação parcial do metano, especialmente a temperaturas mais baixas. Como tentativa de aprimorar a gasificação do coque durante as reações de reforma, o elemento cério também foi adicionado durante a síntese das hidrotalcitas, também por coprecipitação, fixando a quantidade de cério e variando o teor de níquel, eliminando a etapa de envelhecimento. Neste ponto, os catalisadores não promovidos e promovidos com cério foram comparados através da reforma direta do biogás, em testes de estabilidade com duração de 6 horas, a 650°C. Após o uso, os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica a fim de avaliar a quantidade de carbono formado. Para os catalisadores derivados dos óxidos correspondentes a 5 e 15% de níquel (% nominal, em massa), foi encontrada maior deposição de carbono na presença dos catalisadores promovidos, embora para o primeiro, o pico de temperatura referente à remoção de carbono tenha sido menor comparado ao do catalisador não promovido. Ao contrário, para os catalisadores correspondentes a 10 e 25% de níquel (% nominal, em massa), similar e menor formação de carbono foram encontrados na presença de cério, respectivamente. Durante os ensaios de estabilidade de reforma oxidativa, foi possível constatar a redução da quantidade de carbono formado após os ensaios catalíticos.

Palavras-chave: Biogás. Gás de síntese. Hidrotalcitas. Reforma a seco. Reforma oxidativa.

## ABSTRACT

In this work, catalysts derived from hydrotalcites were employed in Direct Reforming of Biogas, once they feature the necessary basicity to allow and improve carbon removal during reforming. As a differential study, the effect of the step ageing elimination during hydrotalcites syntheses, which were prepared by means of coprecipitation technique, was also evaluated. The results obtained from temperature effect evaluation tests ranging from 800 to 500°C suggested there was no need of precursors ageing, which represents an energy saving during catalysts syntheses, once this step represents the most energy expensive. To improve the process and reduce carbon deposition, oxygen was added as synthetic air into the gaseous reactants feed, in a reaction known as Oxidative Reforming of Biogas. In this case, the ratio  $H_2/CO$  was close to 1, along the temperature range from 800 to 500°C considered during the catalytic tests, which was assigned to the occurrence of methane partial oxidation, specially in lower temperatures. As an attempt to improve carbon gasification during reforming reactions, element cerium was also added during the syntheses of hydrotalcites, also by coprecipitation, fixing the amount of this element and ranging nickel amount, eliminating the step ageing. At this point, cerium promoted and unpromoted catalysts were compared through biogas direct reforming 6 hours stability tests at 650°C. The spent catalysts were characterized by thermogravimetric analysis in order to evaluate the amount of carbon deposited over the catalyst surface. It was found for the catalysts derived from oxides corresponding to 5 and 15% of nickel (% nominal, in weight) a higher carbon deposition at the presence of cerium promoted catalysts, although for the first one, the carbon temperature peak removal was lower than unpromoted catalyst. On the contrary, for the catalysts corresponding to 10 and 25% of nickel (% nominal, in weight), similar and lower carbon deposition was found in presence of cerium. It was also possible to confirm the reduction of carbon deposition after stability tests for oxidative reforming of biogas, compared to the direct reforming.

Keywords: Biogas. Syngas. Hydrotalcites. Dry reforming. Oxidative reforming.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ciclo sustentável do biogás .....	15
<b>Figura 2:</b> Aplicações do gás de síntese.....	16
<b>Figura 3:</b> Esquema de captação de biogás num aterro .....	19
<b>Figura 4:</b> Mecanismo da reforma a seco do CH <sub>4</sub> .....	26
<b>Figuras 5:</b> Cadeia carbônica (a) e carbono dissolvido no bulk (b).....	30
<b>Figura 6:</b> Esquema de formação de coque em diferentes tipos de sítios Ni <sup>0</sup> .....	31
<b>Figura 7:</b> Estrutura cristalina da céria (CeO <sub>2</sub> ) .....	34
<b>Figuras 8:</b> Estrutura de um HDL (esquerda) e unidade octaédrica (direita) .....	35
<b>Figura 9:</b> Perda de massa de um HDL tipo hidrotalcita .....	40
<b>Figura 10:</b> Possível mecanismo de cristalização do níquel na superfície do óxido Mg(Al)O .....	42
<b>Figura 11:</b> Efeito do envelhecimento nas HT's MgAlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> .....	61
<b>Figuras 12:</b> Efeito da adição de Ni <sup>+2</sup> nas HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b) .....	62
<b>Figuras 13:</b> Difratoograma dos óxidos das HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b) .....	65
<b>Figura 14:</b> Comparativo entre as HT's MgAlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> sem e com o elemento Ce .....	67
<b>Figura 15:</b> HT's contendo o elemento Ce .....	69
<b>Figura 16:</b> Comparativo dos óxidos contendo Ce a diferentes teores de Ni .....	70
<b>Figura 17:</b> Análise termogravimétrica das HT's sem Ce.....	73
<b>Figura 18:</b> Curvas de diferencial de temperatura para as HT's sem Ce (DTA).....	74
<b>Figura 19:</b> Comparativo entre os perfis de perda de massa para a HT MgAlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> .....	75
<b>Figura 20:</b> Análise termogravimétrica das HT's com Ce .....	76
<b>Figura 21:</b> Comparativo entre os perfis de diferencial de temperatura para a HT (NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>5%</sub> .....	77
<b>Figura 22:</b> Comparativo entre os perfis de diferencial de temperatura para a HT (NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>15%</sub> .....	78
<b>Figuras 23:</b> Isotermas de adsorção para os óxidos das HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b) .....	78
<b>Figuras 24:</b> Distribuição de volume de poros para os óxidos das HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b).....	79
<b>Figuras 25:</b> Comparativo entre isotermas de adsorção (a) e distribuição de volume de poros para razão nominal Ni <sup>+2</sup> /Mg <sup>+2</sup> = 0,05 (b) .....	82
<b>Figuras 26 (a)- (h):</b> Ensaios de redução à temperatura programada para os óxidos das HT's sem e com envelhecimento.....	85
<b>Figura 27:</b> Redução à temperatura programada para óxido MgAlO <sub>0</sub> .....	87
<b>Figuras 28:</b> Comparativo dos ensaios de redução à temperatura programada para os óxidos das HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b) .....	87
<b>Figuras 29 (a) - (e):</b> Ensaios de redução à temperatura programada para os óxidos contendo Ce.....	90
<b>Figuras 30 (a)-(h):</b> Perfis experimentais de dessorção de CO <sub>2</sub> em função do tempo (preto) e respectivas deconvoluções (verde) para os óxidos .....	93
<b>Figuras 31 (a)-(h):</b> Perfis experimentais de dessorção de CO <sub>2</sub> em função do tempo (preto) e respectivas deconvoluções (verde) após a redução .....	96
<b>Figuras 32:</b> Conversões de CH <sub>4</sub> (a) e CO <sub>2</sub> (b) durante a RDB para reação à temperatura programada: catalisadores das HT's não envelhecidas (a) e envelhecidas (b).....	107
<b>Figuras 33:</b> Comportamento das conversões dos reagentes a 550 (a) e 500°C (b) em função das propriedades do catalisador.....	110

<b>Figuras 34:</b> Razões H <sub>2</sub> /CO durante a RDB para reação à temperatura programada: catalisadores das HT's não envelhecidas (a) e envelhecidas (b).....	112
<b>Figuras 35:</b> Rendimentos de CO (a) e H <sub>2</sub> (b) durante a RDB para reação à temperatura programada: catalisadores das HT's não envelhecidas (a) e envelhecidas (b).....	113
<b>Figura 36:</b> Comparativo das conversões entre RDB e a ROB para reação à temperatura programada.....	116
<b>Figura 37:</b> Razão H <sub>2</sub> /CO durante ROB para reação à temperatura programada.....	117
<b>Figura 38:</b> Comparativo dos rendimentos de H <sub>2</sub> e CO entre RDB e ROB.....	118
<b>Figura 39:</b> Comparativo entre as conversões dos reagentes durante a ROB.....	118
<b>Figura 40:</b> Comparativo das conversões entre RDB e ROB para o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO <sub>25%/e</sub> .....	120
<b>Figura 41:</b> Comparativo da razão H <sub>2</sub> /CO entre RDB e ROB para o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO <sub>25%/e</sub> .....	121
<b>Figuras 42:</b> Conversões de CH <sub>4</sub> (a) e de CO <sub>2</sub> (b) referentes aos ensaios de estabilidade para RDB, a 650°C.....	123
<b>Figura 43:</b> Razões H <sub>2</sub> /CO, referentes aos ensaios de estabilidade, a 650°C.....	125
<b>Figuras 44:</b> Rendimentos dos produtos durante a RDB na ausência (a) e presença do elemento Ce (b).....	125
<b>Figuras 45:</b> Associação da quantidade de carbono formado às propriedades básicas dos catalisadores não promovidos (a) e promovidos com o elemento Ce (b).....	127
<b>Figura 46:</b> Efeito das características básicas dos catalisadores com a inserção de Ce sobre a formação de carbono (gC.h <sup>-1</sup> ).....	129
<b>Figuras 47 (a)-(d):</b> DTG's após ensaios de estabilidade RDB.....	132
<b>Figuras 48:</b> Difrátogramas dos catalisadores virgens sem promoção (a) e promovidos com Ce (b).....	133
<b>Figuras 49:</b> Difrátogramas dos catalisadores sem promoção (a) e promovidos com Ce (b) usados na RDB.....	134
<b>Figuras 50:</b> Comparativo entre as conversões de CH <sub>4</sub> (a) e CO <sub>2</sub> (b) durante a ROB e RDB.....	137
<b>Figura 51:</b> Razões H <sub>2</sub> /CO durante ensaios de estabilidade para ROB e RDB, a 650°C.....	138
<b>Figuras 52:</b> Comparativo entre os rendimentos de H <sub>2</sub> (a) e CO (b) durante a ROB e RDB.....	139
<b>Figura 53:</b> Difrátograma dos catalisadores após a ROB.....	141
<b>Figura A.1:</b> Comparativo entre as conversões dos reagentes para os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO <sub>5%/0</sub> e (NiMg)AlO <sub>5%/e</sub> .....	156
<b>Figura A.2:</b> Comparativo entre as razões H <sub>2</sub> /CO para os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO <sub>5%/0</sub> e (NiMg)AlO <sub>5%/e</sub> .....	156
<b>Figura A.3:</b> Comparativo entre as conversões dos reagentes para os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO <sub>15%/0</sub> e (NiMg)AlO <sub>15%/e</sub> .....	157
<b>Figura A.4:</b> Comparativo entre os rendimentos dos produtos para os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO <sub>15%/0</sub> e (NiMg)AlO <sub>15%/e</sub> .....	157
<b>Figura A.5:</b> Comparativo entre as razões H <sub>2</sub> /CO para os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO <sub>15%/0</sub> e (NiMg)AlO <sub>15%/e</sub> .....	158
<b>Figura A.6:</b> Comparativo entre as conversões dos reagentes para os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO <sub>10%/0</sub> e (NiMg)AlO <sub>10%/e</sub> .....	158

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Parâmetros Cristalográficos das HT's .....	63
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros cristalográficos dos óxidos .....	66
<b>Tabela 3:</b> Comparativo das HT's sem e com o elemento Ce .....	68
<b>Tabela 4:</b> Comparativo de parâmetros dos óxidos sem e com Ce .....	71
<b>Tabela 5:</b> Proporções catiônicas nos óxidos mistos das HT's .....	72
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros texturais dos óxidos derivados das HT's sem e com envelhecimento ..	80
<b>Tabela 7:</b> Comparativo entre as áreas específicas para os óxidos sem e com CeO <sub>2</sub> .....	83
<b>Tabela 8:</b> H <sub>2</sub> consumido e redutibilidade .....	89
<b>Tabela 9:</b> H <sub>2</sub> consumido e redutibilidade dos óxidos contendo Ce .....	92
<b>Tabela 10:</b> Dessorção de CO <sub>2</sub> .....	95
<b>Tabela 11:</b> Distribuição da força dos sítios básicos.....	100
<b>Tabela 12:</b> Área metálica e dispersão a partir da decomposição de N <sub>2</sub> O.....	105
<b>Tabela 13:</b> Deposição de carbono durante a RDB.....	126
<b>Tabela 14:</b> Tamanho de cristalito do Ni <sup>0</sup> .....	135
<b>Tabela 15:</b> Formação de carbono durante a ROB e a RDB.....	140
<b>Tabela 16:</b> Comparativo entre os tamanhos de cristalitos após RDB e ROB .....	141

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1 Biogás</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2 Biogás e a produção de gás de síntese</b> .....	<b>20</b>
2.2.1 <i>Reforma a vapor do metano</i> .....	21
2.2.2 <i>Reforma a seco do metano</i> .....	22
2.2.2.1 <i>Mecanismo reacional</i> .....	24
2.2.3 <i>Oxidação parcial do metano e reforma oxidativa</i> .....	26
<b>2.3 Desativação dos catalisadores durante a reforma: formação e deposição de coque</b> .	<b>29</b>
2.3.1 <i>Uso de promotores</i> .....	32
2.3.1.1 <i>Cério</i> .....	33
<b>2.4 Catalisadores do processo: óxidos derivados de precursores tipo hidrotalcita (HT)</b>	<b>34</b>
2.4.1 <i>Composição e estrutura</i> .....	35
2.4.1.1 <i>Natureza dos cátions</i> .....	36
2.4.1.2 <i>Natureza dos ânions</i> .....	37
2.4.1.3 <i>Valores de x</i> .....	37
2.4.2 <i>Método de síntese: coprecipitação</i> .....	37
2.4.3 <i>Propriedades</i> .....	39
2.4.4 <i>Inserção de um terceiro cátion</i> .....	40
<b>2.5 Sistemas catalíticos: catalisadores derivados de hidrotalcitas aplicados às reações de reforma</b> .....	<b>42</b>
2.5.1 <i>Inserção de cério como promotor</i> .....	44
<b>2.6 Considerações gerais</b> .....	<b>45</b>
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>46</b>
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1 Síntese das HT's e precursores</b> .....	<b>47</b>
4.1.1 <i>Síntese das HT's e respectivos óxidos sem promoção com o elemento Ce</i> .....	47
4.1.2 <i>Síntese das HT's e óxidos NiMgAlCeO</i> .....	48
<b>4.2 Caracterizações</b> .....	<b>49</b>
4.2.1 <i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	49
4.2.2 <i>Análise química por fluorescência de raios-X (FRD)</i> .....	50
4.2.3 <i>Análise térmica: termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA)</i> .....	51
4.2.4 <i>Determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), volume de poros e raio do poro</i> .....	51

4.2.5	<i>Redução à temperatura programada (TPR)</i> .....	52
4.2.6	<i>Dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD de CO<sub>2</sub>)</i> .....	54
4.2.7	<i>Determinação da área metálica e dispersão do níquel metálico através de oxidação com N<sub>2</sub>O</i> .....	54
4.2.8	<i>Análises térmicas (TG+DTG) para avaliação de coque depositado na superfície do catalisador</i> .....	56
<b>4.3</b>	<b>Ensaio catalítico</b> .....	<b>56</b>
4.3.1	<i>Ensaio catalítico com patamares de temperatura: reforma direta do biogás (RDB)</i> .....	56
4.3.2	<i>Ensaio catalítico com patamares de temperatura: reforma oxidativa do biogás (ROB)</i> .....	58
4.3.3	<i>Ensaio de estabilidade de curta duração (6 horas)</i> .....	58
4.3.4	<i>Análise dos efluentes</i> .....	59
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>61</b>
<b>5.1</b>	<b>Identificação dos compostos formados por difração de raios-X das HT's e respectivos óxidos</b> .....	<b>61</b>
<b>5.2</b>	<b>Determinação dos cátions presentes nos óxidos por fluorescência de raios-X</b> .....	<b>71</b>
<b>5.3</b>	<b>Transformações sofridas pelas amostras durante o tratamento térmico, determinadas por análises térmicas das HT's</b> .....	<b>72</b>
<b>5.4</b>	<b>Determinação de propriedades texturais – porosidade e área específica</b> .....	<b>78</b>
<b>5.5</b>	<b>Transformações sofridas pelas amostras durante ensaios de redução à temperatura programada</b> .....	<b>85</b>
<b>5.6</b>	<b>Transformações sofridas pelas amostras durante ensaios de dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada</b> .....	<b>92</b>
<b>5.7</b>	<b>Estimativas de área metálica e dispersão utilizando a decomposição com N<sub>2</sub>O</b> .....	<b>104</b>
<b>5.8</b>	<b>Ensaio catalítico</b> .....	<b>107</b>
5.8.1	<i>Ensaio catalítico com patamares de temperatura: reforma direta do biogás (RDB)</i> .....	107
5.8.1.1	<i>Efeito do teor de níquel</i> .....	107
5.8.1.2	<i>Efeito do envelhecimento</i> .....	113
5.8.2	<i>Ensaio catalítico com patamares de temperatura: reforma oxidativa de biogás (ROB)</i> .....	115
5.8.3	<i>Ensaio de estabilidade</i> .....	122
5.8.3.1	<i>RDB</i> .....	122
5.8.3.1.1	<i>Caracterização dos catalisadores gastos após RDB</i> .....	126
5.8.3.2	<i>ROB</i> .....	136
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>143</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE</b> .....	<b>145</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>146</b>
<b>APÊNDICE A-</b>	<b>Ensaio catalítico a patamares de temperatura: RDB</b> .....	<b>156</b>

## 1 INTRODUÇÃO

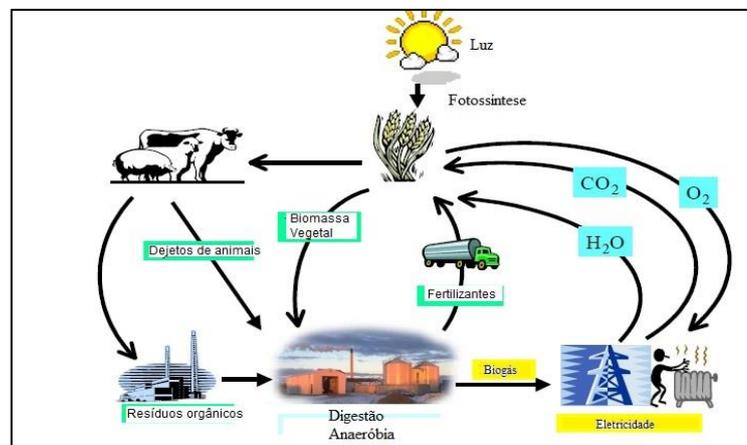
O suprimento atual de energia está fortemente dependente das fontes de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural). Essas fontes são conhecidas como fontes não renováveis de energia, uma vez que são esgotadas numa velocidade muito superior à de sua formação, sendo que esta última ocorre ao longo de centenas de milhares de anos (Al SEADI et al., 2008).

Segundo o Instituto de Energia e Agricultura, a matriz energética mundial tem participação total de cerca de 80% de fontes de carbono fóssil (não renovável), ao passo que o Brasil, cerca de 57%, de acordo com o Ministério das Minas e Energia, sendo que os 43% restantes correspondem às fontes de energia renováveis, sendo a maior parte desse percentual relativo ao potencial da utilização da biomassa, ou dos resíduos provenientes de seu processamento (BIODIESELBR, 2013).

No contexto de recursos renováveis, destaca-se o biogás, que nada mais é do que uma mistura gasosa constituída basicamente por  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , produzido a partir da digestão anaeróbia de matéria orgânica.

A combustão direta do biogás ou de combustíveis derivados de misturas gasosas obtidas a partir do processamento químico deste libera  $\text{CO}_2$  para atmosfera como qualquer outra reação de combustão. Mas, diferentemente daquelas em que se utilizam combustíveis fósseis, o carbono recém liberado dessa queima já fora previamente capturado da atmosfera pela fotossíntese, sendo parte do “Ciclo Sustentável do Biogás”, ilustrado na Figura 1 (Al SEADI et al., 2008).

**Figura 1:** Ciclo sustentável do biogás

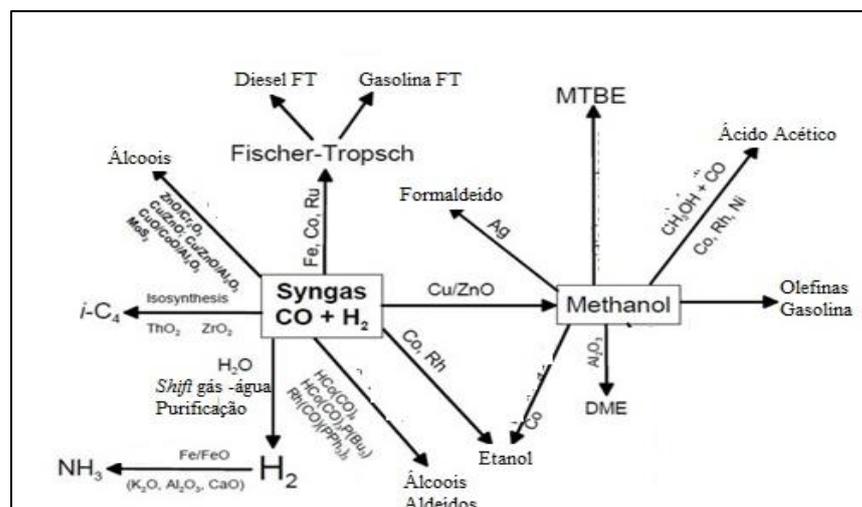


Fonte: Al SEADI et al, 2008 (adaptado).

A questão levantada anteriormente, entretanto, gera algumas controvérsias, uma vez que alguns autores afirmam que nem todo o  $\text{CO}_2$  liberado da combustão do biogás seria assimilado pela biomassa, devido à própria composição do biogás em si, que contém elevada quantidade de  $\text{CO}_2$  (RUEANGITT; AKARAWITOO; CHAVADEJ, 2012 apud ASENCIOS; RODELLA; ASSAF, E.M., 2013).

Ainda assim, métodos de reforma do metano podem ser utilizados para converter o biogás a gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ), o qual apresenta grande interesse industrial, uma vez que é uma fonte de hidrogênio, o qual pode ser aplicado a células combustíveis para geração de eletricidade, e também como matéria-prima para síntese de amônia. Pode também servir como matéria-prima para a obtenção de combustíveis líquidos na síntese de Fischer-Tropsch, desde que se utilizado proporções  $\text{H}_2/\text{CO}$  adequadas, e também para síntese de metanol, outro produto de interesse industrial, sendo matéria-prima para produção de ácido acético e DME (dimetil éter- uma alternativa ao diesel de petróleo), por exemplo (RAFIQ et al., 2011). A Figura 2 ilustra as principais aplicações do gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

**Figura 2:** Aplicações do gás de síntese



Fonte: Adaptado de Notas de Aula da Disciplina Introdução à Tecnologia de Biocombustíveis (2013).

Dentre as reações de reforma, destacam-se a reforma a vapor do metano, que é uma reação altamente endotérmica, com alta proporção de  $\text{H}_2$  no produto final; a oxidação parcial do metano e a reforma a seco do metano (utilizando-se  $\text{CO}_2$ ) (BHATTACHARYYA; CHANG; SCHUMACHER, 1998).

Todas as reações anteriormente citadas ocorrem na presença de catalisadores de níquel suportados em alumina,  $\text{MgO}$  ou aluminatos metálicos. Entretanto, catalisadores à base de níquel necessitam de modificações devido à formação e deposição de coque sobre a fase ativa.

Dentro desse aspecto, destaca-se um catalisador cujo precursor é uma argila aniônica do tipo hidrotalcita, que contém ânions carbonatos intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio, sendo que essas lamelas apresentam estrutura similar ao do mineral brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). O caráter básico dos óxidos obtidos a partir dessas estruturas acelera a remoção desses depósitos de carbono (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995; BHATTACHARYYA; CHANG; SCHUMACHER, 1998; CREPALDI; VALIM, 1998).

A proposta desse trabalho foi estudar catalisadores cujos precursores eram óxidos mistos constituídos pelos cátions metálicos  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , obtidos a partir de um tratamento térmico das estruturas tipo hidrotalcitas, avaliando-os na Reação Direta do Biogás (RDB) e Oxidativa do Biogás (ROB). Além disso, o elemento cério (Ce) também foi adicionado como promotor, visando reduzir o processo de coqueificação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

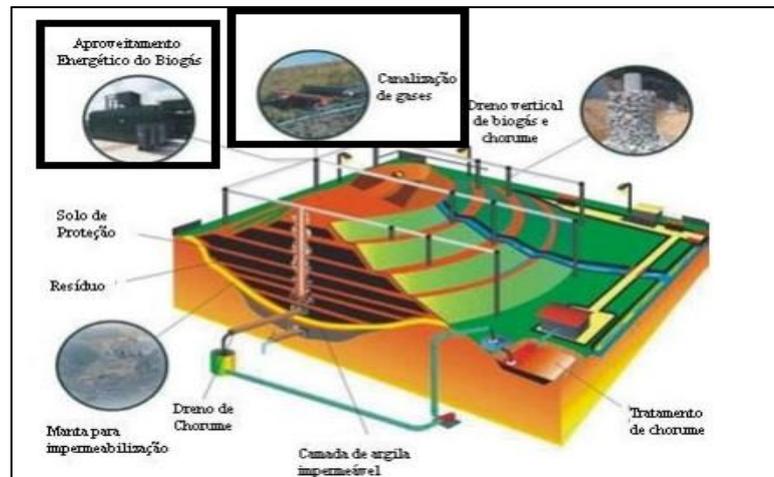
### 2.1 Biogás

No Brasil, a maior parte da produção de biogás é proveniente da digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos acumulados nos aterros sanitários e também da vinhaça, apresentando em ambos os casos uma composição média de 55% de CH<sub>4</sub> e acima de 30% de CO<sub>2</sub> (em volume). Para cada litro de vinhaça produzida como resíduo da produção do etanol, estima-se a geração de 13 L de biogás (CNTTP), caso esta fosse destinada a um processo fermentativo, e não utilizada como adubo, como ocorre na maioria das usinas sucroalcooleiras. Sendo assim, levando em conta a safra 2012/2013, poderia ser estimada produção de cerca de 3,5 bilhões de m<sup>3</sup> de biogás (CNTTP), correspondendo então a aproximadamente 2,1 bilhões de m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> e 1,4 bilhões de m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>, se levado em conta que este biogás tenha uma composição média volumétrica equivalente a 60% de CH<sub>4</sub> e 40% de CO<sub>2</sub>, e que toda a vinhaça gerada fosse submetida a um processo de digestão anaeróbia, visando o aproveitamento direto de todo o biogás. Percebe-se que o maior agravante residiria no fato de que ambos os gases são os principais causadores do efeito estufa, em especial o CH<sub>4</sub>, que é mais danoso que o CO<sub>2</sub> (REVISTA GLOBO RURAL, 2012).

Com relação aos aterros, apenas os de Bandeirantes e São João, no estado de São Paulo, realizam o aproveitamento direto do biogás, neste caso para geração de eletricidade. Já na usina sucroalcooleira localizada em Vitória de Santo Antão- Pernambuco, o biogás gerado da fermentação da vinhaça tem o mesmo destino, sendo a única usina relatada até o momento que realiza a fermentação do resíduo com este intuito. Porém, o biogás produzido neste último caso é obtido a partir de uma tecnologia fermentativa que permite a formação de uma mistura mais enriquecida em CH<sub>4</sub>, já que o CO<sub>2</sub> reduz o poder calorífico da mistura (REVISTA GLOBO RURAL, 2012; BIODIESELBR, 2013; MORIYAMA, 2013).

A título de ilustração, a Figura 3 mostra o esquema de captação do biogás gerado num aterro sanitário:

**Figura 3:** Esquema de captação de biogás num aterro



Fonte: REICLOTECA (2007) apud DE FIGUEIREDO (2007).

O biogás é captado através de tubos verticais perfurados, podendo eventualmente haver tubos dispostos horizontalmente visando captar o gás assim que o lixo é disposto no aterro. Após purificação (remoção de enxofre e vapor d'água), o biogás destina-se à geração de energia, ou então queimado no *flare* (DE FIGUEIREDO, 2007).

Entretanto, graças ao elevado conteúdo de  $\text{CO}_2$ , como já comentado, este biogás deve passar por um tratamento prévio antes de ser queimado diretamente em caldeiras ou então para ser alimentado em gasodutos, a fim de purificá-lo do  $\text{CO}_2$ , uma vez que a presença deste reduz o poder calorífico da mistura. Para isso, o  $\text{CO}_2$  é removido através de processos envolvendo adsorção com vapor d'água ou com carvão ativado, o que aumenta a etapa de tratamento do processo, gerando até mesmo o encarecimento do mesmo (DICYT, 2010; RUEANGJITT; AKARAWITOO; CHAVADEJ, 2012 apud ASENCIOS; RODELLA; ASSAF, E.M., 2013).

Já a remoção de enxofre (dessulfurização) pode ser realizada adicionando ar ao próprio digestor, ou num reator destinado a esse processo, convertendo o  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{H}_2\text{O}$  e a enxofre elementar, na presença de uma bactéria responsável pela oxidação, a qual é naturalmente encontrada ao longo do processo (AL SEADI, 2008). Levando este fato em consideração, o biogás em si, mesmo sendo enriquecido em  $\text{CO}_2$ , pode ser usado como matéria-prima para obtenção de produtos de interesse para a indústria, como o  $\text{H}_2$  e o gás de síntese ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ), após tratamento adequado visando remoção de enxofre.

## 2.2 Biogás e a produção de gás de síntese

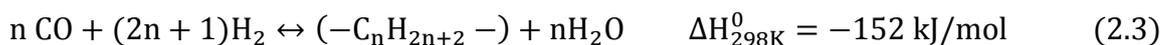
Ainda referente à preocupação ambiental, sabe-se que o biogás é constituído pelos principais gases do efeito estufa (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>). Assim, sua utilização como matéria-prima (após passar por processo para remoção de H<sub>2</sub>S) na reação conhecida como *reforma a seco do metano*, visando produção de energias “limpas”, representada pela equação (2.1), implicaria na redução das emissões dos gases responsáveis pelo efeito estufa (SERRANO-LOTINA et al., 2011).



A combinação da reação de reforma a seco com a reação conhecida como *oxidação parcial do metano*, representada pela equação (2.2), permite obter uma razão H<sub>2</sub>/CO entre 1 e 2 (LUCRÉDIO; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M., 2012).



O gás de síntese obtido dessas reações pode ser aplicado na Síntese de Fischer-Tropsch, representada pela equação (2.3) (JUN et al., 2004).



A Síntese de Fischer-Tropsch consiste na produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese (CO+H<sub>2</sub>), na presença de catalisadores de Fe ou Co suportados. Essa síntese nada mais é do que uma polimerização: primeiramente, os monômeros são formados a partir dos reagentes, e então uma grande quantidade de hidrocarbonetos parafínicos é formada pela sucessiva adição de carbono na cadeia em formação na superfície do catalisador (JUN et al., 2004; RAFIQ et al., 2011).

O interesse na Síntese de Fischer-Tropsch ressurgiu nos últimos anos em consequência das questões ambientais, uma vez que os hidrocarbonetos obtidos a partir dela são alternativas promissoras à gasolina convencional e ao diesel, sendo totalmente livres de enxofre, com baixo teor de compostos aromáticos e nitrogenados. Além disso, os combustíveis líquidos

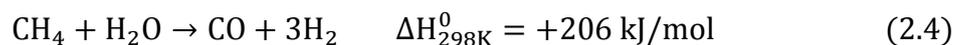
obtidos por esta rota podem ser caracterizados como combustíveis verdes, uma vez que são provenientes do gás de síntese, oriundos da biomassa (JUN et al., 2004).

O aproveitamento do gás de síntese para a produção de hidrocarbonetos líquidos do tipo diesel e gasolina de Fischer-Tropsch poderia ser, além de uma alternativa para a solução da questão ambiental, uma solução para a redução da dependência nacional em relação aos combustíveis de origem fóssil. De acordo com o anuário estatístico da ANP do ano de 2014, em 2013, a importação de derivados de petróleo superou a importação do próprio petróleo, totalizando aí 30,6 milhões de m<sup>3</sup>, representando um custo de 19,6 bilhões de dólares. De todo esse volume, 60,6% (18,5 milhões de m<sup>3</sup>) corresponderam aos derivados energéticos, como o óleo diesel, gasolina e GLP, representando 33,6%, 10,9% e 9,4% da importação total.

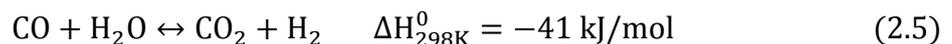
Nos itens seguintes serão aprofundadas as principais reações para obtenção de gás de síntese a partir do metano, e por extensão, do biogás, que são: reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial e reforma oxidativa.

### 2.2.1 Reforma a vapor do metano

A reforma a vapor do metano, representada pela equação (2.4), é a reação mais utilizada a nível industrial para obtenção de H<sub>2</sub>, resultando em gás de síntese cuja proporção H<sub>2</sub>:CO=3:1. Os catalisadores mais utilizados no processo são aqueles cuja fase ativa é níquel, por ser um metal mais barato, comparado aos demais metais nobres (ARMOR, 1999):



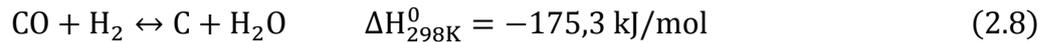
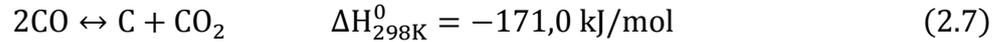
Esta reação, como observada acima, é altamente endotérmica. Além da reação (2.4), outra reação, conhecida como *shift* gás-água, também ocorre (TRIMM, 1999; MALUF; ASSAF, E.M., 2003):



A reforma a vapor, por ser altamente endotérmica, ocorre normalmente em temperaturas acima de 800°C, fato que compromete a estabilidade do catalisador ao longo da reação, devido à sinterização da fase ativa. Entretanto, o principal problema do processo de reforma a vapor do metano é a formação de coque na superfície do catalisador, levando-o à

desativação, sendo, portanto, necessário a utilização de elevadas vazões de vapor d'água para remover o carbono depositado (TRIMM, 1997; ARMOR, 1999; TRIMM, 1999).

As reações de formação do coque são mostradas nas equações de (2.6) a (2.8):



### 2.2.2 Reforma a seco do metano

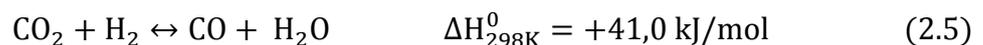
Com as crescentes questões ambientais a cerca do  $\text{CO}_2$ , a reforma a seco do metano vem recebendo bastante destaque. Mais que isso, ao contrário da reforma a vapor, a reforma a seco do metano não requer uma grande quantidade de vapor d'água, o que a princípio requer certa demanda energética para obtê-lo (ARMOR, 1999; SERRANO-LOTINA et al., 2011).

Essa reação já foi representada pela equação (2.1):



O problema dessa reação, além da sua alta endotermicidade, é o grande potencial para formação de depósitos de carbono sobre o catalisador, já representado pelas reações (2.6) a (2.8).

Idealmente, a reação (2.1) é constituída pela reação (2.6) em combinação com a reação reversa de (2.7), ou seja, grande parte do carbono formado na reação (2.6) deveria ser consumida pela reação reversa de (2.7). O consumo de coque na reação reversa de (2.8) só poderá ocorrer na presença de vapor d'água, o qual é produzido pela reação reversa do *shift* gás-água, representada por (2.5) (ABREU, 2007):



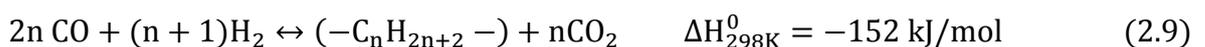
Obviamente, se a reação (2.6) for mais rápida que as reações de remoção de carbono, haverá acúmulo de coque na superfície do catalisador, reduzindo sua atividade.

Tsyganok e colaboradores (2001) estudaram a reação de reforma a seco do metano a diversas temperaturas: 500, 600, 700 e 800°C. Para cada aumento de temperatura havia um

acréscimo da conversão de CO<sub>2</sub>, devido à contribuição da reação reversa de *shift*, representada pela equação (2.5), fato que reduzia o rendimento em H<sub>2</sub>. A quantidade de coque depositado também foi sensível às temperaturas: a 500°C, a maior parte do carbono é proveniente da reação (2.7), também conhecida como Reação de Boudouard. Aumentando para 600°C, a quantidade de coque formado aumentou drasticamente, devido a maior contribuição da reação de decomposição do metano, representada por (2.6), que é endotérmica. Quando a temperatura foi aumentada para 700°C, a quantidade de coque começou a reduzir, provavelmente devido à quantidade de vapor d'água produzido por (2.5) e consumido na reação reversa de (2.8), e também pela reação reversa de (2.7), todas elas possibilitadas pelo aumento de temperatura.

É importante ressaltar que a formação de coque durante a reforma a seco ocorre mais facilmente do que na reforma a vapor. Nesta última, a formação de depósitos de carbono é devido somente à decomposição do CH<sub>4</sub> (reação (2.6)), ao passo que na segunda, ocorre tanto pela decomposição deste hidrocarboneto, quanto pela reação de Boudouard (reação (2.7)), pelo fato de a reforma a seco gerar uma maior proporção de CO, comparada à reforma a vapor. Entretanto, o coque pode ser removido mais facilmente na reação de reforma a seco pelo simples fato de aumentar a temperatura da reação, minimizando a ocorrência da reação (2.7), ao passo que na reforma a vapor, ele é eliminado em sua maior parte pelo aumento da vazão de vapor d'água (LI, Y. et al., 2008).

A síntese de Fischer-Tropsch, representada pela equação (2.3), de acordo com a estequiometria, requer uma razão H<sub>2</sub>/CO > 1. Entretanto, razões inferiores à unidade são mais interessantes, uma vez que permite o aumento da seletividade em relação a hidrocarbonetos de cadeia longa, pelo fato do H<sub>2</sub> necessário ser produzido pela reação de *shift* gás-água (reação (2.5)), ficando a combinação de ambas as reações representadas por (2.9) (PAKHARE; SPIVEY, 2014).



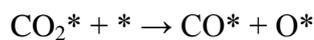
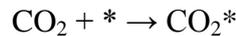
A reforma do CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub> produz gás de síntese com razão H<sub>2</sub>/CO < 1, diferentemente da reforma a vapor, com razão H<sub>2</sub>/CO mais elevada, devido à ocorrência da reação reversa de *shift*, como reação paralela à reforma a seco. Por isso, o gás de síntese produzido a partir da reforma a seco do CH<sub>4</sub> é mais adequado como matéria-prima nas plantas *gas - to liquid* se comparado com o produzido pela reforma a vapor (PAKHARE; SPIVEY, 2014).

### 2.2.2.1 Mecanismo reacional

Sabe-se que metais nobres como a Pt, Ru e Rh possuem excelentes propriedades catalíticas, graças à formação de partículas metálicas pequenas e conseqüentemente bem dispersas na superfície do catalisador, diferentemente do que ocorre com o metal Ni, que tende a formar aglomerados na superfície, que o tornam mais suscetíveis ao processo indesejado de coqueificação, que será comentado mais adiante. Entretanto, devido ao custo, este metal se mostra mais promissor para a reforma do CH<sub>4</sub> (WANG, Z. et al., 2014, VITA et al., 2015).

Por ser um dos metais mais utilizados industrialmente e conseqüentemente um dos mais estudados, o mecanismo da reforma a seco é bastante conhecido na presença do níquel. Wang, S.G. e colaboradores (2007a) propuseram em seu trabalho algumas etapas elementares adicionais, com um intermediário CHO\*, a partir de estudos de teoria de densidade funcional. O mecanismo reacional, comentado a partir do próximo parágrafo, foi descrito neste mesmo trabalho.

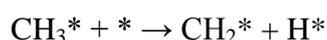
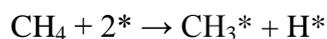
Primeiramente, tem-se a adsorção do CO<sub>2</sub> nos sítios ativos, os quais podem ser sítios básicos do suporte ou então espécies metálicas ativas. Esta etapa seria de extrema importância, uma vez que o CO<sub>2</sub> atua como fonte de oxigênio durante a reforma do CH<sub>4</sub>:

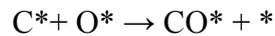
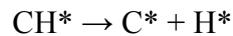
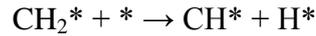


Normalmente, diz-se que a ativação deste gás consistiria em duas etapas:

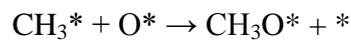
- Primeira: formação de espécies aniônicas CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>, cuja carga negativa poderia ser recebida de um sítio básico de Lewis da superfície do catalisador;
- Segunda: dissociação a CO e O.

Sobre a superfície do Ni<sup>0</sup>, a dissociação do CH<sub>4</sub> é a etapa determinante do processo, sendo estas:



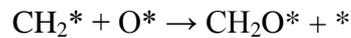


Eventualmente, sob condições enriquecidas em oxigênio, em especial com proporções  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mais elevadas, pode ocorrer a oxidação das espécies  $\text{CH}_3^*$  pelo  $\text{O}^*$ :

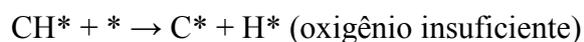


Entretanto, a barreira de energia para a oxidação desta espécie é superior à de sua dissociação. Assim, espécies  $\text{CH}_2^*$  são mais favoravelmente obtidas.

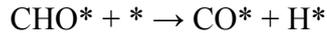
Da mesma forma, a espécie  $\text{CH}_2^*$  também pode ser oxidada, e depois dissociada a  $\text{CHO}^*$ :



Assim como para a espécie  $\text{CH}_3^*$ , a oxidação da espécie  $\text{CH}_2^*$  é menos favorável, comparada a sua dissociação a  $\text{CH}^*$  e  $\text{H}^*$ . Entretanto, a oxidação da espécie  $\text{CH}^*$  é termodinamicamente mais favorável comparada à decomposição de  $\text{CH}^*$ , uma vez que a barreira de energia da primeira é menor que a segunda. Entretanto, sob condições de baixo conteúdo de oxigênio, ou seja, quando  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 1$ , é perfeitamente possível ocorrer a decomposição da espécie  $\text{CH}^*$ :

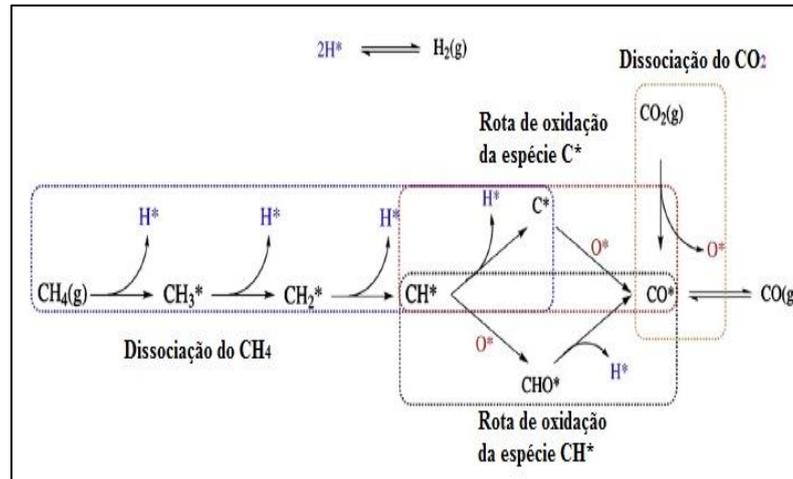


Por fim, a espécie  $\text{CHO}^*$  pode ser dissociada a  $\text{CO}^*$  e  $\text{H}^*$ :



A Figura 4 ilustra o mecanismo descrito resumidamente.

**Figura 4:** Mecanismo da reforma a seco do  $\text{CH}_4$



Fonte: adaptado de WANG, Z. et al., 2014.

### 2.2.3 Oxidação parcial do metano e reforma oxidativa

Outra forma de obtenção de gás de síntese é a via não catalítica, representada pela equação (2.2), que consiste na oxidação parcial do metano, a temperaturas altas ( $1300^\circ\text{C}$ ) (ARMOR, 1999):



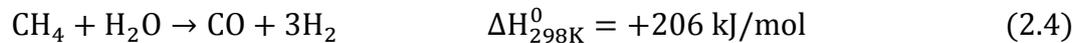
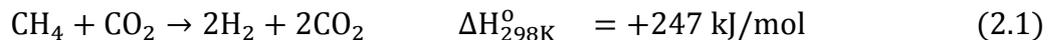
Uma vez que a operação é feita a temperaturas muito altas, aliada à exotermicidade da reação, pode haver a formação de *hot spots* no interior do reator, o que de fato não é interessante.

Recentemente, tem-se voltado bastante atenção para a reforma oxidativa, conhecida também como autotérmica, que consiste na combinação da reforma a vapor do metano e/ou reforma a seco com a oxidação parcial.

A reforma autotérmica é uma forma vantajosa para a produção de gás de síntese, tanto por razões econômicas quanto técnicas. Essa forma de operação requer um baixo conteúdo energético, uma vez que a energia liberada pela oxidação parcial do metano é utilizada nas outras reações endotérmicas de reforma. Isso evita a formação de pontos quentes (*hot spots*)

no reator, bem como evita a desativação do catalisador ao longo da operação, reduzindo o grau de sinterização e formação de coque. Além disso, a reforma autotérmica permite um maior controle da razão molar  $H_2/CO$ , variando-se as proporções de  $O_2$  na alimentação (SOUZA, SCHMAL, 2005).

No caso específico da oxidação parcial combinada com a reforma a seco do metano, sugere-se que o processo ocorre em duas zonas de reação, num reator de leito fixo: a primeira zona reacional, na qual parte do metano é oxidado a  $CO_2$  e vapor d'água (equação (2.10)), garantindo que haja consumo de todo  $O_2$ , produzindo uma corrente muito quente ( $>1300^\circ C$ ), e na segunda zona, o metano restante é convertido a gás de síntese, pela reação com o  $CO_2$  alimentado e também com o vapor d'água gerado na região de oxidação, na reforma a seco e a vapor, respectivamente. Esse mecanismo reacional é conhecido como mecanismo indireto de oxidação parcial combinado com a reforma a seco (Hou et al., 2007).



Caso não haja consumo da energia liberada, gradiente de temperatura significativo pode ser formado no interior do reator, devido à exotermicidade da combustão completa, o que pode provocar sinterização das partículas da fase ativa  $Ni^0$ , as quais acabam se tornando alvo da deposição de coque, causando desativação do catalisador. Outra possível causa de perda da fase ativa é por meio da oxidação desse metal na presença de  $O_2$ , a  $NiO$  (YORK; XIAO; GREEN, 2003; HOU et al., 2007).

Um segundo mecanismo proposto, novamente citado por York, Xiao e Green (2003) e Hou e colaboradores (2007) é o mecanismo direto de reforma oxidativa, no qual a oxidação parcial ocorre de forma direta, como mostrada pela equação (2.2). Neste caso, diferentemente do mecanismo combustão – reforma (indireto), o  $CH_4$  primeiramente é adsorvido na fase ativa do catalisador antes de reagir com o  $O_2$ . As etapas são estas:

- 1) O metano se adsorve na superfície das partículas de  $Ni^0$  e se decompõe, conforme descrito na Seção 2.2.2.1. Partículas menores são mais ativas para a decomposição:

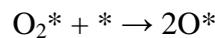
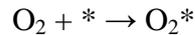


- 2) O carbono depositado na superfície da fase ativa passa a ser oxidado pelas espécies  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ :



Para tanto, o mecanismo proposto para ativação do  $\text{O}_2$  é o seguinte (WEI; IGLESIA, 2004):

- Adsorção do  $\text{O}_2$  no sítio ativo, seguido de dissociação da molécula.



Estes sítios ativos \* seriam as próprias partículas  $\text{Ni}^0$ , responsáveis pela decomposição do  $\text{CH}_4$ , formando então a espécie  $\text{Ni}-\text{O}^*$  com oxigênio móvel, capaz de eliminar o carbono das espécies  $\text{C}-\text{Ni}^0$ , produzindo  $\text{CO}$ . Entretanto, em partículas  $\text{Ni}^0$  muito grandes ou para velocidades espaciais altas, a taxa de decomposição do  $\text{CH}_4$  acaba sendo inferior à taxa de oxidação dos carbonos, e então a conversão completa de  $\text{O}_2$  já não pode mais ser assegurada. Dessa forma, o excesso de  $\text{O}_2$  pode oxidar as partículas  $\text{Ni}^0$ , desativando o catalisador (JIN et al., 2000; HOU et al, 2007).

Dentre os registros da literatura a respeito da reforma oxidativa, tem-se Souza e Schmal (2005), obtendo alta estabilidade durante a reação, na qual consistiu da combinação entre a reforma a vapor (equação (2.4)) e a oxidação parcial (equação (2.5)) para um catalisador 10% de Pt suportado em  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , graças à forte interação entre a Pt e o Zr com o suporte. Ainda nesse estudo, verificou-se que um aumento na proporção de  $\text{O}_2$  na alimentação contribuiu muito para a redução da formação de coque, permitindo a gaseificação do carbono, entretanto, esse excesso ocasionou a combustão completa do metano, provocando uma diminuição da razão dos rendimentos de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ .

Asencios (2013) também verificou, no caso da reforma de biogás na presença de catalisadores derivados de NiO-MgO-ZrO<sub>2</sub>, que a adição de O<sub>2</sub> na reforma oxidativa reduziu a deposição de coque na superfície dos catalisadores, se comparados com a deposição na reforma direta (a seco) do biogás.

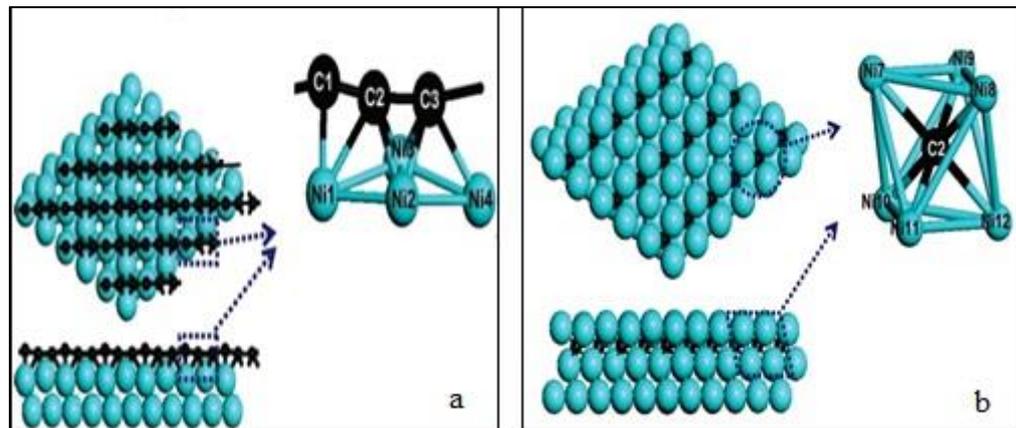
### 2.3 Desativação dos catalisadores durante a reforma: formação e deposição de coque

Como já comentado previamente, catalisadores à base de níquel são os mais utilizados durante a reforma, em virtude do custo. Porém o principal problema é a perda da fase ativa Ni<sup>0</sup> devido à formação de coque proveniente da decomposição do CH<sub>4</sub> e/ou desproporcionamento do CO.

A dissolução do carbono nas partículas de níquel começa com a formação do carbeto de níquel (Ni<sub>3</sub>C), que a princípio permite maior exposição dos sítios ativos. Tanto é que muitos autores afirmam que a fase ativa durante a reforma do metano não é Ni<sup>0</sup>, e sim o Ni<sub>3</sub>C. Entretanto, o crescimento contínuo desses filamentos no interior das partículas desativa o catalisador com o passar do tempo ao deixar o níquel exposto aos *whiskers* em crescimento, bem como gera bloqueio do leito catalítico, aumentando a queda de pressão ao longo do mesmo. As partículas Ni<sup>0</sup> são então rompidas pelos *whiskers*, os quais incorporam os fragmentos dessas partículas destruídas (ROSTRUP-NIELSEN, 1984; TRIMM, 1999; WANG, S.G. et al., 2014).

O carbono que não se dissolveu na partícula de níquel a encapsula, isolando-as do meio reacional. De uma forma geral, pode-se dizer que o encapsulamento do níquel é o maior responsável pela desativação catalítica, enquanto que o crescimento dos polímeros de carbono torna o processo mais difícil por bloquear o reator, causando um aumento na queda de pressão (TRIMM, 1999).

As Figuras 5 (a) e (b) ilustram o crescimento da cadeia carbônica adsorvida sobre a fase metálica Ni<sup>0</sup> (a) e posterior difusão desses carbonos para o interior das partículas Ni<sup>0</sup>, o *bulk* (b). Posterior a isso, os *whiskers* (filamentos) de carbono destroem essas partículas.

**Figuras 5:** Cadeia carbônica (a) e carbono dissolvido no bulk (b)

Fonte: adaptado de WANG, S.G. et al., 2007 b.

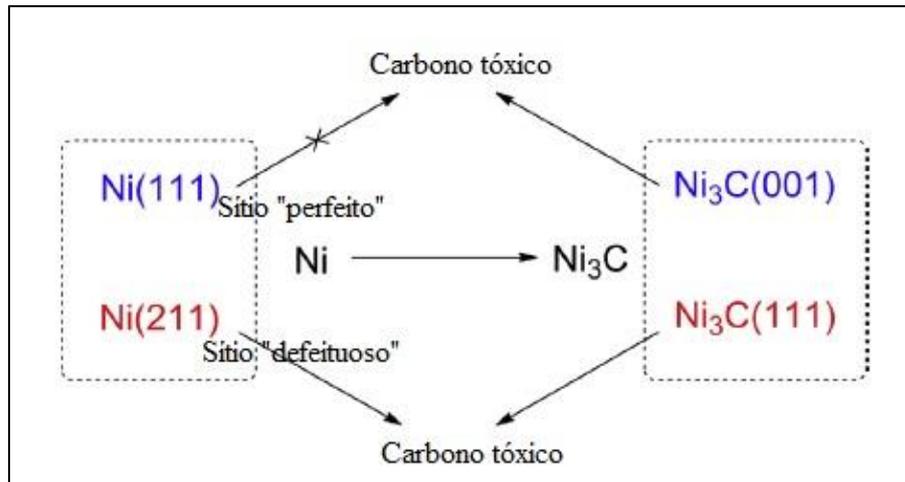
Como visto do mecanismo reacional na Seção 2.2.2.1, a oxidação das espécies  $\text{CH}^*$  provenientes do  $\text{CH}_4$  é mais favorável se comparada à decomposição das mesmas em  $\text{C}^*$  e  $\text{H}^*$ . Entretanto, em situações em que a proporção  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  é baixa, por exemplo, no caso do biogás modelo, em que o  $\text{CH}_4$  está 50% em excesso em relação ao  $\text{CO}_2$ , é mais provável a decomposição dessas espécies. Dessa forma, a formação de carbono proveniente da decomposição do  $\text{CH}_4$  passa a se tornar crítica em condições insuficientes para gasificação do coque (WANG, S.G. et al., 2007a).

Estudos mais aprofundados envolvendo teoria de densidade de carga, realizados por Wang, Z. e colaboradores (2014), detalharam a transformação da fase  $\text{Ni}^0$  a  $\text{Ni}_3\text{C}$ , a qual é responsável pelo posterior comprometimento da atividade e estabilidade do catalisador durante a reforma a seco:

- Nos sítios “perfeitos” ( $\text{Ni}_{(111)}$ ), a alta taxa de oxidação tanto das espécies  $\text{CH}^*$  quanto  $\text{C}^*$ , bem como a elevada barreira de energia para a dissociação do  $\text{CO}$  a  $\text{C}$  e  $\text{CO}_2$  fazem com que estes sítios se tornem menos sujeitos à coqueificação. Porém, a transformação deste a carbeto de níquel é favorável tanto pela via cinética quanto termodinâmica. Entretanto, a oxidação de espécies precursoras de carbono já não é favorecida na superfície do  $\text{Ni}_3\text{C}$ , como era na do  $\text{Ni}_{(111)}$ . Assim, o catalisador já estaria condenado à desativação pela formação do carbono, assim que os *whiskers*, já bem formados, destruíssem a fase ativa, como comentado anteriormente;
- Nos sítios “defeituosos” ( $\text{Ni}_{(211)}$ ), a oxidação das espécies precursoras de carbono já não é favorável e a energia para a dissociação do  $\text{CO}$  é baixa, havendo então imediata formação de  $\text{Ni}_3\text{C}$ , resultando na perda da atividade.

A Figura 6 esquematiza este fato.

**Figura 6:** Esquema de formação de coque em diferentes tipos de sítios Ni<sup>0</sup>



Fonte: adaptado de WANG, Z. et al., 2014.

Uma das formas mais comuns de se controlar a formação de coque é através da adição de vapor d'água à alimentação, uma vez que esse excesso de vapor permite a gasificação do coque pela reação reversa (2.8). O uso de terras raras como promotores durante a preparação do precursor, bem como de metais alcalinos, também aumenta o processo de eliminação de carbono (TRIMM, 1999; ABREU, 2007).

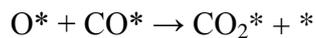
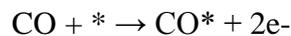
A sinterização da fase ativa também é um dos problemas que leva à desativação dos catalisadores. Como as reações de reforma ocorrem a altas temperaturas, as partículas de Ni<sup>0</sup> podem crescer, aglomerarem-se umas as outras, perdendo assim a superfície ativa (FERREIRA, 2010).

Alguns processos propõem a utilização de passivadores à base de enxofre durante a reforma a seco, como no processo Haldor Topsoe, numa tentativa de resolver o problema de deposição de coque sobre o metal ativo Ni<sup>0</sup> no catalisador. Isso pode ser alcançado adicionando-se pequenas quantidades de H<sub>2</sub>S, havendo o bloqueio dos sítios responsáveis pela formação de carbono (Ni<sub>(211)</sub>), enquanto sítios em quantidades suficientes para a reforma são mantidos. Entretanto, sabe-se que o enxofre é um veneno para o catalisador, pois eventualmente poderá agir sobre os sítios propriamente ativos (BHATTACHARYYA; CHANG; SCHUMACHER, 1998).

Bhattacharyya, Chang e Schumacher (1998), numa tentativa de reduzir a quantidade de H<sub>2</sub>S na alimentação, bem como reduzir a razão de vapor d'água na alimentação como agente extra para eliminação de carbono, estudaram catalisadores de níquel derivados de argilas aniônicas tipo hidrotalcita (Ni-Mg-Al), os quais exibiram bom desempenho,

mostrando estabilidade e atividade ao longo de 10 dias de operação, sem evidência de coqueificação. Isso provavelmente pelo fato de haver grande interação entre as partículas Ni<sup>0</sup> e a solução sólida resultante, conhecida como periclásio (MgO), a qual também contém o elemento Al (HU; RUCKENSTEIN, 1995, 1996).

De acordo com Hu e Ruckenstein (1995, 1996), a ligação da molécula CO ao níquel envolve a transferência de elétrons desta para os orbitais d incompletos do átomo de níquel, seguida de outra doação de elétrons agora dos orbitais completos do níquel para as vacâncias dos orbitais π do CO, enfraquecendo a ligação do CO e conseqüentemente estimulando sua decomposição:



Ainda segundo esses autores, a capacidade de doação de elétrons pelo níquel seria reduzida graças à forte interação deste metal com o suporte periclásio. Além disso, o catalisador Ni<sup>0</sup>/MgO foi o que apresentou a maior quantidade de CO dessorvido à baixa temperatura durante o ensaio de TPD de CO, mostrando que na presença deste catalisador o CO é dessorvido mais facilmente, sem indícios de formação de carbono (indicado pela presença de picos superpostos de CO<sub>2</sub> a alta temperatura), comparado ao Ni<sup>0</sup>/SrO e Ni<sup>0</sup>/CaO.

### 2.3.1 *Uso de promotores*

Há grande quantidade de trabalhos na literatura cujo objetivo é a promoção de catalisadores cuja fase ativa é o níquel, numa tentativa de minimizar a deposição de coque e a perda de atividade ao longo da reação.

Estudos realizados por Maluf, Assaf, E.M. e Assaf, J.M. (2003) mostraram que catalisadores de níquel suportados em alumina promovidos com 0,05% de Mo permitiram uma operação com razão molar de H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=2, com conversão de metano na faixa dos 70%, operando o reator durante 30 horas. Ainda nesse mesmo estudo, uma conversão de 80% de CH<sub>4</sub> durante o mesmo tempo de operação, sem que houvesse promoção do catalisador, só foi

possível com a razão molar de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=4$ . Isso mostra que esses catalisadores promovidos com molibdênio foram capazes de desacelerar a deposição de coque.

Lucrédio, Assaf, E.M. e Assaf, J.M. (2012) estudaram a reforma autotérmica a partir da combinação da reforma a seco (equação (1)) com a oxidação parcial (equação (5)) na presença de catalisador Ni-Rh/ $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido com La, obtendo altas conversões de metano e nenhuma formação de coque durante as primeiras 6 horas de reação.

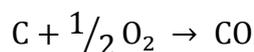
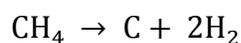
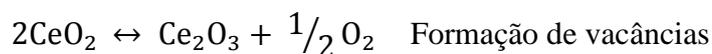
Daza, C.E. e colaboradores (2008, 2009, 2010, 2011) realizaram uma série de estudos sobre promoção com o elemento Ce em catalisadores derivados de precursores tipo hidrotalcitas, cuja fase ativa era o níquel, chegando a resultados satisfatórios.

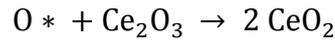
### 2.3.1.1 Cério

O cério é o elemento mais abundante na família das terras raras (série dos lantanídeos). Apresenta-se na forma de dois estados de valência: ceroso ( $\text{Ce}^{+3}$ ) e cérico ( $\text{Ce}^{+4}$ ). Suas numerosas aplicações incluem metalurgia, sendo usado para remover oxigênio e enxofre dos aços; na remoção de  $\text{SO}_x$  de frações de petróleo processadas no Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) e também para o tratamento de gases de exaustão dos veículos automotivos (ABREU, 2007).

Dentre os promotores de redução e basicidade para minimizar a formação e deposição de coque sobre catalisadores, o Ce tem se destacado bastante, graças ao seu potencial como acumulador de oxigênio, uma vez que o  $\text{Ce}^{+3}$  é rapidamente oxidado a  $\text{Ce}^{+4}$ , sob a forma de  $\text{CeO}_2$  (céria) (DAZA, C.E. et al., 2009).

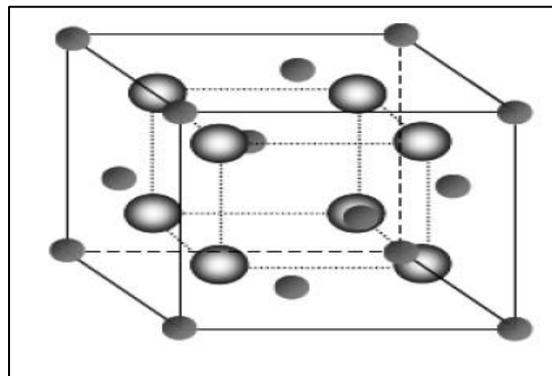
Nas reações de reforma a seco do metano, acredita-se que o par redox  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$  seja o responsável pela adsorção do  $\text{CO}_2$  e também pela eliminação do coque formado na superfície do catalisador. A redução *in situ* do  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  é a principal responsável pela eliminação do coque, gerando vacâncias de oxigênio que são preenchidas pela adsorção do  $\text{CO}_2$ , sendo o mecanismo proposto o seguinte (DAZA, C.E. et al., 2009; DAZA, C.E.; MORENO; MOLINA, 2010; DAZA, C.E.; MORENO; MOLINA, 2011):





O óxido cérico (céria) possui estrutura similar à da fluorita (CaF<sub>2</sub>). Essa estrutura, como mostrada na Figura 7, apresenta arranjo cúbico de corpo centrado de íon O<sup>-2</sup> em torno de cada íon Ce<sup>+4</sup>, sendo que cada íon Ce<sup>+4</sup> é rodeado por 8 íons O<sup>-2</sup>. Como o número de ânions acaba sendo o dobro do número de cátions, o número de coordenação não é o mesmo, assim 4 íons Ce<sup>+4</sup> se dispõem tetraedricamente em torno de cada íons O<sup>-2</sup>.

**Figura 7:** Estrutura cristalina da cérria (CeO<sub>2</sub>)



Fonte: ABREU, 2007.

#### 2.4 Catalisadores do processo: óxidos derivados de precursores tipo hidrotalcita (HT)

Como comentado nos itens anteriores a respeito das reações de reforma, nota-se que um dos maiores problemas é a formação e a deposição de coque na superfície de catalisadores, agravado na presença da fase ativa níquel. Como comentado anteriormente, por ser um metal encontrado mais facilmente, e conseqüentemente mais barato, ele é o mais empregado durante a reforma. Assim, a fim de minimizar o problema da formação de depósitos de carbono, seria necessário fazer uma modificação na estrutura dos catalisadores, sem necessidade de substituir a fase ativa, o que levaria ao encarecimento do catalisador.

Como também já citado anteriormente, o trabalho de Batthacharyya, Chang e Schumacher (1998) já revelava o bom desempenho de catalisadores derivados de hidrotalcitas constituídas de Ni, Mg e Al. Metais alcalinos e alcalinos terrosos, em especial o Mg, conferem basicidade aos catalisadores, facilitando a adsorção de agentes gasificantes do carbono formado, como o CO<sub>2</sub> durante a reforma a seco, reduzindo assim o acúmulo dos depósitos carbonáceos, garantindo maior estabilidade e vida útil aos catalisadores durante a reação (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

Dessa forma, catalisadores cujos precursores são da família das argilas aniônicas podem ser empregados.

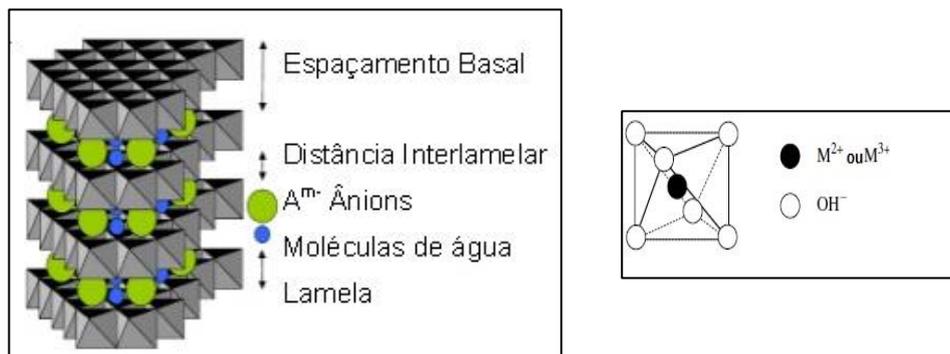
Por este motivo, a partir deste ponto será tratado mais a respeito das estruturas das hidrotalcitas (HT), métodos de síntese e aspectos referentes à sua preparação, métodos de inserção de um terceiro metal, bem como o emprego de catalisadores derivados dessas estruturas na reação de reforma.

#### 2.4.1 Composição e estrutura

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL's) fazem parte da classe de compostos nanoestruturados das argilas aniônicas. Esses HDL's podem ser descritos como uma estrutura onde um cátion divalente, coordenado octaedricamente com as hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), passa a ser substituído de forma isomórfica por um cátion trivalente, gerando um acúmulo de carga positiva na região lamelar. Essas lamelas são formadas graças ao compartilhamento de arestas dos octaedros, cujos vértices estão unidos entre si por ligações de hidrogênio. A carga positiva nessa região passa a ser compensada por ânions localizados na região interlamelar (espaço entre duas lamelas), na qual pode haver também algumas moléculas de água, dependendo do estado de hidratação da estrutura (CREPALDI; VALIM, 1998; GOH; LIM; DONG, 2008).

A estrutura do HDL é mostrada na figura abaixo, bem como a unidade octaédrica característica das lamelas.

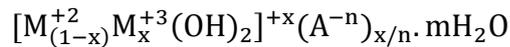
**Figuras 8:** Estrutura de um HDL (esquerda) e unidade octaédrica (direita)



Fonte: adaptado de GOH; LIM; DONG, 2008.

Da figura anterior, define-se o espaçamento basal ( $c'$ ) como à soma da espessura da lamela e a distância interlamelar (GOH; LIM; DONG; 2008).

Os HDL's são representados pela seguinte fórmula (CREPALDI; VALIM, 1998):



Sendo que:

- $M^{+2}$ : cátion metálico divalente, que no caso específico da hidrotalcita é o  $\text{Mg}^{+2}$ ;
- $M^{+3}$ : cátion metálico trivalente, que no caso da hidrotalcita é o  $\text{Al}^{+3}$ ;
- $x$ : razão molar entre o cátion trivalente e todos os cátions da estrutura ( $M^{+3}/M^{+2}+M^{+3}$ );
- $A^{-n}$ : ânion presente na região interlamelar, de carga negativa  $n$ . Para a hidrotalcita, esse ânion é o carbonato ( $\text{CO}_3^{-2}$ );
- $m$ : estado de hidratação da estrutura, ou seja, está relacionada à água absorvida pela estrutura.

Assim, nos compostos do tipo hidrotalcita, o cátion trivalente  $\text{Al}^{+3}$  passa a substituir os cátions divalentes  $\text{Mg}^{+2}$  na lamela cuja estrutura é similar ao do mineral brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Os ânions  $\text{CO}_3^{-2}$ , em quantidades adequadas, compensam o acúmulo dessa carga positiva.

As hidrotalcitas são raramente encontradas na natureza, apresentando a fórmula  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Entretanto, estruturas do tipo hidrotalcita ou similares a ela podem ser facilmente sintetizadas em laboratório, a custos muito baixos (REICHLÉ, 1986; CREPALDI; VALIM; 1998).

#### 2.4.1.1 Natureza dos cátions

Para obtenção de HDL's é necessário que os critérios do isomorfismo sejam satisfeitos: os raios iônicos dos cátions devem ser similares e também o tamanho dos ligantes, bem como o número de coordenação. Cátions com raios iônicos muito distintos entre si não formarão um hidróxido duplo, mas sim seus respectivos hidróxidos. Para os HDL's, os raios iônicos dos cátions devem ser entre 0,50 e 0,74 Å. Cátions muito grandes, como o  $\text{La}^{+3}$ , podem tornar o arranjo octaédrico instável, distorcendo a região interlamelar (CREPALDI; VALIM, 1998).

Dentre os cátions utilizados para obtenção de HDL's, destacam-se entre os divalentes: Mg, Fe, Co, Zn, Cu, Ca e Mn, e entre os trivalentes: Al, Cr, Fe, Co, Mn, Ni, Sc e Ga (CREPALDI; VALIM, 1998).

O parâmetro "a" da célula unitária, que representa a distância média entre dois cátions na região lamelar, está diretamente relacionado ao tipo de cátion utilizado. Para o sistema

$Mg^{+2}/M^{+3}$ , em que  $M^{+3}$  pode ser  $Al^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$  ou  $In^{+3}$ , o valor de “a” aumenta à medida que o raio iônico do cátion trivalente aumenta ( $Al^{+3}=0,51 \text{ \AA}$ ,  $Ga^{+3}=0,61 \text{ \AA}$  e  $In^{+3}=0,72 \text{ \AA}$ ) (ARAMENDÍA et al., 2002).

#### 2.4.1.2 Natureza dos ânions

Dentre as espécies aniônicas utilizadas na compensação da carga positiva, destacam-se os haletos ( $F^{-1}$ ,  $Cl^{-1}$ ,  $Br^{-1}$ ,  $I^{-1}$ ), oxiânions ( $CO_3^{-2}$ ,  $NO_3^{-1}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $CrO_4^{-2}$ ), complexos ( $[NiCl_4]^{-2}$ ), ânions orgânicos (carboxilatos), dentre outros (CREPALDI; VALIM, 1998).

Um aspecto importante quanto ao tipo de ânion é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar. Quanto maior for a estabilidade do ânion interlamelar, mais facilmente o HDL será formado. A ordem de estabilidade normalmente é:  $CO_3^{-2} > OH^{-1} > F^{-1} > Cl^{-1} > SO_4^{-2} > Br^{-1} > NO_3^{-1} > I^{-1}$  (CREPALDI; VALIM, 1998).

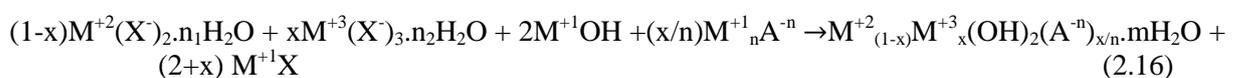
#### 2.4.1.3 Valores de x

“X” é determinado pela razão molar entre os cátions di e trivalentes ( $M^{+2}/M^{+3}$ ), a qual pode variar de 1 a 8, o que corresponde a valores na faixa  $0,5 > x > 0,11$  para obtenção de estruturas do tipo hidrotalcitas (CREPALDI; VALIM, 1998).

Entretanto, a faixa de obtenção de hidrotalcitas puras está na faixa  $0,20 \leq x \leq 0,33$ . Para valores muito altos de x, caso em que  $Mg^{+2}/Al^{+3}$  é baixo, obtém-se uma elevada densidade de cátions  $Al^{+3}$ , o que leva à formação de seu respectivo hidróxido ( $Al(OH)_3$ ). O contrário, quando x é baixo ( $Mg^{+2}/Al^{+3}$  alto), a densidade de cátions  $Mg^{+2}$  passa ser elevada, levando à formação do seu respectivo hidróxido  $Mg(OH)_2$  (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

#### 2.4.2 Método de síntese: coprecipitação

Este método é o mais tradicional, e, portanto o mais utilizado. A reação química que ocorre, segundo Crepaldi e Valim (1998) é a seguinte:



Aqui,  $M^{+1}$  é o cátion precursor do ânion a ser intercalado e da base utilizada, podendo ser  $Na^{+1}$ ,  $K^{+1}$ ,  $NH_4^{+1}$ , enquanto que  $X^{-1}$  é o ânion dos precursores metálicos ( $NO_3^{-1}$ ,  $Cl^{-1}$ ).

Assim, por este método, soluções aquosas dos cátions divalentes e trivalentes são adicionadas à solução aniônica. Para assegurar a precipitação simultânea de dois ou mais cátions, a síntese deve ser feita em condições de supersaturação. Existem dois tipos de coprecipitação: à baixa supersaturação e à alta supersaturação. No primeiro tipo, a adição da solução contendo os precursores dos cátions di e trivalentes é feita lentamente sobre a solução aniônica já presente no reator. Uma segunda solução básica é adicionada simultaneamente ao reator, numa velocidade adequada para se manter o pH do meio reacional no valor desejado. Já no segundo tipo, uma solução catiônica contendo  $M^{+2}$  e  $M^{+3}$  é adicionada rapidamente a uma solução básica contendo os ânions a serem intercalados na estrutura formada. Além da forma como a coprecipitação é feita, é necessário levar em conta a concentração das soluções, pois soluções muito diluídas (0,01 a 0,1 mol/L) geram precipitados de difícil filtração e lavagem, sendo ideal se trabalhar com concentrações de soluções entre 0,1 a 3,5 mol/L; o grau de agitação da mistura, que é normalmente vigoroso e finalmente a temperatura do meio reacional, normalmente mantida à temperatura ambiente, mas existem sínteses cuja temperatura do meio reacional é mantida a valores mais altos (CREPALDI; VALIM, 1998; GOH; LIM; DONG, 2008).

A coprecipitação a pH constante (baixa supersaturação) gera precipitados mais cristalinos e puros. Entretanto, já que a adição é feita lentamente, os núcleos formados no início da adição tem mais tempo para crescer, se comparados aos núcleos formados ao final da adição. Em condições de alta supersaturação, a velocidade de nucleação é muito maior que a do crescimento dos cristais, obtendo-se dessa forma uma grande quantidade de partículas pequenas. Segundo Zhao e colaboradores (2002), a adição rápida permite evitar uma larga distribuição do tamanho das partículas, fato que ocorre quando a adição é feita lentamente, fazendo com que os núcleos formados no início da síntese tenham um tempo de residência superior àqueles formados no final da adição. Dessa forma, os primeiros crescem mais que os últimos, gerando uma distribuição irregular do tamanho das partículas.

O tratamento hidrotérmico, por sua vez, é realizado para garantir aumento da cristalinidade do material obtido, podendo ter durabilidade de algumas horas, até mesmo dias. Normalmente, esse tratamento é feito em pressão ambiente, por isso é muitas vezes referido como um envelhecimento do precipitado, em temperaturas de 60 até 200°C, com intuito de se obter uma maior pureza de fase. Em temperaturas superiores a 200°C, pode haver formação

de outras fases além da hidrotalcita, como por exemplo, os hidróxidos dos cátions utilizados (REICHLE, 1986; CREPALDI; VALIM, 1998; GOH; LIM; DONG, 2008).

Crepaldi, Pavam e Valim (2000) verificaram que dependendo das condições de síntese dos hidróxidos duplos lamelares é possível eliminar a etapa de envelhecimento desses materiais, obtendo-se estruturas já bastante cristalinas, o que é bastante interessante, uma vez que esta etapa é a mais longa e também de maior gasto energético durante a síntese. Seria interessante, dessa forma, realizar um estudo da variável tempo de envelhecimento, uma vez que há trabalhos escassos na literatura que tratam dessa temática.

Mais recentemente, Pavel e colaboradores (2011), avaliaram o efeito da eliminação da etapa de envelhecimento de HT's do sistema  $\text{Mg-Al-CO}_3^{-2}$  secas em  $\text{N}_2$  e ar, e cujos óxidos foram reconstruídos na presença de ânions  $\text{CO}_3^{-2}$ , sobre o desempenho catalítico na reação de cianoetilação (etanol+acrilonitrila). Eles verificaram que não havia necessidade de envelhecimento das hidrotalcitas, uma vez que o maior desempenho das hidrotalcitas que não passaram por esta etapa foi devido à maior quantidade de sítios básicos totais apresentados pelas mesmas comparadas às envelhecidas.

### 2.4.3 Propriedades

As hidrotalcitas apresentam faixas características de temperatura onde certas espécies que as constituem são decompostas. Da temperatura ambiente até cerca de  $200^\circ\text{C}$ , ocorre a perda da água de hidratação, que corresponde à água absorvida na região interlamelar. Dessa temperatura até  $450^\circ\text{C}$ , ocorre a decomposição do carbonato da região interlamelar, bem como o início da decomposição das hidroxilas da região lamelar, obtendo-se aí um oxihidróxido duplo. De  $450$  a  $600^\circ\text{C}$ , ocorre o colapso da estrutura lamelar, com a decomposição das hidroxila, obtendo-se aí um óxido misto de magnésio e alumínio, conhecido como periclásio ( $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A estabilidade térmica desse material, bem como a perda de massa com o aumento da temperatura pode ser avaliada por Análise Termogravimétrica.

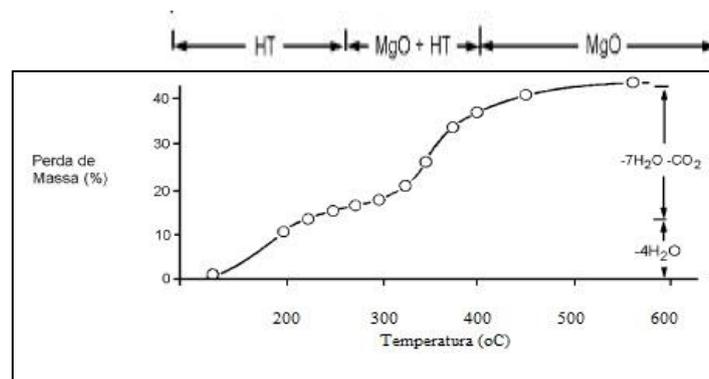
A perda de água de hidratação não provoca o colapso das lamelas da hidrotalcita. Para uma HT  $\text{Mg-Al-CO}_3^{-2}$ , a fase  $\text{MgO}$  é observada entre  $450$  e  $850^\circ\text{C}$ , com o parâmetro “a” da célula unitária inferior ao  $\text{MgO}$  puro, devido à incorporação dos cátions  $\text{Al}^{+3}$  nessa fase. Acima dos  $900^\circ\text{C}$ , os íons  $\text{Al}^{+3}$  são liberados, formando o espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .  $\text{MgO}$  e o espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  puros são obtidos a partir de  $1000^\circ\text{C}$  (FORANO et al., 2006).

Segundo Takehira e colaboradores (2005), um tratamento térmico a  $650^\circ\text{C}$  pode levar à formação de uma mistura homogênea dos óxidos, gerando alta dispersão da fase ativa,

sendo que  $\text{Ni}^{+2}$  se encontra uniformemente disperso na rede do periclásio. Segundo eles, a temperaturas já superiores a  $750^\circ\text{C}$ , pode haver formação da fase estável espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , e eventualmente  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , sendo que nesta última forma, a redução do  $\text{Ni}^{+2}$  a  $\text{Ni}^0$  torna-se mais complicada, por ocorrer a altas temperaturas muito altas, acima de  $800^\circ\text{C}$ . Entretanto, há relatos na literatura de formação de fase espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , e eventualmente  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , em óxidos obtidos de calcinação de HT ( $\text{NiMgAlCO}_3^{-2}$  a  $500^\circ\text{C}$  (LUCRÉDIO; JERKIEWICKZ; ASSAF, E.M., 2007).

A perda de massa de uma estrutura tipo hidrotalcita, bem como as fases coexistentes, é apresentada na figura a seguir, obtida a partir da referida análise (CREPALDI, VALIM, 1998).

**Figura 9:** Perda de massa de um HDL tipo hidrotalcita



Fonte: adaptado de REICHLE; KANG; EVERHARDT, 1986 apud CREPALDI; VALIM, 1998.

Já no caso do HDL  $\text{Mg-Fe-CO}_3^{-2}$ , a fase espinélio  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  já se forma juntamente com o  $\text{MgO}$  a apenas  $350^\circ\text{C}$  (FORANO et al., 2006).

#### 2.4.4 Inserção de um terceiro cátion

A incorporação de outros cátions na estrutura da hidrotalcita pode influenciar a redutibilidade, tamanho de partícula, dispersão e área superficial, aprimorando a atividade catalítica desses óxidos em diferentes reações como hidroxilação, síntese de alcoóis, etc (CAVANI; TRIFFIRÒ; VACCARI, 1991; BALSAMO et al., 2012).

Os métodos mais tradicionais para a inserção de outros cátions, além dos cátions  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$  já existentes na estrutura são:

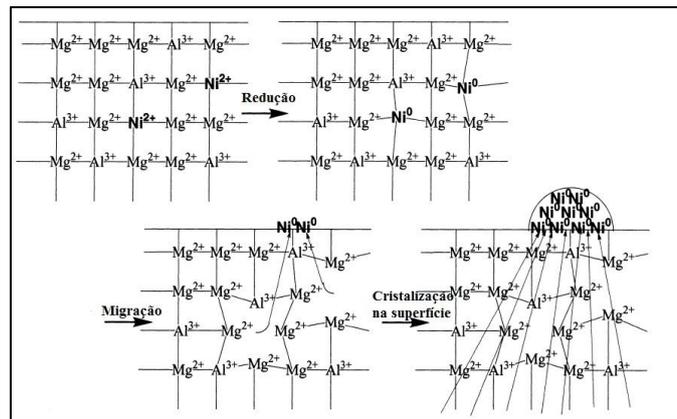
- Impregnação via úmida: neste método, a HT é preparada por coprecipitação dos precursores dos cátions  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$ , sendo posteriormente tratada termicamente para a formação do óxido. O óxido obtido é então colocado em contato com a solução precursora do cátion que se deseja incorporar.
- Coprecipitação: aqui, tanto os precursores dos cátions  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$ , quanto o precursor do metal que se deseja incorporar são coprecipitados simultaneamente.

Balsamo e colaboradores (2012) realizaram um estudo comparativo entre esses dois métodos para diversos cátions como  $Li^{+1}$ ,  $K^{+1}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $La^{+3}$  e  $Ce^{+3}$  a serem incorporados na estrutura tipo HT (10% em massa). Os resultados obtidos por DRX dessas estruturas mostraram a formação da HT no método da coprecipitação. Todos os óxidos obtidos dos precursores preparados por coprecipitação apresentaram área superficial maior que os obtidos por impregnação via úmida. Quanto ao tamanho das partículas, a impregnação via úmida gerou partículas de forma e tamanhos irregulares se comparados à coprecipitação.

De fato, a impregnação via úmida gera estruturas cujo metal não está distribuído homogeneamente na superfície do óxido. A calcinação de precursores contendo metal distribuído homogeneamente na superfície do óxido obtido por coprecipitação confere à estrutura partículas de metal altamente disperso e bastante estável na superfície. É por isso que a coprecipitação é um método satisfatório para a preparação de precursores de catalisadores (SHISHIDO et al., 2002).

Takehira (2002) referiu-se à técnica de coprecipitação dos precursores dos metais  $Ni^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$  na forma de HT como Método de Cristalização em Fase Sólida para síntese de catalisadores. Esta técnica compreende a obtenção de precursores de catalisadores com o metal ativo homogeneamente distribuído na fase cristalina, os quais seguidos de calcinação e redução, podem resultar em catalisadores cuja fase ativa está altamente dispersa e estável na superfície

Ainda referente ao trabalho de Takehira (2002), a boa dispersão da fase ativa de níquel pode ser explicada da seguinte forma: no precursor HT, os cátions  $Ni^{+2}$  substituem os cátions  $Mg^{+2}$  por possuírem raios iônicos similares. Com a decomposição térmica, o óxido  $Mg(Al)O$  contendo os cátions  $Ni^{+2}$ , forma então uma solução sólida. Quando esse óxido é reduzido, o  $Ni^{+2}$  é reduzido a  $Ni^0$ , migrando para a superfície e, cristalizado, forma então partículas de níquel metálico no suporte  $Mg(Al)O$ , bem dispersas, como apresentado na Figura 8.

**Figura 10:** Possível mecanismo de cristalização do níquel na superfície do óxido Mg(Al)O

Fonte: adaptado de TAKEHIRA, 2002.

## 2.5 Sistemas catalíticos: catalisadores derivados de hidrotalcitas aplicados às reações de reforma

Catalisadores cuja fase ativa é níquel ou outros metais mais nobres, como platina, são bastante utilizados nas reações de reforma do metano, e por extensão, do biogás. Entretanto, sabe-se que metais nobres são caros, o que certamente inviabilizaria o processo, como já comentado. Por isso, catalisadores à base de níquel são preferidos em relação aos outros metais. O principal problema é que a reforma é acompanhada pela ocorrência, de reações indesejadas de formação de coque, as quais são potencializadas na presença de níquel, causando desativação catalítica (SHISHIDO et al., 2001).

Metais bem dispersos na superfície desses catalisadores e o uso de óxidos de metais alcalinos terrosos podem reduzir a formação de coque. Já foi comentado que um dos métodos mais tradicionais de inserção de fases ativas é por impregnação via úmida, entretanto, esse método não garante boa dispersão da fase ativa. Nesse caso, o método da coprecipitação pode ser aplicado para obtenção de partículas bem dispersas (SHISHIDO et al., 2001).

Shishido e colaboradores (2001) estudaram catalisadores de níquel suportados em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO e na estrutura da hidrotalcita (MgAlO), obtidos por impregnação via úmida, e o óxido derivado da hidrotalcita Ni-Mg/Al, com o níquel inserido por coprecipitação, na reação de reforma a seco do metano. Este último apresentou o melhor desempenho entre todos os catalisadores, graças à boa dispersão da fase ativa, com a menor quantidade de coque acumulado por  $\text{m}^2$ . O catalisador de Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentou a menor conversão, desativando-se ao longo da reação, com uma grande deposição de coque. Já o Ni/MgO precisou de um certo tempo para ser reduzido e apresentar atividade, devido à formação da estrutura NiO-MgO, bastante estável. Os catalisadores derivados da hidrotalcita, obtidos tanto por

impregnação quanto por coprecipitação apresentaram conversões altas e similares, mas o obtido por coprecipitação manteve a sua atividade, mesmo a altas velocidades específicas de reagentes. A altas velocidades, a resistência à difusão dos reagentes até a superfície do catalisador já não é mais importante, sendo que a reação na superfície do catalisador é que passa a controlar o desempenho da reação, e nesse caso, isso dependerá da qualidade do catalisador, como área superficial, tamanho e distribuição adequados das partículas da fase ativa.

Entretanto, Battacharyya, Chang e Schumacher (1998), já estudavam o emprego de catalisadores a base de níquel derivados de hidrotalcitas como uma alternativa ao catalisador comercial Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em reações de reforma a seco do metano, na tentativa de controlar o crescimento da partícula da fase ativa, principal responsável pela formação e deposição de coque. Estudavam também a tentativa em reduzir a quantidade de vapor d'água a ser injetada no processo, como forma de eliminação desse coque, além de suprimir o tratamento do meio reacional com traços de enxofre (processo Haldor-Topsoe), uma que este elemento reduz a atividade catalítica.

A reforma autotérmica (CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) também ganhou grande destaque nos últimos anos. Takehira e colaboradores (2004) avaliaram a atividade catalítica do catalisador derivado da hidrotalcita comparado ao catalisador convencional Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador preparado por coprecipitação dos precursores na forma de hidrotalcita se apresentou muito mais estável e ativo se comparado ao convencional, mesmo quando uma grande quantidade de O<sub>2</sub> era injetada no reator, o que levava a uma oxidação total do metano. Neste caso, não se observou aumento de temperatura no reator, uma vez que a energia liberada pela oxidação foi consumida pela reação de reforma a vapor, mostrando que esse catalisador se mostrou bastante seletivo a esta reação. Além disso, a conversão do CH<sub>4</sub> em presença do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi bastante baixa, uma vez que as partículas de níquel na sua superfície eram rapidamente oxidadas a NiO, perdendo a atividade catalítica. Eles também encontraram que uma razão ideal  $Mg^{+2}/Al^{+3}$  ( $Mg^{+2}/Al^{+3}=3$ ), tal que se observasse total redutibilidade da fase ativa, sem comprometer a estabilidade da mesma na superfície do catalisador. Razões  $Mg^{+2}/Al^{+3}$  altas aumentam a probabilidade de formação de solução estável de NiO-MgO, tornando o níquel muito difícil de ser reduzido. Ao contrário, com razões mais baixas (grandes quantidades de Al<sup>+3</sup>), haveria impedimento do crescimento da fase MgO, formando então o espinélio, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, contribuindo para que níquel se tornasse mais disponível na superfície do óxido, sendo portanto mais fácil de ser reduzido. Entretanto, essa redução é incompleta.

Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel também foram usadas como precursores de catalisadores na reação de reforma a seco do metano, preparadas com diversos teores de níquel: 4, 15 e 19% (aproximadamente). O teor de 15% de níquel se mostrou ideal para a reação de reforma a seco, com espécies de NiO de baixa interação com o suporte e de fácil redução aliados ao tamanho de partícula tal que impedisse a desativação por coque (GONZÁLEZ et al., 2013).

Lucrédio, Assaf, J.M. e Assaf, E.M. (2014) estudaram a reforma direta do biogás simulando um biogás modelo (1,5 CH<sub>4</sub>:1 CO<sub>2</sub>), na presença de catalisadores à base de níquel suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e suportado em óxido de HT do sistema MgAlCO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, verificando para este último menor deposição de carbono na superfície, garantido pela maior basicidade para este último.

### 2.5.1 Inserção de cério como promotor

Como já foi dito, o uso de terras raras podem promover a gaseificação do coque formado durante a reação de reforma. A céria (CeO<sub>2</sub>), por exemplo, não apresenta nenhuma atividade nessa reação, mas se combinada com o níquel, reduz a deposição de coque nos catalisadores. Céria é capaz de adsorver água e aumentar a gaseificação do carbono (TRIMM, 1999).

Daza, C.E. e colaboradores (2008) avaliaram o efeito da inserção do elemento cério nas HT's sintetizadas sob diferentes formas, e os óxidos derivados foram testados na reação de reforma a seco do metano. Todos os catalisadores contendo cério mostraram bom desempenho nesta reação, apresentando conversões superiores aos catalisadores sem cério, sendo que o obtido pela técnica de coprecipitação tradicional foi o melhor de todos aqueles promovidos com o elemento, apresentando redutibilidade superior em relação ao catalisador não promovido.

Ainda mantendo o estudo da promoção das hidrotalcitas precursoras de catalisadores, Daza, C.E., Molina e Moreno (2011) estudaram os efeitos da quantidade de cério nos óxidos derivados dessas estruturas, sintetizando-as por coprecipitação tradicional, mantendo-se uma relação de  $(Ni^{+2}+Mg^{+2})/(Al+Ce)=3$ . À medida que a quantidade de cério aumentava, aumentava-se a basicidade dos óxidos, fato que foi comprovado pela análise de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de CO<sub>2</sub>. O aumento dessa quantidade nominal de cério também aumentou o tamanho das partículas de níquel reduzidas, devido à formação de NiO livre. Quando o maior conteúdo de Ce era utilizado (Al/Ce =4), observou-se efeito negativo

sobre atividade catalítica, havendo uma deposição de coque muito superior em relação ao próprio catalisador sem Ce. Isto pode ter sido ocasionado, segundo esses autores, devido à grande sinterização da fase ativa Ni<sup>0</sup> na presença de elevadas quantidades de Ce. Esse trabalho comprovou que existe, portanto, uma quantidade ideal de Ce a ser inserida no precursor.

## 2.6 Considerações gerais

A revisão bibliográfica abordou os aspectos de síntese das HT's, sendo que o método mais tradicional de síntese é através da coprecipitação, a baixa e alta supersaturação, podendo o pH ser constante ou variável. Sínteses a pH constante permitem obter materiais mais uniformes, entretanto a principal dificuldade desse método é o controle do pH durante a síntese. Como as sínteses a pH constante também envolvem a questão da baixa supersaturação, pode-se ter dificuldade em controlar a distribuição do tamanho das partículas, uma vez que o precipitado formado no início da síntese passou por período maior de crescimento, comparado ao formado no final.

Catalisadores derivados das estruturas de HT's Ni-Mg-Al promovidos com elemento cério empregados na reforma a seco do metano foram bastante estudados por Daza, C.E. e seus colaboradores nos últimos anos (de 2008 até 2011), mostrando que esse elemento pertencente à família de terras raras aumenta a estabilidade do catalisador pela redução da deposição de coque, bem como aumenta a conversão dos reagentes.

### 3 OBJETIVOS

Dada a importância do gás de síntese, e em virtude dos problemas ambientais relacionados à emissão de gases causadores do efeito estufa, neste trabalho estudou-se a obtenção do referido a partir das Reações de Reforma Direta e Oxidativa do Biogás. Como catalisadores dessas reações, foram avaliados os derivados de óxidos obtidos a partir de hidrotalcitas do sistema Ni-Mg-Al-CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, sendo estas sintetizadas a partir de técnica da coprecipitação. Buscou-se estudar diferentes razões Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> nas hidrotalcitas, correspondentes a diferentes teores da fase ativa nos óxidos precursores. Além disso, como diferencial, analisou-se o efeito do tempo de envelhecimento das hidrotalcitas durante as sínteses sobre o desempenho catalítico desses materiais, uma vez que há trabalhos escassos na literatura com esta temática, como já comentado na revisão bibliográfica. O elemento cério também foi adicionado durante a síntese das hidrotalcitas, também por coprecipitação, verificando o efeito de sua presença nos catalisadores, em termos de melhoria no desempenho catalítico.

## 4 METODOLOGIA

Materiais utilizados:

- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sólido) (Sigma-Aldrich);
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (sólido) (Synth);
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sólido) (Fluka);
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sólido) (Sigma-Aldrich);
- NaOH anidro (Synth);
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anidro (Mallinckrodt Chemicals);
- Água deionizada;
- Ar sintético 20%  $\text{O}_2$  (Linde);
- Metano (Linde);
- Dióxido de carbono (White Martins);
- Nitrogênio;
- Mistura gasosa 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (White Martins);
- Hélio

### 4.1 Síntese das HT's e precursores

#### 4.1.1 Síntese das HT's e respectivos óxidos sem promoção com o elemento Ce

As HT's foram sintetizadas por meio da técnica de coprecipitação: 100 mL de uma solução aquosa contendo os nitratos dos metais  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , tal que a razão  $(\text{Ni}^{+2} + \text{Mg}^{+2})/\text{Al}^{+3} = 3$  e concentração total equivalente a 1 mol/L, foi rapidamente adicionada a 250 mL de solução aquosa contendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e NaOH, aquecida a  $60^\circ\text{C}$ , tal que  $\text{OH}^{-1}/\text{CO}_3^{-2} = 11,5$ , também a uma concentração total de 1 mol/L. Aqui, utilizou-se o critério de um leve excesso de base, como relatado na síntese de Reichle, Kang e Everhardt (1986), seguindo também as recomendações de Cavani, Triffiró e Vaccari (1991) para obtenção da fase HT pura:

$$0,5 \leq \frac{\text{CO}_3^{-2}}{\text{Al}^{+3}} \leq 1$$

Durante os 30 primeiros minutos de síntese, o meio reacional foi mantido vigorosamente agitado e, após este período, parte da solução foi retirada para filtração, a fim de separar o gel obtido da água-mãe, enquanto que o restante do meio reacional foi mantido por mais 24 horas a 60°C, porém sob agitação mais suave, e posteriormente também submetido à filtração. As estruturas obtidas dessas variações, ou seja, sem e com envelhecimento (após 30 minutos e após mais 24 horas, respectivamente), foram filtradas e lavadas com água deionizada a temperatura ambiente, até que o pH da água de lavagem permanecesse entre 8-9. Os géis resultantes foram então secos em estufa durante 24 horas, a uma temperatura de 80°C. O material seco foi então triturado e parte do pó das respectivas HT's foi separado na faixa granulométrica correspondente entre 60 e 100 Mesh.

As HT's sem envelhecimento e com envelhecimento, denominadas HT<sub>0</sub> (NiMg)AlCO<sub>3</sub><sup>-2</sup> Ni<sup>+2</sup> x% e HT<sub>e</sub> (NiMg)AlCO<sub>3</sub><sup>-2</sup> Ni<sup>+2</sup> x%, respectivamente, foram então aquecidas em mufla, numa atmosfera de ar estático, da temperatura ambiente até 650°C, com rampa de aquecimento de 10°C/minuto, e mantidas a 650°C por 5 horas, obtendo-se aí os óxidos (NiMg)AlO<sub>x%/0</sub> e (NiMg)AlO<sub>x%/e</sub>, em que x representa o conteúdo nominal mássico de Ni<sup>+2</sup> no óxido final (5, 10, 15 e 25% quando a razão molar na solução de nitratos Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup>=0,05, 0,12, 0,19 e 0,39, respectivamente), enquanto que os índices “0” e “e” indicam que os óxidos foram obtidos das HT<sub>0</sub> e HT<sub>e</sub>, nesta ordem.

#### 4.1.2 Síntese das HT's e óxidos NiMgAlCeO

As HT's e óxidos promovidos com o elemento Ce foram sintetizadas de forma similar às HT's sem promoção com este elemento, não passando, entretanto, pelo estágio de envelhecimento de mais 24 horas. Utilizaram-se as razões (Ni<sup>+2</sup> + Mg<sup>+2</sup>)/(Al<sup>+3</sup> + Ce<sup>+3</sup>) = 3 e Al<sup>+3</sup>/Ce<sup>+3</sup> = 12,9 na solução de nitratos, representando aí um conteúdo nominal médio de Ce em torno de 5% em todos os óxidos. Durante os 30 primeiros minutos de síntese, o meio reacional foi mantido vigorosamente agitado, passando por um período de mais 1 hora de envelhecimento, sob agitação mais suave.

As HT's foram referenciadas como já descrito no item anterior, HT (NiMg)AlCO<sub>3</sub><sup>-2</sup> x%, em que x representa o conteúdo nominal mássico de Ni<sup>+2</sup> no óxido final. Dessa forma, os óxidos serão referenciados como (NiMg)AlO<sub>x%</sub> + CeO<sub>2</sub>.

## 4.2 Caracterizações

### 4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica DRX é muito aplicada na área da catálise para caracterização dos precursores e catalisadores, podendo ser utilizada para identificação de fases por comparação com um banco de dados contendo padrões de referência. Pode-se também, por meio desta técnica, determinar os tamanhos dos cristais e a cristalinidade de certo material (CULLITY, 1956).

O fenômeno pode ser representado pela equação atribuída a W.L.Bragg, em 1912:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (4.1)$$

Em que:

$n$ = número de onda;

$\lambda$ = comprimento de onda;

$\theta$ = ângulo de incidência (ângulo de Bragg);

$d$ = distância interplanar da família de planos especificada pelos Índices de Miller  $hkl$ .

Assim, é possível encontrar os parâmetros característicos das HT's, como os valores que representam o espaçamento basal e a distância entre cátions na região lamelar, correspondentes às posições cristalográficas de cujos Índices de Miller são  $hkl$  (003) e  $hkl$  (110), respectivamente.

Já o cálculo do tamanho médio dos cristais pode ser feito com a Equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Em que:

$D$ = tamanho do cristal;

$k$ = constante de proporcionalidade de Scherrer, assumindo valor de 0,89 quando se utiliza a largura à meia altura do pico, na direção [001];

$\lambda$ = comprimento de onda da radiação de cobre (0,15 nm);

$\beta$  = largura a meia altura do pico (FWHM);

$\theta$  = ângulo de Bragg

No caso das HT's, os planos (003), (006) e (009) indicam que a estrutura apresenta empilhamento lamelar do tipo romboédrico (3R). O pico (003), normalmente o de maior intensidade, relacionado ao espaçamento basal  $c'$  (soma da espessura da lamela (4,8 Å) com a distância lamelar), fornece o parâmetro  $c$  de empilhamento da célula unitária, que no caso de empilhamento 3R será  $c = 3/2 \times \{d(003) + 2 \times [d(006)]\}$ . O plano (110), como já comentado, fornecerá o parâmetro referente à distância entre os cátions na lamela, tal que  $a = 2 \times d(110)$ . (ARAMENDÍA et al., 2002; BÎRJEGA et al., 2005).

O parâmetro de rede "a" dos óxidos foi calculado a partir do pico de maior intensidade (plano de índice  $hkl=200$ ), considerando o sistema cristalino cúbico. Assim,  $a = 2 \times d(200)$ .

Os óxidos bem como as HT's foram analisados num difratômetro Rigaku Multiflex, pelo método do pó, pela incidência de radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ; 40 kV-30 mA), varredura  $2\theta^\circ = 5^\circ$  a  $80^\circ$ , velocidade de varredura  $2\theta^\circ/\text{minuto}$  e passo de  $0,02 \theta^\circ$ . Os resultados obtidos foram comparados com padrões de bancos de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), e também comparados com a literatura.

#### 4.2.2 Análise química por fluorescência de raios-X (FRD)

A análise por Fluorescência de Raios-X é uma técnica não destrutiva que permite não somente identificar os elementos presentes numa amostra (análise qualitativa), como também quantificá-los (análise quantitativa).

Esta técnica baseia-se na emissão de radiação gama do elemento ródio sobre a amostra, responsável pela excitação dos elétrons, os quais passam para níveis mais altos de energia. Quando estes elétrons relaxam, retornando ao seu estado inicial, emitem um espectro de energia que é característico de cada elemento, permitindo sua identificação e quantificação.

Para produzir os resultados, a amostra é colocada num suporte no interior do espectrômetro de raios-X.

As análises foram realizadas num equipamento Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, da Shimadzu, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

#### 4.2.3 *Análise térmica: termogravimétrica (TG), derivada (DTG) e diferencial (DTA)*

Esse método possibilita determinar a perda de massa das HT's recém-sintetizadas, durante aquecimento com temperatura programada. Coloca-se certa massa da estrutura a ser analisada, passando por ela um fluxo de gás, acompanhando a perda de massa com uma microbalança sensível. Transformações físicas e químicas, de natureza endotérmica ou exotérmica, com o aumento de temperatura são então registradas nas curvas de TG-DTA. No caso da DTG, os degraus formados devido à perda de massa são substituídos por picos cujas áreas são proporcionais às perdas de massa da amostra. As curvas de DTG permitem identificar a temperatura para o qual a velocidade de perda de massa é máxima (SCHMAL, 2011).

Aproximadamente 15 mg de amostra de HT, após ser seca na estufa, foi utilizada para quantificar perda de massa do material com aquecimento. Elas foram submetidas a um fluxo de 50 mL/minuto de ar sintético, aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C com rampa de 10°C/minuto, num equipamento Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo ATG- DTG 60 H, da Shimadzu.

#### 4.2.4 *Determinação de área específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), volume de poros e raio do poro*

A área superficial específica dos precursores foi medida por adsorção física (fisissorção) de N<sub>2</sub> sobre o óxido precursor, a -196°C, aplicando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (1938), levando em conta a adsorção multicamadas, em contrapartida à formação de uma monocamada da hipótese de Langmuir (1916).

Esse método, mais conhecido como método de B.E.T. (publicado em *Journal of the American Chemical Society*, sob o título *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*) baseia-se na determinação do volume de N<sub>2</sub> adsorvido a diversas pressões na temperatura do N<sub>2</sub> líquido (-196°C), empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, permitindo determinar o volume de N<sub>2</sub> necessário para formar uma monocamada completa sobre o material adsorvente. A referida equação é derivada da equação de quimissorção de Langmuir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_M} + \frac{(C-1) P}{C.V_M P_0} \quad (4.3)$$

Em que:

$V$  = volume de  $N_2$  adsorvido à pressão parcial  $P/P_0$ ;

$V_M$  = volume de  $N_2$  para cobrir a amostra (adsorbato) com uma única camada;

$P_0$  = pressão de saturação do  $N_2$  líquido;

$C$  = constante que relaciona a energia de adsorção na primeira camada e a de condensação do gás.

A área específica ( $S_g$ ) pode ser calculada conhecendo  $V_M$ , determinado pela linearização da Equação (4.3), através da relação:

$$S_g = \frac{V_M \cdot N_A \cdot \alpha}{V \cdot M_a} \quad (4.4)$$

Em que:

$N_A$  = número de Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ );

$A$  = área de uma molécula de  $N_2$  ( $16 \text{ \AA}^2$ );

$V$  = volume do gás nas CNTP;

$M_a$  = massa da amostra do óxido precursor.

Para obtenção somente da área específica, basta tomar os pontos da isoterma até  $P/P_0=0,3$  (formação da monocamada completa na superfície do material), ao passo que para obtenção de volume de poros e raio do poro, deve-se ter em mãos a isoterma completa ( $P/P_0=1$ ).

Estas análises foram efetuadas num aparelho QUANTACHROME, modelo NOVA 1200, utilizando-se aproximadamente 200 mg do óxido. Antes do início de cada análise, cada amostra foi submetida a um pré-tratamento em atmosfera de  $N_2$ , a  $200^\circ\text{C}$ , por 1 hora.

#### 4.2.5 Redução à temperatura programada (TPR)

Essa técnica é muito utilizada na caracterização de catalisadores, consistindo basicamente na passagem de um gás redutor ( $H_2$  diluído) pelo óxido precursor com um aumento linear de temperatura ao longo do processo. A redução é avaliada pela composição do gás de saída do reator. Um ou mais picos podem ser gerados, dependendo da facilidade de redução da fase ativa do catalisador. Sendo assim, essa análise pode fornecer informações a respeito das interações entre os constituintes do precursor.

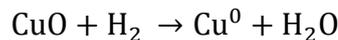
Esta caracterização foi realizada num equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer, utilizando aproximadamente 40 mg do óxido. Antes do início da análise, cada amostra foi pré-tratada com fluxo de N<sub>2</sub>, a 200°C, por 1 hora. Em seguida, foi resfriada até 40°C, em fluxo de N<sub>2</sub>, sendo então iniciada a análise num fluxo de 30 mL/minuto de uma mistura 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto, até 1000°C.

A redutibilidade do catalisador, ou grau de redução, corresponde à razão entre o número de moles de metal que foram reduzidos e o número de moles do metal presente na amostra, podendo ser calculada pela equação a seguir:

$$\alpha = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2(\text{teórico})}} \cdot 100\% \quad (4.5)$$

Sendo que  $n_{H_2}$  corresponde à quantidade de H<sub>2</sub> consumido ao longo da redução, enquanto que  $n_{H_2(\text{teórico})}$  corresponde à quantidade de H<sub>2</sub> que seria consumida se todo o metal correspondente à fase ativa fosse reduzido.

A quantidade de H<sub>2</sub> consumida pode ser calculada pelo cálculo da área abaixo da curva de TPR e pela curva de calibração padrão de redução do CuO a Cu<sup>0</sup>, sabendo-se que 1 mol de H<sub>2</sub> é capaz de reduzir 1 mol de CuO a Cu<sup>0</sup>:



Assim, por meio do cálculo da área abaixo da curva obtida do ensaio de TPR para as amostras, pode-se calcular a quantidade de H<sub>2</sub> consumido pela seguinte equação:

$$n_{H_2} = \frac{A_T \cdot n}{A_R} \quad (4.6)$$

Em que:

$n_{H_2}$  = número de mols de H<sub>2</sub> consumido para a redução da amostra;

$A_T$  = área total obtida a partir da deconvolução da curva de redução da amostra;

$A_R$  = área total obtida a partir da deconvolução da curva de redução do padrão CuO;

$n$  = número de mols de H<sub>2</sub> consumido para a redução do CuO.

#### 4.2.6 Dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD de CO<sub>2</sub>)

Esta caracterização permitiu avaliar a basicidade dos óxidos ao utilizar um gás ácido como o CO<sub>2</sub> e, para o caso da reforma do biogás, se mostra muito importante, uma vez que permite quantificar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, bem como a força desses sítios básicos.

Esta caracterização foi feita a fim de realizar um comparativo entre as amostras sem e com o elemento Ce, utilizando para isso cerca de 100 mg dos óxidos precursores num equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer. Com o intuito de avaliar a basicidade dos catalisadores propriamente ditos (óxidos reduzidos), a quimissorção de CO<sub>2</sub> também foi realizada após redução das amostras.

Os óxidos foram aquecidos da temperatura ambiente até 200°C, permanecendo por 1 hora nesta temperatura sob fluxo de He. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 40°C, e então foi realizada a quimissorção de CO<sub>2</sub> num fluxo de 30 mL/minuto, por 30 minutos, nesta temperatura. Após a quimissorção, realizou-se purga com He por 1 hora a fim de remover o CO<sub>2</sub> fisissorvido, seguida de aumento de temperatura, com rampa de 10°C/minuto, até 650°C (temperatura de calcinação), sob fluxo de 30 mL/minuto de He (é necessário usar o He como gás de arraste, uma vez que a condutividade térmica do N<sub>2</sub> é similar a do CO<sub>2</sub>, e não haveria neste caso detecção do CO<sub>2</sub> pelo TCD).

Finalizada a etapa anterior, o material foi resfriado até 100°C, em fluxo de He, quando então iniciou-se a etapa de redução, aquecendo a amostra desta temperatura até 750°C, sob fluxo do gás de mistura 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> correspondendo a 30 mL/minuto, permanecendo nesta condição por 1 hora. Em seguida, houve resfriamento da amostra em He até 40°C, realizando novamente aqui a quimissorção de CO<sub>2</sub> por 30 minutos a 30 mL/minuto e posterior purga com He. Finalmente, aumentou-se a temperatura até 750°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto, sob fluxo de 30 mL/minuto de He.

#### 4.2.7 Determinação da área metálica e dispersão do níquel metálico através de oxidação com N<sub>2</sub>O

Por ser um método mais rápido comparado à quimissorção com H<sub>2</sub>, a área metálica e a dispersão foram realizadas a partir do método de oxidação do Ni<sup>0</sup> com N<sub>2</sub>O, num equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer. Há registro na literatura relatando decomposição do N<sub>2</sub>O na presença de níquel puro à temperatura e pressão ambiente (CHEN, CHENG, YEH, 1984).

Primeiramente, foi realizada a pré-redução de aproximadamente 100 mg de cada amostra, sob fluxo redutor de 30 mL/minuto da mistura 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, similar ao TPR, com rampa de aquecimento de 10°C/minuto da temperatura ambiente até 750°C, mantendo nesta condição por 1 hora, com intuito de aproximar esta caracterização às condições de redução *in situ*. Em seguida, a amostra foi resfriada até 40°C, sendo exposto por 10 minutos ao fluxo de 30 mL/minuto de N<sub>2</sub>O, ocorrendo nesta etapa a oxidação do Ni<sup>0</sup> a NiO devido à decomposição do N<sub>2</sub>O. A hipótese aqui considerada é que ocorra uma passivação da superfície. Finalizada a etapa de oxidação, realizou-se outro TPR, com intuito de reduzir as espécies que foram oxidadas a NiO novamente a Ni<sup>0</sup>.

Conhecendo-se a quantidade de H<sub>2</sub> consumido para redução das espécies oxidadas, obtido a partir da área abaixo da curva, similar à técnica de TPR, e sabendo-se que cada átomo de Ni<sup>0</sup> ocupa uma área equivalente a 6,33 Å<sup>2</sup> (AGUINAGA et al., 1989), determinou-se a área metálica.

A dispersão foi determinada da seguinte forma:

$$D = \frac{n}{n_0} \cdot 100\% \quad (4.7)$$

Em que:

D= dispersão do metal na superfície do catalisador;

n= quantidade de Ni<sup>0</sup> na superfície do catalisador;

n<sub>0</sub>= quantidade de Ni<sup>+2</sup> que foi reduzido a Ni<sup>0</sup>.

n é dado a partir do cálculo da quantidade de H<sub>2</sub> consumido a fim de reduzir as espécies oxidadas pelo N<sub>2</sub>O, como já comentado, enquanto n<sub>0</sub> foi obtido sabendo-se a quantidade de níquel que foi reduzido antes da exposição ao N<sub>2</sub>O.

O tamanho do cristalito do metal também pode ser calculado pela seguinte relação (BARTHOLOMEW; PANNEL; BUTLER, 1980):

$$d_p = \frac{97,1}{D} \quad (4.8)$$

Nesta relação, d<sub>p</sub> é dado em nm, e D é a dispersão (%).

#### 4.2.8 Análises térmicas (TG+DTG) para avaliação de coque depositado na superfície do catalisador

A avaliação de coque depositado na partícula de catalisador foi feita da mesma forma que a perda de massa para as HT's, porém agora esses ensaios foram realizados para os catalisadores que foram utilizados nos ensaios de estabilidade.

As curvas de TG-DTG permitiram obter a perda de massa resultante da combustão de coque presente nos catalisadores, bem como o pico de temperatura a qual ocorre a combustão, relacionado assim ao tipo de coque presente na superfície do catalisador gasto.

### 4.3 Ensaios catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados num reator de quartzo do tipo leito fixo. Cerca de 100 mg de óxido, cuja HT precursora foi separada entre 100 e 60 Mesh, foram utilizados para os testes, sendo suportados em lã de quartzo no interior do reator. Antes do início dos testes, os catalisadores foram reduzidos *in situ* numa atmosfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10/35 mL/minuto). Para isso, o reator foi aquecido, numa taxa de 10°C/minuto, da temperatura ambiente até 750°C (temperatura pré-definida a partir das caracterizações por TPR), permanecendo nessa temperatura por uma hora. Os gases efluentes do reator foram analisados num cromatógrafo 450 GC Varian acoplado à saída do reator, usando He (*front*) e N<sub>2</sub>(*middle*) como gases de arraste.

As conversões de equilíbrio foram estimadas utilizando o software Aspen<sup>®</sup>, a partir do reator de equilíbrio, considerando o meio reacional como mistura de gases ideais (1 atm). Na RDB, considerou-se apenas a reação de reforma a seco (equação (2.1)) durante a modelagem, equanto que na ROB, além desta reação, também a de oxidação parcial (equação (2.2)), não considerando a ocorrência de reações paralelas tanto na RDB quanto na ROB.

#### 4.3.1 Ensaios catalíticos com patamares de temperatura: reforma direta do biogás (RDB)

Para avaliar a atividade catalítica, foram realizados ensaios analisando-se o comportamento do catalisador com a temperatura. Após o processo de redução *in situ* por uma hora, como descrito anteriormente, encheu-se o reator com o fluxo da atmosfera redutora (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>:10/35 mL/minuto), fechando-se as válvulas de saída e depois de entrada dos gases no reator, rapidamente mudando-se a chave da posição reator para *bypass* e, finalmente,

suspendendo-se o fluxo de H<sub>2</sub> na linha. Este procedimento foi realizado para manter a amostra em atmosfera redutora dentro do reator durante o curto período de ajuste das vazões dos reagentes, as quais foram ajustadas num controlador de fluxo MKS Instruments, previamente calibrado, tal que as vazões de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=25,2/16,8/20 mL/minuto, correspondendo a uma velocidade espacial específica de 37200 mL.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Isso corresponde a uma vazão de CH<sub>4</sub>=1,030x10<sup>-3</sup> mol/minuto e de CO<sub>2</sub>= 6,867x10<sup>-4</sup> mol/minuto, sendo equivalente à composição do biogás.

Ajustada a vazão de alimentação e aguardado um tempo para estabilização do fluxo, foi iniciado o teste de operação do sistema sem catalisador, aqui denominado "teste em branco", realizado ao passar os reagentes pelo *bypass* da linha. Enquanto isso, o reator era aquecido da temperatura de redução (750°C) até a temperatura de 800°C. Feito o branco, abria-se a válvula de saída do reator, e liberava-se o fluxo dos gases reagentes ao reator, ao abrir a válvula de entrada do mesmo, mudando-se a chave para a posição reator.

O ensaio foi feito na faixa de temperatura de 800 a 500°C, num intervalo de 50°C, com taxa de resfriamento de 10°C/minuto, a pressão atmosférica. Estes ensaios catalíticos foram realizados para todos os óxidos derivados das HT's sem e com envelhecimento, sem promoção de cério.

As conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram calculadas pelas Equações (4.9) e (4.10), respectivamente:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4 0} - F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4 0}} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2 0} - F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}_2 0}} \cdot 100\% \quad (4.10)$$

A razão entre H<sub>2</sub>/CO é calculada pela equação (4.11):

$$R_{\text{H}_2/\text{CO}} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{CO}}} \quad (4.11)$$

O rendimento de H<sub>2</sub> em relação à alimentação, pela Equação (4.12):

$$R_{\text{H}_2/\text{A}} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{CH}_4 0}} \cdot 0,5 \cdot 100\% \quad (4.12)$$

O rendimento do CO, pela Equação (4.13):

$$R_{CO/A} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4\ 0} + F_{CO_2\ 0}} \cdot 100\% \quad (4.13)$$

Em que:

$F_{CH_4\ 0}$  = vazão molar de  $CH_4$  que entra no reator;

$F_{CH_4}$  = vazão molar de  $CH_4$  que sai do reator;

$F_{CO_2\ 0}$  = vazão molar de  $CO_2$  que entra no reator;

$F_{CO_2}$  = vazão molar de  $CO_2$  que sai do reator;

$F_{H_2}$  = vazão molar de  $H_2$  que sai do reator;

$F_{CO}$  = vazão molar de CO que sai do reator.

#### 4.3.2 Ensaio catalítico com patamares de temperatura: reforma oxidativa do biogás (ROB)

O procedimento adotado para o ensaio de avaliação do efeito da temperatura durante a ROB foi idêntico ao da RDB, descrito anteriormente. Entretanto, agora a vazão dos reagentes foram  $CH_4/CO_2/ar = 25,2/16,8/20,0$  mL/minuto, que correspondeu a uma velocidade espacial específica de  $37200\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . Isso correspondeu a uma vazão de  $CH_4 = 1,030 \times 10^{-3}$  mol/minuto e de  $CO_2 = 6,867 \times 10^{-4}$  mol/minuto, sendo equivalente à composição do biogás, e a uma vazão  $8,175 \times 10^{-4}$  mol/minuto de ar, tal que se tivesse  $O_2/CH_4 = 0,16$ . Durante o ajuste de vazão de alimentação, o catalisador foi mantido em atmosfera redutora através de *bypass* na linha.

Estes ensaios catalíticos foram realizados para todos os óxidos derivados das HT's sem envelhecimento (exceto para o  $(NiMg)AlO_{25\%/0}$ ), sem promoção de cério.

Os cálculos de conversão de reagentes e rendimentos são calculados da mesma forma como mostrados nas Equações de (4.9) a (4.13).

#### 4.3.3 Ensaio a temperatura constante - $650^\circ\text{C}$ com duração de 6 horas

Estes testes catalíticos foram realizados de modo a comparar os catalisadores derivados das HT's não envelhecidas com os catalisadores derivados dos óxidos das HT's contendo o elemento Ce. Para isso, aumentaram-se os fluxos dos reagentes durante a RDB,

alimentando-se 48 mL/minuto de CH<sub>4</sub>, 32 mL/minuto de CO<sub>2</sub> e 38 mL/minuto de N<sub>2</sub>, utilizando 100 mg de óxido, tal que a velocidade específica correspondesse a 70800 mL.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Os catalisadores foram avaliados por um período de 6 horas a 650°C, à pressão atmosférica. Escolheu-se trabalhar nesta temperatura a partir dos ensaios de reação em patamares de temperatura, nos quais foram possíveis observar conversões razoáveis nesta temperatura, porém não tão elevadas, como ocorreu a 800°C. Além disso, essa temperatura seria considerada uma condição um pouco mais drástica para a reforma, já que a fonte de carbono neste ponto seria proveniente não somente da decomposição do CH<sub>4</sub>, como também da reação de Boudouard.

Estes ensaios referentes à ROB foram realizados sob as mesmas condições anteriormente descritas, sendo o N<sub>2</sub> substituído pelo ar, tal que a proporção O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 0,16.

#### 4.3.4 Análise dos efluentes

O cromatógrafo utilizado contava com dois detectores de condutividade térmica. Em um deles, utilizando He como gás de arraste, identificava-se o CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO (nesta ordem); no outro, utilizando N<sub>2</sub> como gás de arraste, H<sub>2</sub>.

A partir das áreas abaixo de cada um dos picos correspondentes aos gases de interesse no cromatograma gerado após cada injeção, foi possível encontrar as frações molares de cada substância. A fração molar da substância 'i', por exemplo, é dada por:

$$y_i = FR_i \cdot A_i \quad (4.14)$$

Em que:

$y_i$ = fração molar (ou volumétrica) da substância i;

$FR_i$ = fator de resposta térmica da substância i, obtido de calibração prévia do equipamento;

$A_i$ = área abaixo da curva obtida no cromatograma para a substância i.

Conhecida a vazão volumétrica, medida no bolhômetro, calcula-se a vazão molar  $F_i$  da substância i (efluente do reator ou equivalente ao branco), considerando a mistura gasosa uma mistura de gases ideais:

$$F_i = y_i \frac{P.Q}{R.T} \quad (4.15)$$

Em que:

P= pressão absoluta do escoamento (Pa);

Q= vazão volumétrica da mistura gasosa ( $\text{m}^3 \cdot \text{minuto}^{-1}$ );

R= constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );

T = temperatura absoluta do escoamento (K);

$y_i$ = fração molar (ou volumétrica) da substância i;

$F_i$ = vazão molar da substância i ( $\text{mol} \cdot \text{minuto}^{-1}$ ).

Com tudo isso, pode-se calcular as conversões dos reagentes e os rendimentos dos produtos pelas Equações (4.9) a (4.13).

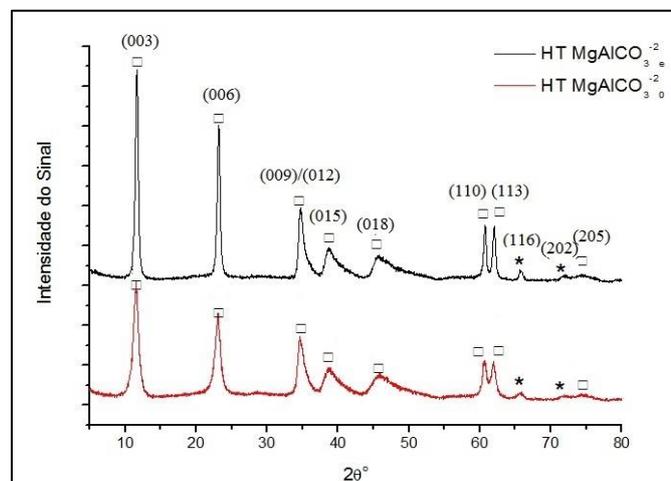
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Identificação dos compostos formados por difração de raios-X das HT's e respectivos óxidos

A Figura 11 apresenta um comparativo entre os difratogramas referentes às HT's  $\text{MgAlCO}_3^{-2}_0$  e  $\text{MgAlCO}_3^{-2}_e$ . Em ambas podem ser observados picos agudos e simétricos indicando a formação da fase HT (JCPDS-14-0191), especialmente nos planos (003), (006), (110) e (113), havendo também a fase hidroxicarbonato de magnésio e alumínio (JCPDS-70-2151), identificável nos planos (116) e (202), e também coincidente com os picos onde esteve presente a fase hidrotalcita, sendo inclusive referida como tal por Bîrjega e colaboradores (2005).

Notou-se que a estrutura da HT  $\text{MgAlCO}_3^{-2}_e$  apresentou picos bem mais intensos e mais estreitos comparados à HT  $\text{MgAlCO}_3^{-2}_0$ . Isso mostra que durante a síntese desse material, a nucleação e o crescimento dos cristais podem ocorrer separadamente: durante os 30 primeiros minutos de síntese já foi notada a estrutura bem formada da HT, porém com picos de menor intensidade, revelando aí menor cristalinidade do material. Durante o tempo de envelhecimento (24 horas), a intensidade desses picos cresceu e os mesmos se tornaram mais estreitos, o que caracteriza o crescimento desses núcleos durante esta etapa. O aumento da cristalinidade do material está relacionado à maior inserção do cátion  $\text{Al}^{+3}$  na rede durante o envelhecimento do material. Além disso, no geral, os picos do difratograma da HT envelhecida se deslocaram para a direita, pelo mesmo motivo comentado anteriormente.

**Figura 11:** Efeito do envelhecimento nas HT's  $\text{MgAlCO}_3^{-2}$

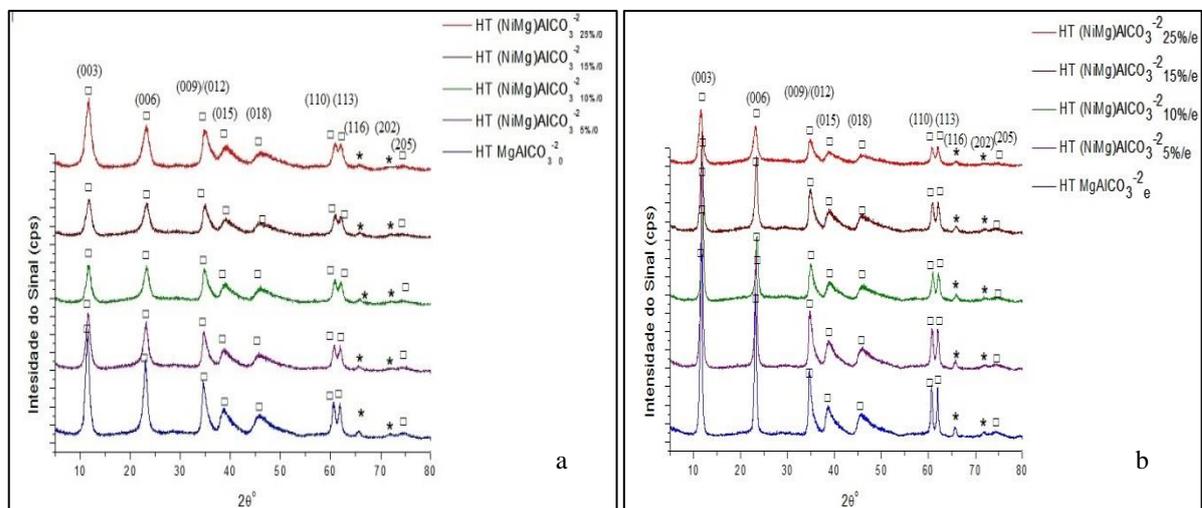


(□) Hidrotalcita (JCPDS-14-0191); (\*) Hidroxicarbonato de Magnésio e Alumínio (JCPDS-70-2151).

Fonte: Arquivo pessoal.

A adição de  $\text{Ni}^{+2}$  à HT não provocou o aparecimento de outras fases, além daquelas já comentadas. As Figuras 12 (a) e (b) mostram o efeito da inserção deste cátion nas HT's. No geral, observou-se uma clara redução da cristalinidade do material com a adição de  $\text{Ni}^{+2}$ , ressaltado pelo alargamento da base dos picos e pela redução da intensidade do sinal, sendo que este último fato foi excetuado para a HT não envelhecida contendo o maior teor de  $\text{Ni}^{+2}$  (razão molar nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,39$ ), podendo estar associado à alguma mudança no comportamento da estrutura em virtude da elevada quantidade deste cátion (SHISHIDO et al., 2001).

**Figuras 12:** Efeito da adição de  $\text{Ni}^{+2}$  nas HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b)



(□) Hidrotalcita (JCPDS-14-0191); (★) Hidroxicarbonato de Magnésio e Alumínio (JCPDS-70-2151).

Fonte: Arquivo pessoal.

O parâmetro “c”, relacionado ao empilhamento lamelar e ao espaço basal, bem como o parâmetro “a” referente à distância entre os cátions na região lamelar se encontram resumidos na Tabela 1. Estes parâmetros foram calculados a partir das relações já comentadas na Seção 4.2.1. O tamanho de cristalito (L), calculado pela Equação de Scherrer, também citada na Seção 4.2.1, foi encontrado a partir dos planos (003) e (006).

**Tabela 1:** Parâmetros Cristalográficos das HT's

Estrutura	2 $\theta$ <sup>o</sup> (003)	2 $\theta$ <sup>o</sup> (006)	2 $\theta$ <sup>o</sup> (110)	c (Å)	a (Å)	L (nm)
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>0</sub>	11,58	23,03	60,61	23,04	3,05	10,8
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>e</sub>	11,67	23,18	60,72	22,88	3,05	20,6
(NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>5%/0</sub>	11,61	23,11	60,73	22,97	3,05	8,9
(NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>5%/e</sub>	11,78	23,29	60,79	22,72	3,05	20,6
(NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>10%/0</sub>	11,73	23,27	60,81	22,78	3,05	8,4
(NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>10%/e</sub>	11,90	23,49	60,97	22,43	3,04	16,3
(NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>15%/0</sub>	11,81	23,28	60,93	22,70	3,04	7,6
(NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>15%/e</sub>	11,82	23,39	60,89	22,63	3,04	16,3
(NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>25%/0</sub>	11,74	23,26	60,90	22,76	3,04	7,0
(NiMg)AlCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> <sub>25%/e</sub>	11,55	23,19	60,82	22,99	3,04	10,0

Fonte: Arquivo pessoal.

Como visto da Tabela 1, o envelhecimento propiciou o aumento do tamanho do cristalito, para todas as HT's, como já comentado anteriormente (estreitamento da base dos picos). Isto também está de acordo com os resultados encontrados por Bergadà e colaboradores (2007). Além disso, à medida que mais Ni<sup>+2</sup> foi inserido, menor foi o tamanho do cristalito, evidenciado pelo alargamento da base dos picos.

A maior inserção do cátion Al<sup>+3</sup> na região lamelar durante a etapa de envelhecimento resultou na redução do espaço basal da HT<sub>e</sub> comparada à HT<sub>0</sub>, devido ao aumento da atração eletrostática entre a região lamelar e o espaço compreendido entre duas lamelas adjacentes, observação já experienciada por Cantrell e colaboradores (2005). Além disso, sendo o raio iônico do Al<sup>+3</sup> (0,54 Å) menor que o do Mg<sup>+2</sup> (0,72 Å), a maior presença do cátion trivalente contribuiu para o aumento da densidade de carga positiva da região lamelar.

Para as HT's sem envelhecimento, observou-se que à medida que uma maior quantidade de cátion Mg<sup>+2</sup> foi substituída pelo Ni<sup>+2</sup>, menor foi o parâmetro “c”, exceto quando a razão molar nominal Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> = 0,39. Essa redução pode ser justificada pelo fato de se aumentar a presença do cátion Al<sup>+3</sup> em relação ao Mg<sup>+2</sup> ao aumentar o teor de cátions Ni<sup>+2</sup>, além deste último ser ligeiramente menor que o Mg<sup>+2</sup> (r<sub>Ni+2</sub> = 0,70 Å; r<sub>Mg+2</sub> = 0,72 Å), podendo ocasionar ligeiro aumento da densidade de carga da região lamelar, resultando na maior interação eletrostática entre esta região e o espaço interlamelar. Entretanto, quando se

tem a razão  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,39$ , observou-se expansão dessa região. Isso sugere que quando o teor de  $\text{Ni}^{+2}$  é elevado, ocorre um enfraquecimento da atração eletrostática entre a região lamelar e o espaço interlamelar. Já para as HT's envelhecidas, verificou-se aumento de "c", como visto na Tabela 1, a partir da razão molar nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,19$ .

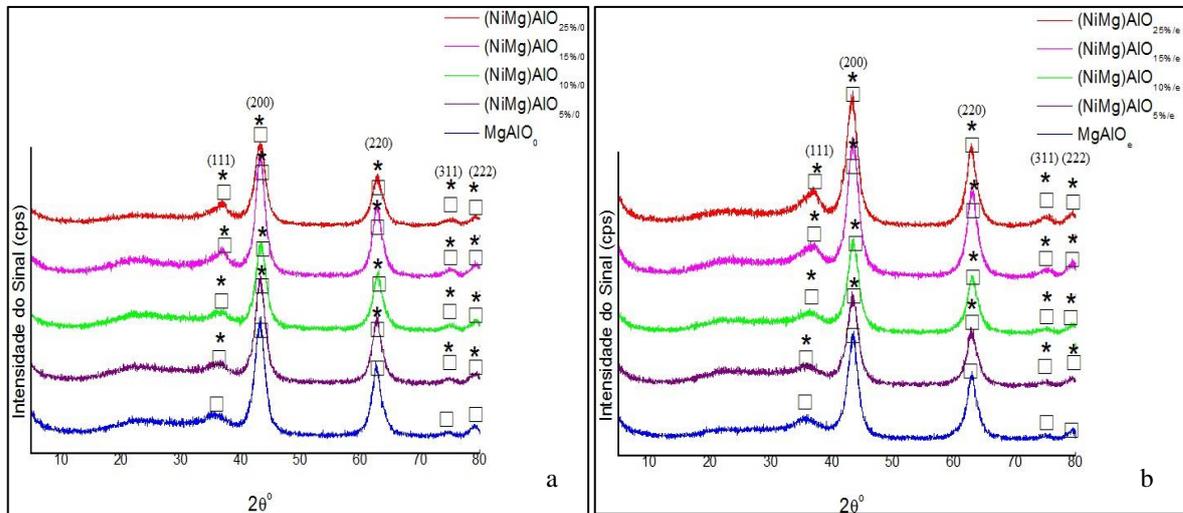
Entretanto, de uma forma geral, novamente pela Tabela 1, observou-se, como já comentado, que o parâmetro "c" reduziu com o envelhecimento, exceto, novamente, quando se tem a razão  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,39$ . Este fato pode indicar que quanto maior foi o conteúdo de  $\text{Ni}^{+2}$ , e com o envelhecimento da estrutura, menor foi a atração eletrostática entre a lamela da brucita e a região interlamelar.

Com relação ao parâmetro "a", referente à distância entre os cátions na lamela, novamente pela Tabela 1, pode-se dizer que quando a razão de substituição foi pequena, tanto para as HT's sem e com envelhecimento, a contração do parâmetro "a" tornou-se imperceptível. Para as HT's sem envelhecimento, essa contração só foi notada quando as razões nominais molares  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$  foram 0,19 e 0,39, não havendo redução deste parâmetro ao aumentar a razão  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$  de 0,19 para 0,39, indicando que para estes casos, em virtude do elevado teor de  $\text{Ni}^{+2}$ , deve ter havido uma espécie de saturação da estrutura, com parte deste cátion não sendo inserido na rede, segregando-se na forma de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , embora este não tenha sido identificado no difratograma como uma fase segregada.

Com o envelhecimento, observou-se contração deste parâmetro quando a razão nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,12$ , evidenciando aí um maior efeito da reinserção do  $\text{Al}^{+3}$  com o envelhecimento para esta estrutura, pelo fato de ser um conteúdo intermediário do cátion  $\text{Ni}^{+2}$ .

O tratamento térmico (calcinação) das HT's, a  $650^\circ\text{C}$ , por 5 horas, levou à formação dos óxidos mistos, pelo colapso da estrutura lamelar das HT's, como mostrado nos difratogramas das Figuras 13 (a) e (b), notando-se que a partir delas os óxidos contendo 15% e 25% de  $\text{Ni}^{+2}$  (nominais) obtidos a partir das HT's envelhecidas apresentaram sinais mais intensos no difratograma, se comparados às suas respectivas variações não envelhecidas. Isso pode estar relacionado à decomposição mais intensa das HT's precursoras destes óxidos.

**Figuras 13:** Difratoograma dos óxidos das HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b)



(□) MgO (JCPDS-75-1525); (★) NiO (JCPDS-78-0643).

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 2 resume os resultados calculados para o parâmetro de rede “a” do periclásio, bem como o tamanho do cristalito (L), ambos calculados a partir do plano (200), pela Equação de Bragg e Scherrer, respectivamente, comentadas na Seção 4.2. Como visto dela, a inserção do cátion  $\text{Ni}^{+2}$  no periclásio ( $a_{\text{NiO}} \text{ puro} = 4,18 \text{ \AA}$  -JCPDS-78-0643;  $a_{\text{MgO}} \text{ puro} = 4,19 \text{ \AA}$  -JCPDS-75-1525) levou à contração do parâmetro “a” de rede, refletido através do deslocamento dos picos dos difratogramas retratados nas Figuras 13 (a) e (b), especialmente referente ao plano (200), em relação ao óxido “branco”  $\text{MgAlO}$ , tanto nos óxidos das HT's não envelhecidas e envelhecidas. Isto ocorreu pelo fato do raio iônico do  $\text{Ni}^{+2}$  ser levemente menor que o do  $\text{Mg}^{+2}$  ( $r_{\text{Ni}^{+2}} = 0,70 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Mg}^{+2}} = 0,72 \text{ \AA}$ ).

Além disso, tanto para os óxidos obtidos a partir das HT's sem envelhecimento quanto para os obtidos a partir de HT's envelhecidas, é possível que tenha havido a formação de uma solução sólida Ni-Mg-O contendo também os cátions  $\text{Al}^{+3}$ , já que não foram observados nos difratogramas picos referentes à alumina como fase segregada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (SHISHIDO et al., 2001).

**Tabela 2:** Parâmetros cristalográficos dos óxidos

Estrutura	$2\theta^\circ$ (200)	a (Å)	L (nm)
MgAlO <sub>0</sub>	43,24	4,18	4,5
MgAlO <sub>e</sub>	43,52	4,16	4,7
(NiMg)AlO <sub>5%/0</sub>	43,30	4,18	4,5
(NiMg)AlO <sub>5%/e</sub>	43,58	4,15	4,7
(NiMg)AlO <sub>10%/0</sub>	43,40	4,17	4,5
(NiMg)AlO <sub>10%/e</sub>	43,64	4,15	4,5
(NiMg)AlO <sub>15%/0</sub>	43,34	4,17	4,7
(NiMg)AlO <sub>15%/e</sub>	43,58	4,15	4,2
(NiMg)AlO <sub>25%/0</sub>	43,38	4,17	4,2
(NiMg)AlO <sub>25%/e</sub>	43,52	4,16	4,2

Fonte: Arquivo pessoal.

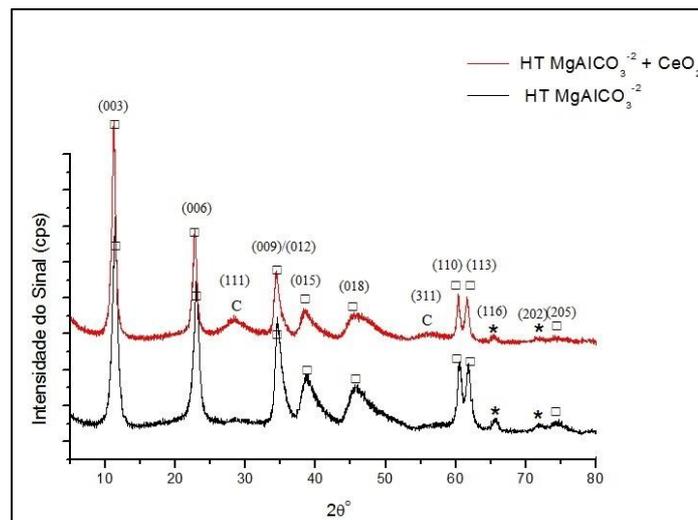
No geral, pode-se dizer ainda da Tabela 2, que os óxidos das HT's envelhecidas apresentaram menor valor de “a” comparado às suas respectivas variações dos óxidos das HT's não envelhecidas. Novamente, como já comentado, isso pode ser justificado pela reinserção do Al<sup>+3</sup> no óxido obtido a partir da HT envelhecida. A queda deste parâmetro com o envelhecimento foi mais pronunciada para o óxido cuja razão Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> = 0,05, o que está coerente, uma vez que dentre todas as HT's contendo Ni<sup>+2</sup>, esta foi a que sofreu um maior aumento de cristalinidade com o envelhecimento, pelo fato de apresentar o menor conteúdo de Ni<sup>+2</sup>, como visto nas Figuras 12 (a) e (b).

Para os óxidos derivados das HT's sem envelhecimento, observou-se contração desse parâmetro “a” ao aumentar a razão Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> de 0,05 para 0,12. Isso pode ser justificado pelo aumento do teor de Ni<sup>+2</sup>. Entretanto, a partir da proporção molar nominal Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> = 0,12, nenhuma contração da rede foi observada, indicando a saturação da estrutura. Com o envelhecimento, a saturação aparentemente ocorreu a partir do teor mássico de níquel equivalente a 5%.

Com relação ao tamanho do cristalito, este aumentou com o envelhecimento para os óxidos MgAlO e (NiMg)AlO<sub>5%</sub>. Isto poderia sugerir que para baixos conteúdos de níquel, ou quando este é até mesmo nulo, após a calcinação, formariam-se óxidos cujos cristalitos também seriam maiores comparados às respectivas variações não envelhecidas, graças à maior cristalinidade da HT precursora.

Com relação à inserção do elemento Ce, a Figura 14 mostra um comparativo entre a HT  $\text{MgAlCO}_3^{-2}$  sem e com o elemento Ce, tal que a razão nominal  $\text{Al}^{+3}/\text{Ce}^{+3} = 12,9$ . As HT's contendo Ce não passaram pelo período de envelhecimento, em virtude dos resultados dos ensaios catalíticos à temperatura programada, apresentados mais adiante, terem mostrado indícios de que não haveria necessidade de envelhecimento das HT's. Esse comparativo, portanto, baseia-se na HT sem envelhecimento.

**Figura 14:** Comparativo entre as HT's  $\text{MgAlCO}_3^{-2}$  sem e com o elemento Ce



(□) Hidrotalcita (JCPDS-14-0191); (★) Hidroxicarbonato de Magnésio e Alumínio (JCPDS-70-2151); (C)  $\text{CeO}_2$  (JCPDS-34-0394).

Fonte: Arquivo pessoal.

Pode-se observar da Figura 14, além das demais fases comentadas presentes nas HT's sem o elemento Ce, a fase  $\text{CeO}_2$  (céria). Li, Q. e colaboradores (2014) observaram essa mesma fase em HT's do sistema Mn-Mg-Al- $\text{CO}_3^{-2}$ , obtidas também pela técnica de coprecipitação, a  $28,8^\circ$  e a  $57,1^\circ$ , referentes aos planos (111) e (311) da céria. Esta fase também foi encontrada em HT's do sistema Co-Mg-Al-Ce- $\text{CO}_3^{-2}$  por Daí e colaboradores (2012).

A presença de picos referentes à céria no difratograma, de acordo com Daza, C.E., Moreno e Molina (2011), indicou que o  $\text{Ce}^{+3}$  não foi inserido na HT, em virtude do seu raio iônico ser muito maior que o dos demais cátions presentes na HT. Dessa forma, a HT fora constituída apenas pelos cátions  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ .

Ainda segundo Daza, C.E., Moreno e Molina (2011), o cátion  $\text{Ce}^{+3}$  é rapidamente oxidado a  $\text{Ce}^{+4}$  pelo próprio oxigênio dissolvido na água. Eles observaram que numa razão molar Al/Ce baixa (1,7) ocorreu a formação da fase hidroxicarbonato de cério ( $\text{CeCO}_3\text{OH}$ ),

além da fase  $\text{CeO}_2$ . Entretanto, a razões Al/Ce mais elevadas (24, 9 e 4), e no caso deste trabalho, Al/Ce= 12,9 (nominal), não foi possível observar a fase  $\text{CeCO}_3\text{OH}$ . Segundo eles, isso aconteceu provavelmente pelo fato de que quando o conteúdo de Ce é baixo (razão Al/Ce elevada), formaram-se camadas de  $\text{CeCO}_3\text{OH}$  mais finas e homogêneas dispersas sobre a HT. A fase  $\text{CeCO}_3\text{OH}$  foi então rapidamente oxidada a  $\text{CeO}_2$ , ao passo que quando o conteúdo de Ce é alto (razão Al/Ce baixa), camadas mais espessas de  $\text{CeCO}_3\text{OH}$  foram formadas, e apenas as mais superficiais foram oxidadas.

Ainda na Figura 14, foi observado deslocamento dos picos dos difratogramas para ângulos menores, com a inserção de Ce, com destaque para os planos (003), (006) e (110). Isso ocorreu devido ao aumento da razão  $\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{+3}$  na presença do Ce. Isso acabou por refletir, portanto, no aumento do parâmetro “c” e em alguns casos do parâmetro “a” das HT’s, como observado na Tabela 3.

**Tabela 3:** Comparativo das HT’s sem e com o elemento Ce

Estrutura	$2\theta^\circ$ (003)	$2\theta^\circ$ (006)	$2\theta^\circ$ (110)	c (Å)	a (Å)	$L_{\text{HT}}$ (nm)
$\text{MgAlCO}_3^{-2}$	11,58	23,03	60,61	23,04	3,05	10,8
$\text{MgAlCO}_3^{-2} + \text{CeO}_2$	11,34	22,82	60,48	23,39	3,06	13,5
$(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}_{5\%}$	11,61	23,11	60,73	22,97	3,05	8,9
$(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}_{5\%}$ + $\text{CeO}_2$	11,46	22,94	60,65	23,21	3,05	10,8
$(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}_{10\%}$	11,73	23,27	60,81	22,78	3,05	8,4
$(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}_{10\%}$ + $\text{CeO}_2$	11,65	23,06	60,75	22,96	3,05	9,5
$(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}_{15\%}$	11,81	23,28	60,93	22,70	3,04	7,6
$(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}_{15\%}$ + $\text{CeO}_2$	11,54	23,02	60,60	23,09	3,05	10,8
$(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}_{25\%}$	11,74	23,26	60,90	22,77	3,04	7,0
$(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}_{25\%}$ + $\text{CeO}_2$	11,78	23,28	60,98	22,73	3,04	7,3

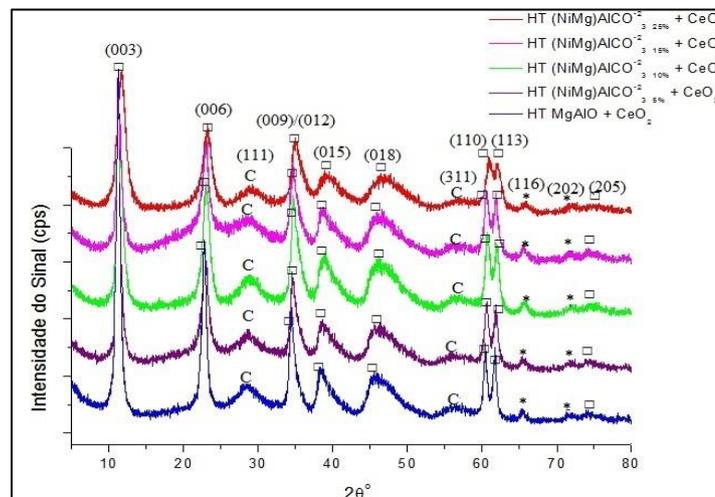
Fonte: Arquivo pessoal.

Como visto da tabela anterior, o deslocamento dos picos para ângulos menores com inserção de Ce só não foi observado para a HT contendo o maior teor de Ni. Pode-se dizer então, que a presença do elemento Ce, neste caso específico, proporcionou maior inserção do níquel na HT, em comparação à HT sem Ce.

Com relação ao tamanho do cristalito da HT, observou-se que para as HT's contendo Ce, o cristalito aumentou, comparado à HT sem este elemento. Sabe-se que nas HT's com o elemento Ce, tem-se um aumento da razão Mg/Al, como foi comprovado na Seção 5.2. Segundo Zhao e colaboradores (2002), um aumento da razão Mg/Al deveria levar à redução do cristalito, pelo fato de haver menor quantidade relativa do cátion  $Al^{+3}$  na HT, retardando a cristalização da mesma. Entretanto, no caso particular deste trabalho, as HT's contendo Ce passaram por um processo breve de envelhecimento equivalente a mais 1 hora em contato com a água-mãe, em relação às HT's sem Ce. Provavelmente, este intervalo de tempo de 1 hora tenha sido o suficiente para promover crescimento das referidas HT's.

Ao aumentar a razão Ni/Mg, percebeu-se redução da intensidade do sinal, comportamento similar às HT's sem Ce (Figura 15), bem como deslocamento dos picos dos difratogramas para ângulos maiores. Porém, ao aumentar a razão  $Ni^{+2}/Mg^{+2}$  de 0,12 para 0,19 (proporções nominais), observou-se deslocamento da HT para ângulos menores, o que refletiu especialmente no aumento do espaço basal. Isto sugere que para a razão  $Ni^{+2}/Mg^{+2} = 0,19$ , ocorreu um enfraquecimento da atração eletrostática entre a região lamelar e o espaço interlamelar.

**Figura 15:** HT's contendo o elemento Ce

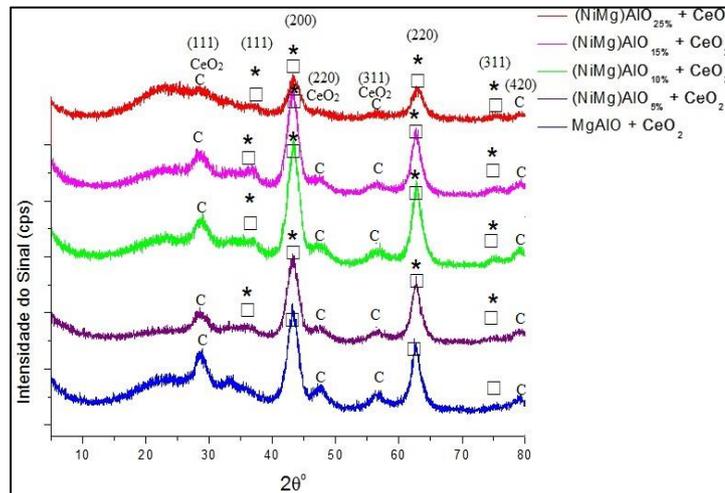


(□) Hidrotalcita (JCPDS-14-0191); (\*) Hidroxicarbonato de Magnésio e Alumínio (JCPDS-70-2151); (C)  $CeO_2$  (JCPDS-34-0394).

Fonte: Arquivo pessoal.

Com relação à formação dos óxidos, houve aparecimento das fases  $\text{CeO}_2$  em ângulos próximos a  $28^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$  e  $79^\circ$ , como visto na Figura 16.

**Figura 16:** Comparativo dos óxidos contendo Ce a diferentes teores de Ni



(□) MgO (JCPDS-75-1525); (★) NiO (JCPDS-78-0643); (C)  $\text{CeO}_2$  (JCPDS-34-0394).

Fonte: Arquivo pessoal.

Ao aumentar a razão nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$  de 0,05 para 0,12, houve contração da rede, como observado nos difratogramas representados na Figura 16, refletindo então na redução do parâmetro “a”, como visto na Tabela 4. Entretanto, ao aumentar essa razão de 0,12 para 0,19, ocorreu estabilização deste parâmetro, da mesma forma que nos óxidos não promovidos, podendo estar relacionado à saturação da estrutura.

Ainda na Tabela 4, foi observado também o aumento do tamanho do cristalito com a inserção do Ce para todos os óxidos, exceto quando  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,12$  (nominal), com destaque para um aumento de 19% em relação ao óxido sem este elemento quando se tem  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,39$ . Neste último caso, foi observada uma fase  $\text{CeO}_2$ , cujo correspondente tamanho de cristalito é o menor dentre todos os óxidos ( $L_{\text{CeO}_2} = 1,2$  nm). Assim, pode-se dizer que quanto maior o conteúdo de  $\text{Ni}^{+2}$ , aparentemente mais dispersa se tornou a fase  $\text{CeO}_2$  e, conseqüentemente, menor foi o tamanho da mesma.

**Tabela 4:** Comparativo de parâmetros dos óxidos sem e com Ce

Óxido	$2\theta^\circ$ (200)	a (Å)	$L_{\text{óxido}}$ (nm)	$L_{\text{CeO}_2}$ (nm)
MgAlO	43,24	4,18	4,5	-
MgAlO + CeO <sub>2</sub>	43,20	4,19	5,0	4,1
(NiMg)AlO <sub>5%</sub>	43,30	4,18	4,5	-
(NiMg)AlO <sub>5%</sub> + CeO <sub>2</sub>	43,28	4,18	4,7	3,5
(NiMg)AlO <sub>10%</sub>	43,40	4,17	4,5	-
(NiMg)AlO <sub>10%</sub> + CeO <sub>2</sub>	43,36	4,17	4,5	3,5
(NiMg)AlO <sub>15%</sub>	43,34	4,17	4,7	-
(NiMg)AlO <sub>15%</sub> + CeO <sub>2</sub>	43,33	4,17	5,0	2,9
(NiMg)AlO <sub>25%</sub>	43,38	4,17	4,2	-
(NiMg)AlO <sub>25%</sub> + CeO <sub>2</sub>	43,35	4,17	5,0	1,2

Fonte: Arquivo pessoal.

## 5.2 Determinação dos cátions presentes nos óxidos por fluorescência de raios-X

A Tabela 5 mostra as proporções entre os cátions presentes nas amostras. Pode-se dizer que as proporções reais foram mais próximas às nominais quando o conteúdo de níquel era mais baixo, indicando que nem todo o níquel foi precipitado ao tentar trabalhar com maiores quantidades deste metal.

Quanto às reais proporções  $\text{Al}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , estas foram superiores às nominais, indicando que nem todo o cério foi precipitado.

Observa-se também, que a proporção  $\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{+3}$  sofreu leve redução com o envelhecimento, no caso do óxido cujo conteúdo nominal de níquel era 15%, o que de fato já era esperado, uma vez que durante este período esperava-se maior inserção de  $\text{Al}^{+3}$ , o que provocaria o aumento da cristalinidade da HT, como já comentado na Seção 5.1. Além disso, tanto na presença quanto na ausência do Ce, notou-se que ao aumentar o teor de níquel, as

proporções molares  $Mg^{+2}/Al^{+3}$  reduziram, enquanto que as proporções  $Ni^{+2}/Al^{+3}$  aumentaram, o que já era esperado.

**Tabela 5:** Proporções catiônicas nos óxidos mistos das HT's

Amostra	$Mg^{+2}/Al^{+3}$	$Mg^{+2}/Al^{+3}$	$Ni^{+2}/Al^{+3}$	$Ni^{+2}/Al^{+3}$	$Al^{+3}/Ce^{+4}$	$Al^{+3}/Ce^{+4}$
	(t)	(r)	(t)	(r)	(t)	(r)
(NiMg)AlO <sub>5%/0</sub>	2,8	3,2	0,15	0,1	X	X
(NiMg)AlO <sub>5%/e</sub>	2,8	3,2	0,15	0,1	X	X
(NiMg)AlO <sub>15%/0</sub>	2,5	3,1	0,48	0,3	X	X
(NiMg)AlO <sub>15%/e</sub>	2,5	2,9	0,48	0,3	X	X
(NiMg)AlO <sub>5%</sub> +CeO <sub>2</sub>	3,0	4,4	0,16	0,1	12,9	16,8
(NiMg)AlO <sub>10%</sub> +CeO <sub>2</sub>	2,9	4,2	0,34	0,2	12,9	16,7
(NiMg)AlO <sub>15%</sub> +CeO <sub>2</sub>	2,7	4,0	0,52	0,4	12,9	16,8
(NiMg)AlO <sub>25%</sub> +CeO <sub>2</sub>	2,3	4,0	0,92	0,6	12,9	16,6

\* (t)- teórico; (r)- real

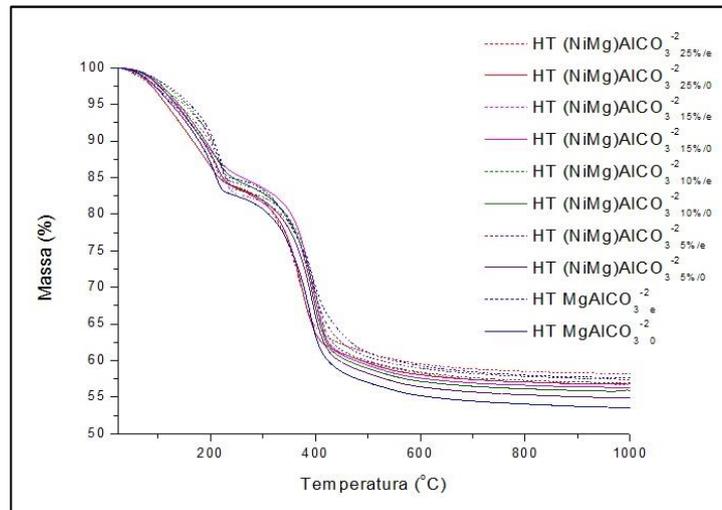
Fonte: Arquivo pessoal.

### 5.3 Transformações sofridas pelas amostras durante o tratamento térmico, determinadas por análises térmicas das HT's

As análises térmicas dos precursores HT's permitiram avaliar a perda de massa desses materiais com o aumento da temperatura, em atmosfera oxidante (TG's). O diferencial de temperatura (DTA), por sua vez, permitiu identificar se o material estaria passando por mudanças químicas ou físicas, bem como a respectiva temperatura para qual essa transformação seria máxima.

A Figura 17 mostra a variação da massa com a temperatura para todas as HT's sem o elemento Ce. Observaram-se, para todas elas, uma perda de aproximadamente 45% da massa total, não havendo mais variação de massa a partir dos 650°C (temperatura de calcinação das HT's), indicando que a partir daí já não havia mais transformações químicas. Este comportamento foi similar à HT (NiMg)AlCO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, obtida por coprecipitação, no trabalho de Tsyganok e colaboradores (2003).

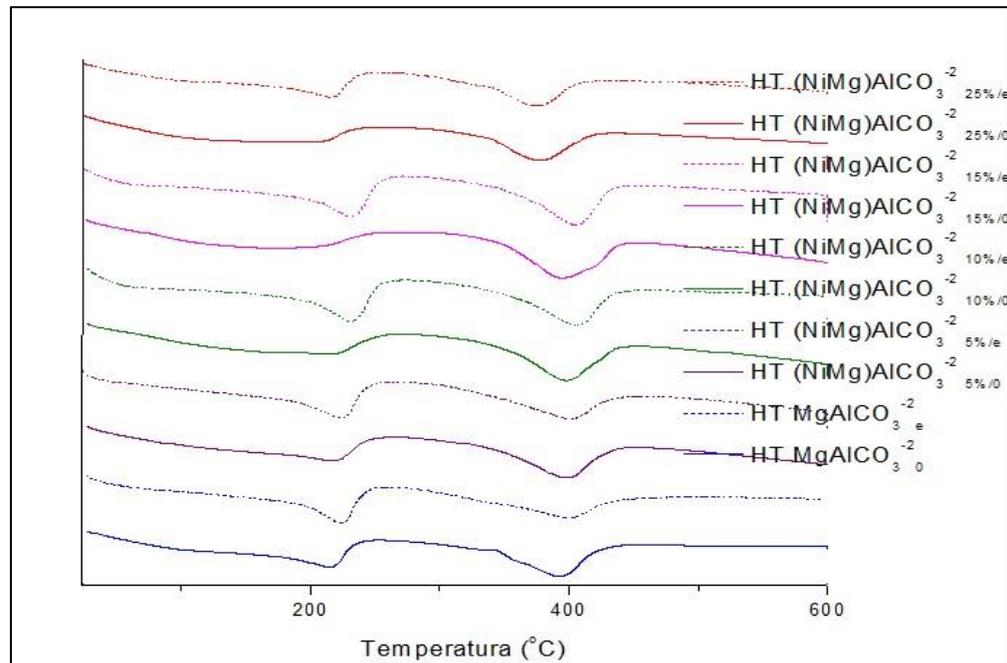
**Figura 17:** Análise termogravimétrica das HT's sem Ce



Fonte: Arquivo pessoal.

Observaram-se perdas correspondentes de 1 a 3% da massa total, cujos picos de temperatura corresponderam desde 50 a 110°C, equivalentes à perda de água fisissorvida, ao passo que perdas de 13 a 16% da massa total, relacionada à água interlamelar, cujos picos representando esta perda variaram desde 210 até 230°C. A variação da massa equivalente ao início de desidroxilação lamelar e descarbonatação interlamelar (perda variando entre 23 a 26% da massa total das HT's) gerou picos de máxima perda que vão desde 370 a 405°C. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Serrano-Lotina e colaboradores (2012).

A Figura 18 ilustra os picos de temperatura referentes às transformações registradas.

**Figura 18:** Curvas de diferencial de temperatura para as HT's sem Ce (DTA)

Fonte: Arquivo pessoal.

Como visto na Figura 18, houve deslocamento dos picos de temperatura no sentido de temperaturas maiores para as HT's envelhecidas comparadas às não envelhecidas, em especial referente ao segundo patamar de perda de massa, o que pode indicar maior interação eletrostática entre região lamelar e interlamelar, como visto da redução do parâmetro “c” das HT's com o envelhecimento na Seção 5.1. Este fato só não ocorreu para a HT  $(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}{}_{25\%/e}$ , para a qual foi observada expansão do espaço basal (Seção 5.1).

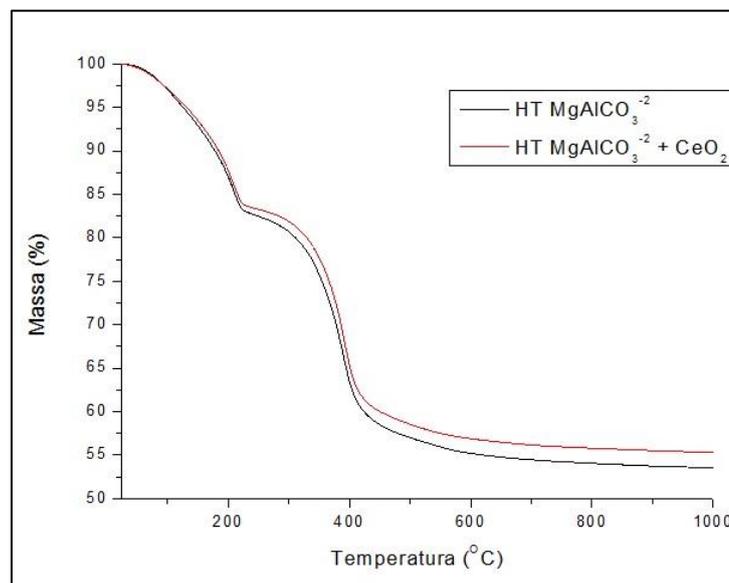
Percebeu-se também, na Figura 18, que os picos próximos a  $200^\circ\text{C}$  para as HT's envelhecidas, referentes à perda de água interlamelar foram mais intensos comparados aos das HT's não envelhecidas, podendo ser um indício de perda de  $\text{CO}_2$  fisissorvido. Ainda na Figura 18, notou-se um pico próximo a  $400^\circ\text{C}$ , seguido de um ombro na região correspondente a aproximadamente  $410^\circ\text{C}$  para a HT  $(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}{}_{15\%/0}$ . O primeiro pode estar relacionado à desidroxilação lamelar, em especial à perda de hidroxilas pertencentes ao  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na região lamelar, ao passo que o segundo, à decomposição de ânions  $\text{CO}_3^{-2}$  (CAVANI, TRIFFIRÓ, VACCARI, 1991). Ainda nesta estrutura, não foi possível fazer uma boa distinção entre perda de água de hidratação e água interlamelar.

Para as HT's  $(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}{}_{10\%/e}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}{}_{15\%/e}$ , observou-se que o ombro referente à perda de água de hidratação estava na região de  $50^\circ\text{C}$ , diferentemente do que ocorreu com as demais (entre  $80$  a  $110^\circ\text{C}$ ), provavelmente devido à menor quantidade de água

de hidratação para estas HT's, em virtude da maior acomodação das moléculas de água na região interlamelar.

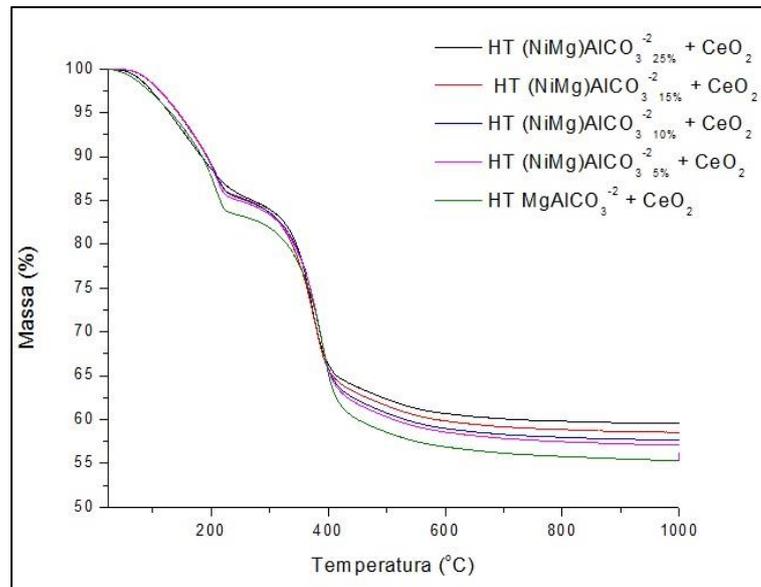
A inserção do elemento Ce, por sua vez, reduziu as perdas de massa referentes à água da região lamelar, em especial as perdas de ânions  $\text{CO}_3^{-2}$ , sendo esta última refletida pelo aumento do espaço basal das HT's contendo Ce, comentado na Seção 5.1, similar aos resultados encontrados por Daza e colaboradores (2008). A Figura 19 mostra o comparativo entre a HT  $\text{MgAlCO}_3^{-2}$ , na ausência e presença de Ce, ilustrando essas perdas.

**Figura 19:** Comparativo entre os perfis de perda de massa para a HT  $\text{MgAlCO}_3^{-2}$



Fonte: Arquivo pessoal.

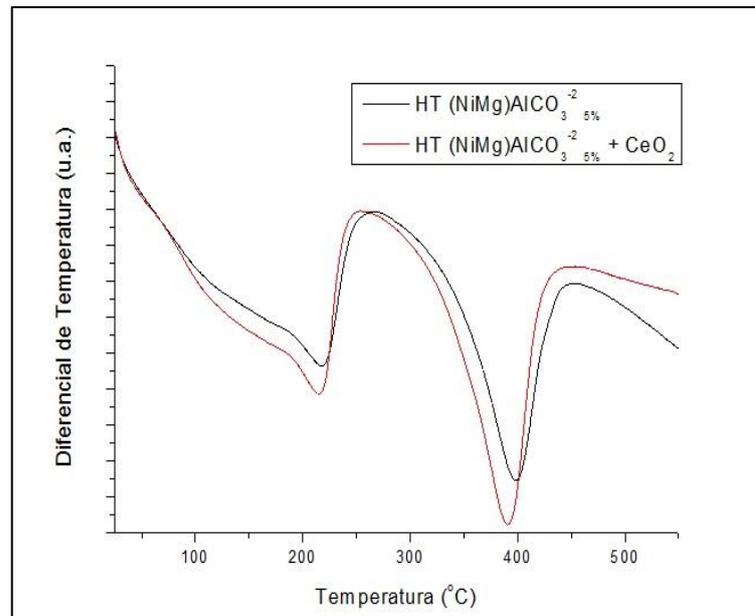
Para as HT's contendo Ce, as perdas de massa no primeiro patamar variaram entre 15 e 16%, ao passo que para o segundo, entre 22-25%, cujos picos referentes à máxima perda de massa corresponderam a 210 e 380°C. A Figura 20 ilustra essas perdas.

**Figura 20:** Análise termogravimétrica das HT's com Ce

Fonte: Arquivo pessoal.

Para os casos em que as proporções nominais  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0, 0,05 \text{ e } 0,39$  (0, 5 e 25% nominais, respectivamente), as intensidades das transformações foram maiores para as HT's contendo Ce, embora, como já comentado, tenha havido menor perda de massa para estas últimas, em especial referente aos ânions  $\text{CO}_3^{-2}$ . Isso pode ser justificado pelo seguinte fato: por mais que se tivesse menor quantidade desses ânions nas HT's contendo Ce, sua decomposição pode ter sido mais fácil, o que gerou sinais de maior intensidade referente à perda do mesmo, em especial pelo deslocamento do segundo pico para temperatura menor quando se tem  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,05$ , na presença de Ce, ilustrado na Figura 21 (para  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0$ , e 0,39, os picos de temperatura foram similares). Esse fato foi observado por Zhao e colaboradores (2002), ao se reduzir a quantidade de cátions  $\text{Al}^{+3}$  nas HT's, aumentando a intensidade do pico referente à perda de ânions  $\text{CO}_3^{-2}$  e deslocando o pico de decomposição para menor temperatura.

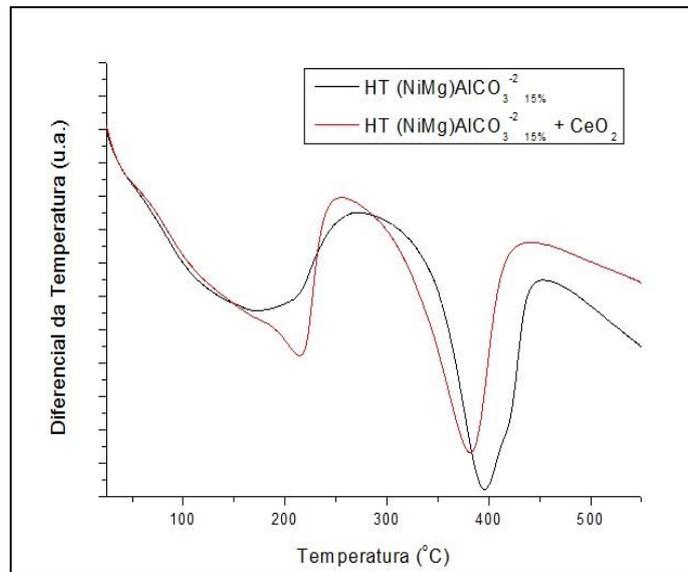
**Figura 21:** Comparativo entre os perfis de diferencial de temperatura para a HT  $(\text{NiMg})\text{AlCO}_3^{-2}$  5%



Fonte: Arquivo pessoal.

Já quando se tinha razão nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,12$  e  $0,19$ , (10 e 15% nominais, respectivamente) nas HT's contendo Ce, observou-se deslocamento do segundo pico para temperaturas menores ainda mais acentuado, porém com uma intensidade inferior à HT sem Ce. Isto pode ser justificado, como observado por Serrano-Lotina e colaboradores (2012), à perda de hidroxilas próximas às bordas das lamelas. De acordo com Cavani, Triffiró e Vaccari (1991), estas hidroxilas poderiam estar ligadas ao cátion  $\text{Al}^{+3}$ , sendo este último fato responsável por deslocar o pico para temperatura menor. Isso poderia explicar, a princípio, o aumento da área superficial dos óxidos das HT's contendo Ce em relação aos seus respectivos óxidos das HT's não promovidas pelo Ce, nas referidas razões  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ , bem como quando a razão nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,05$ , em que parte do deslocamento do pico para menor temperatura também pode estar relacionado à esta desidroxilação.

**Figura 22:** Comparativo entre os perfis de diferencial de temperatura para a HT  $(\text{NiMg})\text{AlO}_3^{-2}$  15%

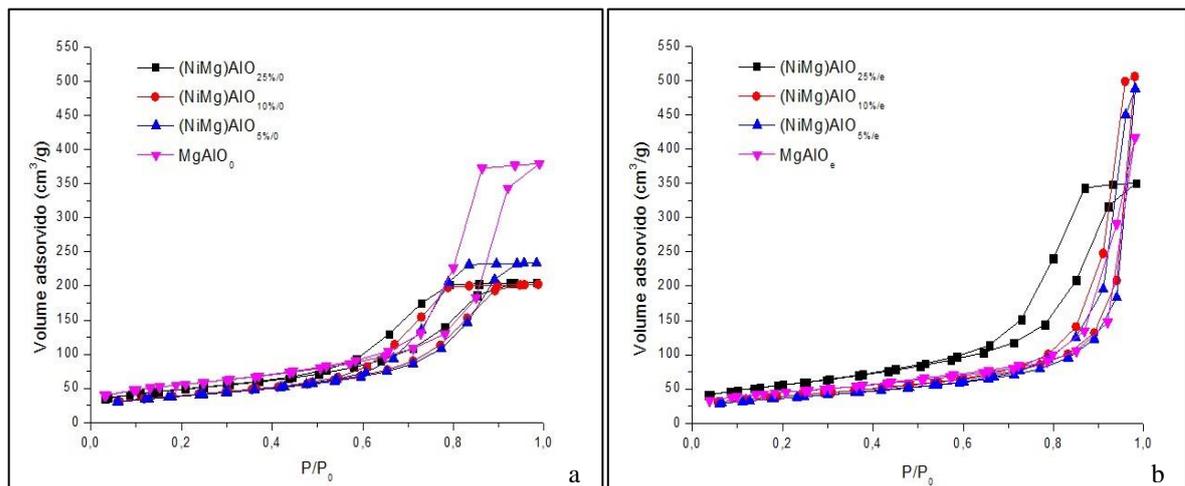


Fonte: Arquivo pessoal.

#### 5.4 Determinação de propriedades texturais – porosidade e área específica

Nas Figuras 23 (a) e (b) são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção dos óxidos obtidos após calcinação das HT's.

**Figuras 23:** Isotermas de adsorção para os óxidos das HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b)

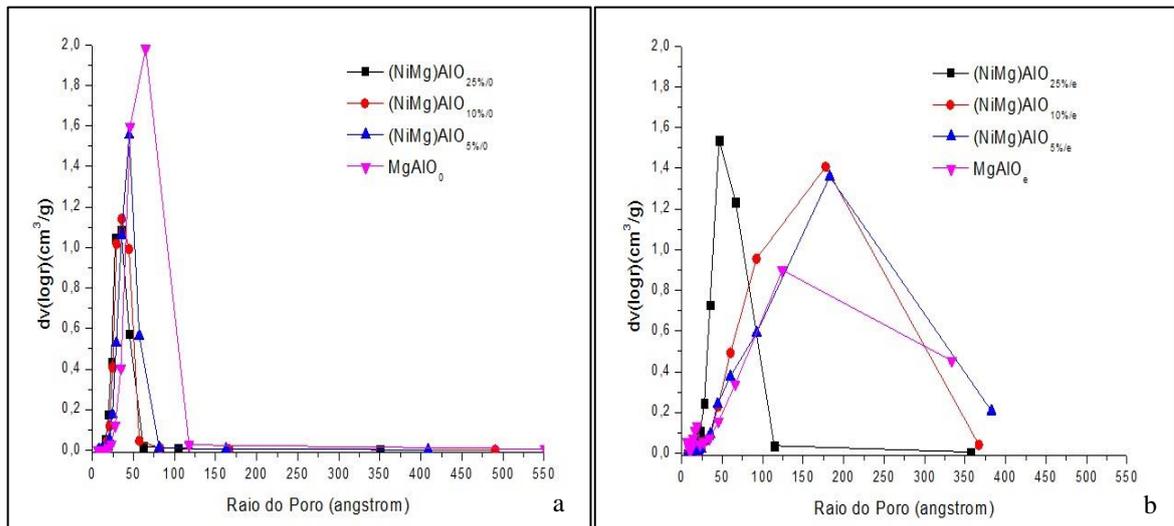


Fonte: Arquivo pessoal.

A histerese apresentada pelos óxidos das HT's envelhecidas mostrou loops verticais e paralelos entre si, comparada a dos óxidos das HT's não envelhecidas, devido possivelmente ao atraso na condensação capilar. Isso justifica o fato dos óxidos provenientes das HT's envelhecidas terem apresentado também uma distribuição de volume de poros menos

uniforme (mais larga) e maior raio de poro, comparados aos óxidos derivados das HT's sem envelhecimento, como visto nas Figuras 24 (a) e (b).

**Figuras 24:** Distribuição de volume de poros para os óxidos das HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b)



Fonte: Arquivo pessoal.

No caso dos óxidos derivados das HT's envelhecidas, foi observada adsorção de  $N_2$  a pressões relativas maiores para preenchimento dos mesoporos, se comparados aos óxidos derivados das HT's sem envelhecimento, acompanhado também do atraso de condensação capilar nas variações envelhecidas, como já comentado. Isso pode ser indício de que a mesoporosidade foi ocasionada pela formação de “fendas” entre as plaquetas agregadas, evidenciada pelos “loops” de histerese bastante verticais e paralelos entre si, como também já comentado (SALAM; SUFIAN; MURUGESAN, 2014).

Por outro lado, as histeres dos óxidos derivados das HT's sem envelhecimento sugerem poros tipo “garrafa”, sendo sua garganta mais “estreita” que o interior do poro (MONTAÑEZ; MOLINA; MORENO, 2014).

Observou-se também que a inserção do cátion  $Ni^{+2}$  levou ao menor consumo de  $N_2$  para os óxidos das HT's sem envelhecimento (Figura 23 (a)), comparados ao óxido  $MgAlO_x$ , devido ao menor volume de poros nos óxidos contendo este cátion, como visto na Tabela 6, ao passo que para os óxidos das HT's envelhecidas contendo  $Ni^{+2}$ , o volume de poros foi maior, se comparados ao do óxido  $MgAlO_x$ , exceto quando o conteúdo de  $Ni^{+2}$  era 25% nominal (Figura 23 (b)). Estes fatos refletiram também na distribuição de poros dos óxidos (Figuras 24 (a) e (b)).

**Tabela 6:** Parâmetros texturais dos óxidos derivados das HT's sem e com envelhecimento

Estrutura	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Raio do Poro (nm)
MgAlO <sub>0</sub>	192	0,5	6,0
MgAlO <sub>e</sub>	155	0,6	8,2
(NiMg)AlO <sub>5%/0</sub>	136	0,3	5,3
(NiMg)AlO <sub>5%/e</sub>	127	0,7	11,8
(NiMg)AlO <sub>10%/0</sub>	139	0,3	4,4
(NiMg)AlO <sub>10%/e</sub>	137	0,7	11,3
(NiMg)AlO <sub>15%/0</sub>	145	x <sup>*</sup>	x <sup>*</sup>
(NiMg)AlO <sub>15%/e</sub>	161	x <sup>*</sup>	x <sup>*</sup>
(NiMg)AlO <sub>25%/0</sub>	169	0,3	3,7
(NiMg)AlO <sub>25%/e</sub>	196	0,5	5,5

\* As análises completas não foram realizadas para estes óxidos.

Fonte: Arquivo pessoal.

Além disso, o volume de poros dos óxidos das HT's não envelhecidas foi menor que o volume de poros de suas respectivas variação de envelhecimento, evidenciado pelo maior consumo de N<sub>2</sub> nestas últimas.

Nota-se que a inserção de Ni<sup>+2</sup> nas estruturas obstruiu os poros de certa forma nos óxidos derivados das HT's não envelhecidas, evidenciado pela redução do raio médio dos poros com a inserção deste cátion, em virtude do adiantamento dos loops de histerese com o aumento do teor de níquel (Figura 23 (a)), acompanhado da redução do volume de poros em relação ao óxido MgAlO<sub>0</sub> (SEO et al., 2011 apud MONTAÑEZ; MORENO; MOLINA, 2014). Este último fato pode justificar a menor área superficial destes óxidos contendo Ni<sup>+2</sup> em relação ao MgAlO<sub>0</sub>. Porém, ao se aumentar a razão Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup>, notou-se aumento da área superficial, tanto para os óxidos das HT's não envelhecidas quanto das envelhecidas. Isto já foi relatado por Takehira (2002), mostrando aumento da área superficial específica de 142,8 m<sup>2</sup>/g para 178,6 m<sup>2</sup>/g ao aumentar a razão molar Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> de 0,09 para 0,20.

Além disso, como visto na Seção 5.1, observou-se que houve contração do espaço basal com a inserção de Ni<sup>+2</sup> até a proporção molar nominal Ni<sup>+2</sup>/Mg<sup>+2</sup> = 0,19 nas HT's não envelhecidas, refletindo o aumento da atração eletrostática entre região lamelar e interlamelar. Isso aconteceu pelo fato de ter ocorrido um crescimento da proporção de Al<sup>+3</sup> em relação ao Mg<sup>+2</sup> com o aumento do teor de Ni<sup>+2</sup>, como visto na Seção 5.2 e comentado na Seção 5.1, o

que requeriu como consequência maior inserção de ânions  $\text{CO}_3^{-2}$ , a fim de compensar o aumento da densidade de carga positiva acumulada na região lamelar. Para a razão molar  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,19$ , a desidroxilação lamelar também pode ter contribuído para elevar a área superficial (Seção 5.3). Assim, a maior decomposição de ânions interlamelares poderia ocasionar o aumento da área superficial, como observado nas transformações ocorridas ilustradas na Figura 18 da Seção 5.3, formando mais vacâncias na superfície do catalisador (OLSBYE et al., 2002; CANTRELL et al., 2005).

No caso, a maior área superficial para o conteúdo de 25% ( $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,39$ ), em que se observou expansão do espaço basal pode ter sido ocasionado pela decomposição de  $\text{CO}_2$  eventualmente fisissorvido na superfície. O mesmo vale para as HT's envelhecidas, para as quais a perda de  $\text{CO}_2$  fisissorvido possa ter contribuído para o aumento da área superficial já a partir da razão molar  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,19$ , a partir da qual observou-se expansão do espaçamento basal.

A obstrução de poros não foi observada para os óxidos derivados das HT's envelhecidas, com a inserção de  $\text{Ni}^{+2}$ , nas quais foi possível observar aumento do raio do poro, acompanhado do aumento do volume de poros, em relação ao óxido  $\text{MgAlO}_e$ , exceto para o óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/e}$ , em que se observou redução do raio do poro acompanhado de redução do volume de poros em relação ao óxido  $\text{MgAlO}_e$ , provavelmente devido à elevada quantidade de  $\text{Ni}^{+2}$  no óxido considerado. Aqui, diferentemente dos óxidos das HT's não envelhecidas, pode-se dizer que houve um atraso nos loops de histerese com a inserção de  $\text{Ni}^{+2}$  (Figura (23 (b))), exceto, novamente, para o conteúdo correspondente a 25% nominal, observando-se aí o adiantamento da histerese, o que refletiu na queda do raio do poro.

O aumento do volume de poros em relação ao óxido  $\text{MgAlO}_e$  com a inserção de  $\text{Ni}^{+2}$  pode justificar uma redução de área superficial menos acentuada se comparada aos óxidos das HT's sem envelhecimento. Da mesma forma que os óxidos da HT's não envelhecidas, foi possível observar aumento da área superficial com o aumento da razão  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ , ressaltando também que as áreas dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%/e}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/e}$  superam a área do óxido  $\text{MgAlO}_e$ , provavelmente pelo fato da queda do volume de poros para estes óxidos não ser tão acentuada se comparados à queda do volume de poros do óxido  $\text{MgAlO}_0$  em relação ao  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/0}$ .

Ainda na Tabela 6, notou-se redução da área superficial específica para os óxidos das HT's envelhecidas, até o conteúdo nominal correspondente a 10% (razão nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,12$ ). Como já comentado no início desta Seção, as histereses dos óxidos das HT's envelhecidas apresentaram loops acentuadamente verticais, o que poderia implicar

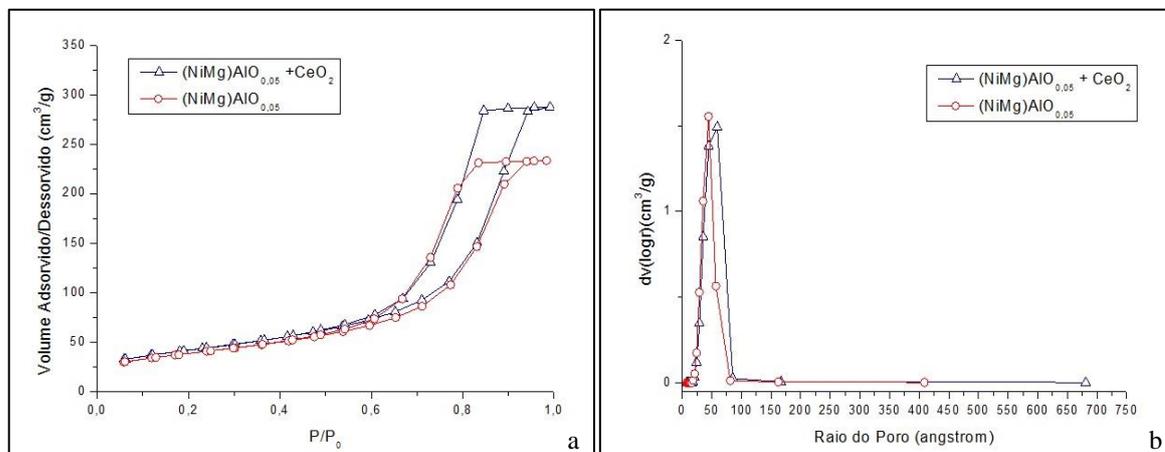
queda da área específica desses óxidos em relação às suas respectivas variações sem envelhecimento.

Como visto na Figura 23 (b), pode-se dizer que o loop de histerese do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/e}$  foi menos vertical, comparado aos demais conteúdos de níquel. O comportamento de sua isoterma também foi similar à de sua variação não envelhecida, muito embora tenha sido observado um atraso na condensação capilar e maior consumo de  $\text{N}_2$  para preenchimento dos mesoporos a altas pressões relativas. Este último fato sugere um maior volume de poros comparado ao do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/0}$ , que neste caso pode ter sido responsável pelo aumento da área superficial em relação ao óxido da HT não envelhecida, ao passo que o aumento do raio do poro não influenciou este comportamento.

Para o conteúdo de 15%, também foi observado o mesmo fato comentado no parágrafo anterior, levando a crer que as isotermas de ambas as variações de envelhecimento também apresentariam comportamentos similares. Isso poderia sugerir que a variável envelhecimento influenciaria a mesoporosidade apenas a baixos conteúdos de níquel.

Um comparativo das isotermas de adsorção e distribuição de volume de poros entre os óxidos sem e com elemento Ce para razão  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$  é mostrado nas Figuras 25 (a) e (b), notando-se através delas que o comportamento da histerese foi bastante similar entre os óxidos sem e com Ce, evidenciando que este comportamento seria mais dependente do envelhecimento do que de outra variável, sugerindo poros tipo garrafa. Entretanto, para o óxido contendo Ce, percebeu-se um maior consumo de  $\text{N}_2$  para o preenchimento dos mesoporos, indicando então um maior volume de poros.

**Figuras 25:** Comparativo entre isotermas de adsorção (a) e distribuição de volume de poros para razão nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,05$  (b)



Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 25 (b), notou-se um comportamento similar entre as distribuições de volume de poros para ambos os óxidos, sendo que o raio do poro para o óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%} + \text{CeO}_2$  foi um pouco maior se comparado ao do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$ . Isto sugeriu então que a presença da céria não obstruiu os poros, podendo estar bem dispersa na superfície externa deste, justificável pelos tamanhos de cristalitos razoavelmente baixos para a fase  $\text{CeO}_2$ , se comparados aos encontrados na literatura (DAZA, C.E.; MORENO; MOLINA, 2010).

A Tabela 7 resume as áreas superficiais dos óxidos contendo Ce, bem como dos óxidos sem este elemento, para efeito comparativo.

**Tabela 7:** Comparativo entre as áreas específicas para os óxidos sem e com  $\text{CeO}_2$

Estrutura	Área Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
MgAlO	192
MgAlO + $\text{CeO}_2$	148
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$	136
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%} + \text{CeO}_2$	148
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%}$	139
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%} + \text{CeO}_2$	174
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$	145
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%} + \text{CeO}_2$	165
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%}$	169
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%} + \text{CeO}_2$	159

Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando a Tabela 7, notou-se redução da área superficial com a inserção de Ce apenas para os óxidos sem  $\text{Ni}^{+2}$  e cuja razão nominal  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,39$ . Isso está de acordo com resultados encontrados na literatura, uma vez que a céria ( $\text{CeO}_2$ ) é um óxido pouco poroso, muito embora no óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%} + \text{CeO}_2$  tenha sido observado o menor tamanho de cristalito da fase  $\text{CeO}_2$ , sugerindo uma fase mais bem dispersa superficialmente. Daza, Moreno e Molina (2011) relataram redução bastante drástica de área superficial, ao trabalharem com razão  $\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2} = 0,50$ , do óxido sem Ce para o óxido cuja proporção nominal  $\text{Al}/\text{Ce} = 9$  ( $178 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Para as demais razões entre Ni e Mg, observou-se aumento da área superficial. Há relatos na literatura, embora sejam poucos, como o trabalho de Daí e colaboradores (2012), em que se observou aumento da área superficial com a diminuição da razão Al/Ce (aumento do conteúdo de Ce) próximo a 11,5. Somente abaixo deste valor, observou-se decréscimo da área superficial. Entretanto, o estudo se tratava de óxidos de HT's do sistema Co-Mg-Al-Ce. Ainda assim, pode-se dizer que para razões nominais  $Ni^{+2}/Mg^{+2} = 0,05, 0,12$  e  $0,19$ , a proporção Al/Ce pode não ter sido baixa o suficiente tal que se observasse redução da área superficial, e isto também pode estar relacionado ao conteúdo de cátion  $Ni^{+2}$  presente, uma vez que nas condições extremas, sem este cátion e com seu maior conteúdo, foi possível observar redução da área superficial específica.

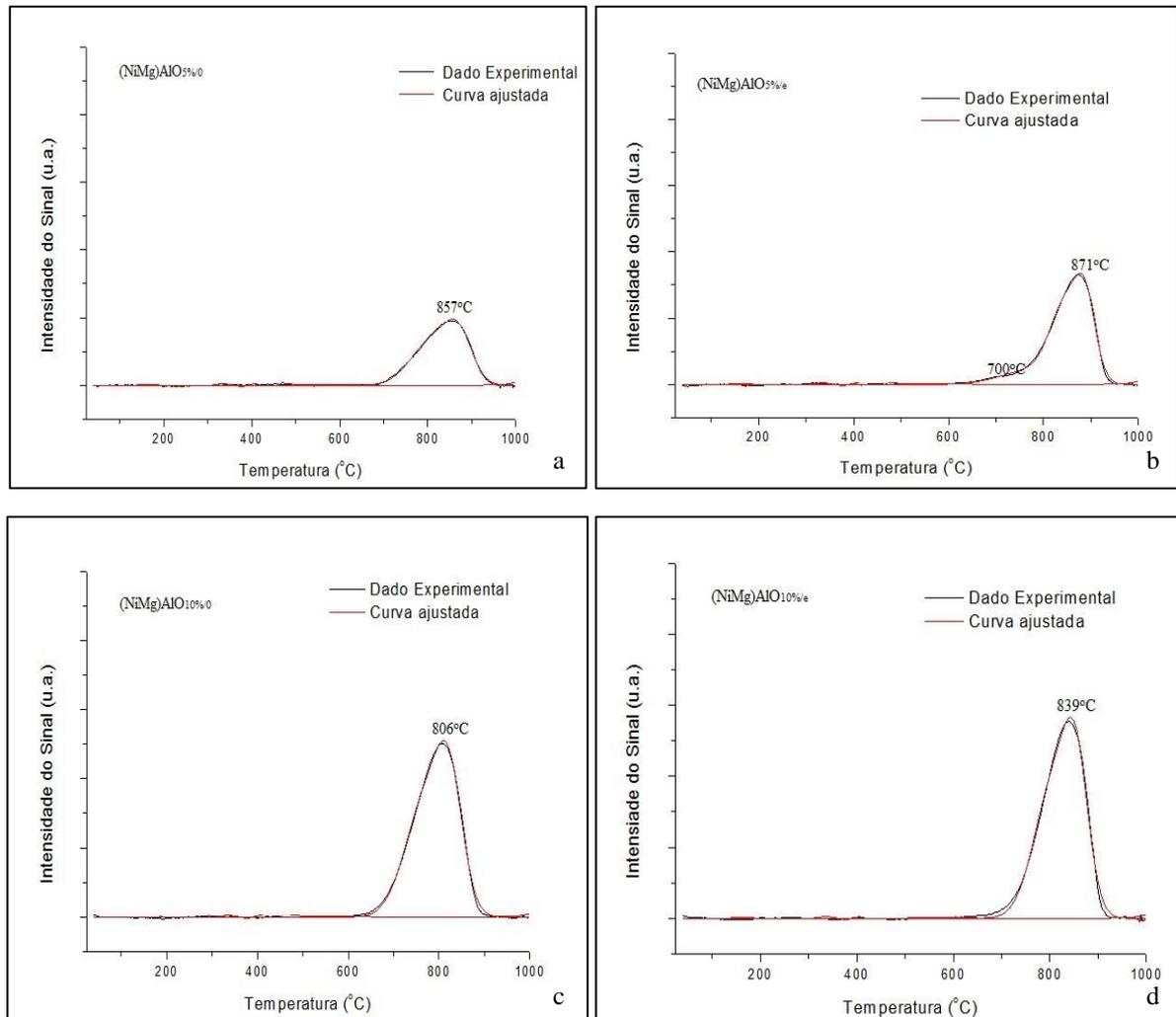
Com a inserção do elemento Ce, estava presente menor proporção de cátions  $Al^{+3}$  (Seção 5.2). Assim, haveria menor necessidade da presença de ânions  $CO_3^{-2}$  de modo a neutralizar a carga positiva acumulada na região lamelar. Com isso, observou-se, como já comentado na Seção 5.1, a expansão do espaçamento basal das HT's na presença de Ce, indicando menor interação eletrostática entre a região lamelar e o espaço interlamelar, em virtude da menor presença desses ânions visando a neutralização da carga. Segundo Cantrell e colaboradores (2005), é a decomposição dos ânions interlamelares que favorece aumento da área superficial, como também já discutido. Neste caso, a maior área superficial para os óxidos contendo Ce, cuja razão  $Ni^{+2}/Mg^{+2} = 0,05, 0,12$  e  $0,19$ , pode ter sido decorrente da liberação de vapor de água durante a etapa de tratamento térmico, proveniente da decomposição de hidroxilas superficiais, como comentado na Seção 5.3.

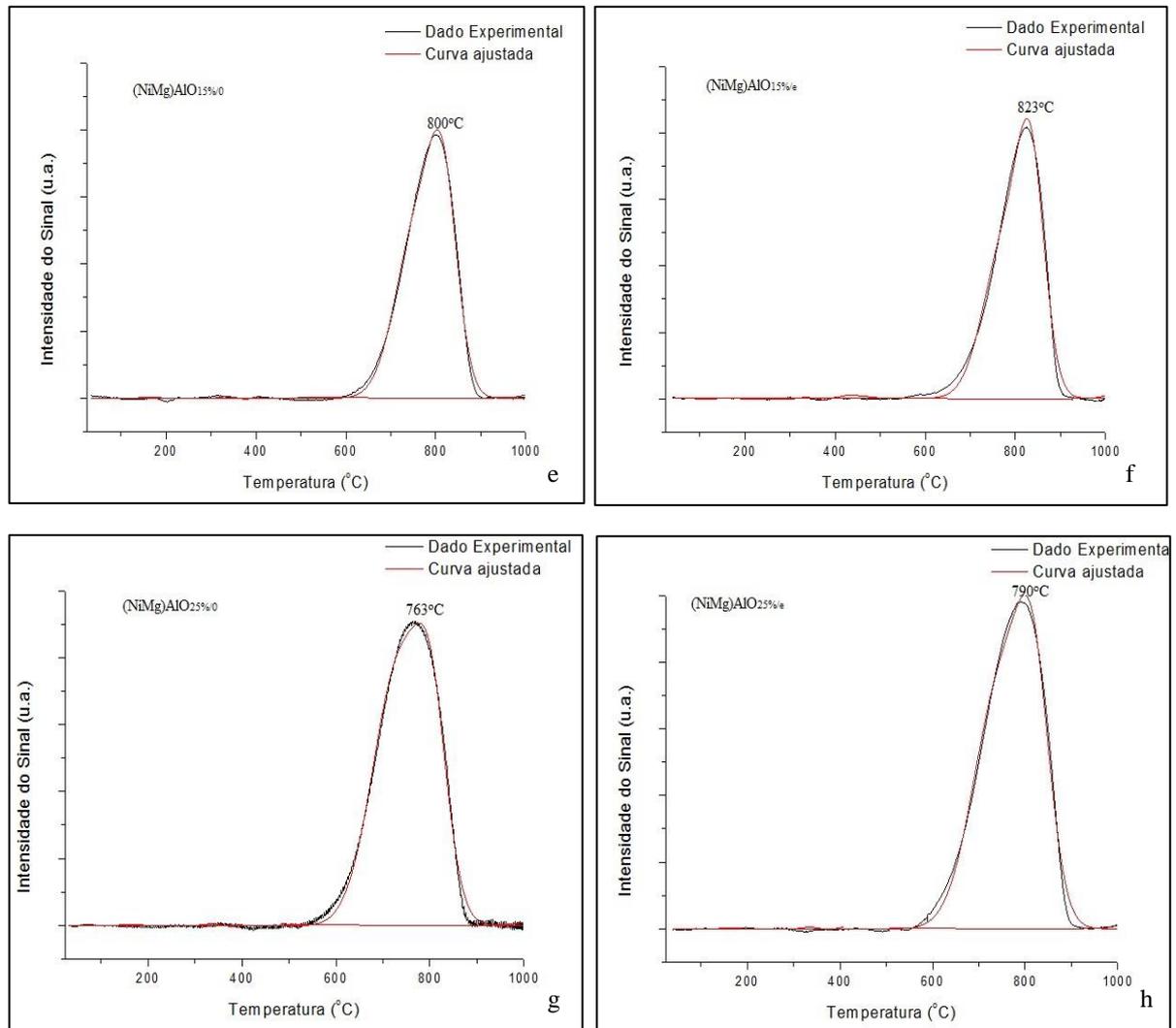
Além disso, ainda da Tabela 7, notou-se que a área superficial passou por um máximo na presença de Ce quando o conteúdo nominal de níquel correspondente foi 10%. Este máximo coincidiu com a queda do parâmetro “c” do espaço basal (Seção 5.1), refletindo o aumento atração interlamelar e lamelar graças à presença de ânions  $CO_3^{-2}$ , cuja decomposição pode ter sido responsável pelo aumento da área específica ao aumentar o conteúdo nominal de níquel de 5% para 10%. A redução deste parâmetro a partir do teor de níquel equivalente a 10% poderia estar relacionada ao aumento da presença deste cátion, o qual diferentemente do que ocorreu na ausência do Ce, pode ter levado à obstrução dos poros e comprometimento da área superficial.

## 5.5 Transformações sofridas pelas amostras durante ensaios de redução à temperatura programada

Os ensaios de caracterização por Redução à Temperatura Programada permitiram identificar os tipos de interação entre a fase ativa ( $\text{Ni}^0$ ) e o suporte, através das temperaturas referentes aos picos de reduções das espécies. As Figuras 26 (a) a (h) mostram as curvas de consumo de  $\text{H}_2$  em função da temperatura, bem como as curvas resultantes das deconvoluções (não mostradas), utilizadas para o cálculo da quantidade de  $\text{H}_2$  consumido durante os ensaios.

**Figuras 26 (a)- (h):** Ensaios de redução à temperatura programada para os óxidos das HT's sem e com envelhecimento

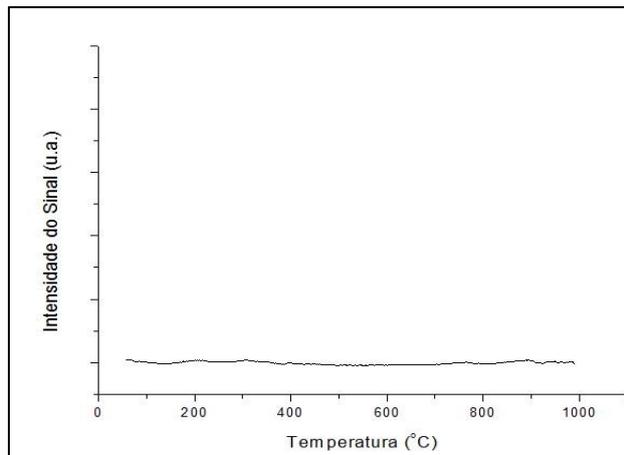




Fonte: Arquivo pessoal.

Como visto da Figura 27, o óxido  $\text{MgAlO}_0$  não mostrou nenhum pico de redução até  $1000^\circ\text{C}$ , temperatura final do ensaio. Obviamente, sua variação envelhecida não apresentou espécies redutíveis.

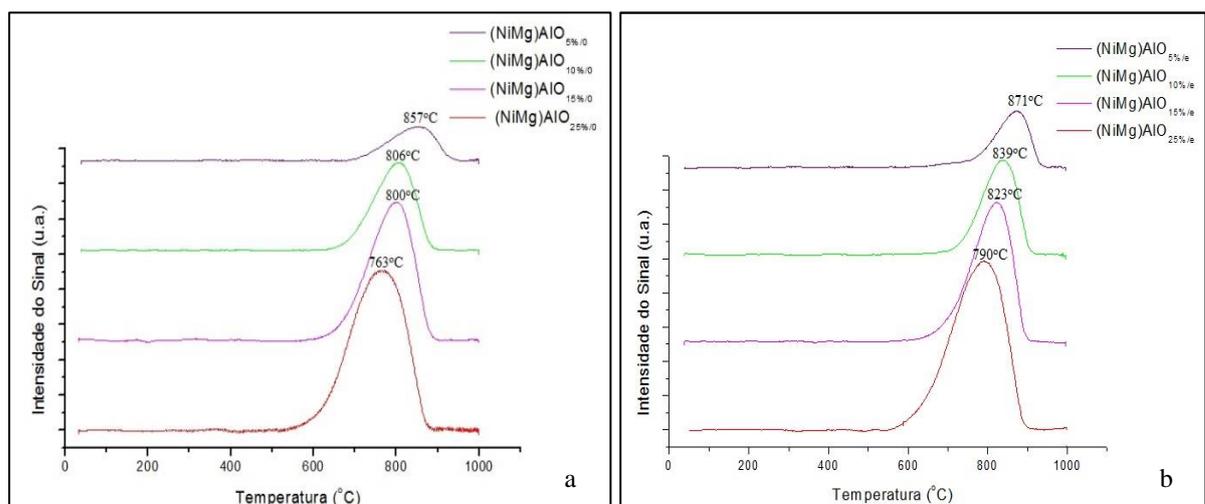
**Figura 27:** Redução à temperatura programada para óxido  $\text{MgAlO}_0$



Fonte: Arquivo pessoal.

Tanto para os óxidos derivados das HT's sem e com envelhecimento, houve apenas um único pico de redução, a temperaturas altas, correspondente à redução de espécies  $\text{Ni}^{+2}$  presentes na solução sólida, as quais mostraram forte interação com o suporte. Foi também observado que ao diminuir o conteúdo de  $\text{Ni}^{+2}$ , a redução se tornou mais difícil (deslocamento do pico de redução no sentido de temperaturas mais altas), em virtude da maior presença do cátion  $\text{Mg}^{+2}$  em relação ao  $\text{Ni}^{+2}$ , o que aumentou a interação entre ambos na solução sólida (SERRA et al., 2000). As Figuras 28 (a) e (b) ilustram esse fato.

**Figuras 28:** Comparativo dos ensaios de redução à temperatura programada para os óxidos das HT's sem envelhecimento (a) e com envelhecimento (b)



Fonte: Arquivo pessoal.

Ao analisar o comportamento do pico de temperatura de redução para cada uma dessas curvas na Figura 28 (a), percebeu-se que o do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%/0}$  está levemente mais deslocado para temperatura menor do que esperado, de acordo com a tendência apresentada na mesma figura. Isto poderia sugerir também que as espécies  $\text{Ni}^{+2}$  presentes sejam mais fáceis de reduzir do que o esperado, por possuírem uma interação mais fraca com a solução sólida.

Os picos de temperatura de redução dos óxidos obtidos a partir das HT's envelhecidas estão levemente deslocados no sentido de temperaturas maiores em comparação às temperaturas de redução dos óxidos das HT's não envelhecidas, como visto das Figuras 28 (a) e (b), com destaque para o óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/0}$ , cuja temperatura de redução foi  $27^{\circ}\text{C}$  inferior à sua respectiva variação envelhecida, em contrapartida, para os conteúdos nominais de 5% e 15%, a diferença foi  $14^{\circ}\text{C}$  e  $23^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Dessa forma, poderia existir relação entre o aumento da diferença da temperatura de redução e o aumento do conteúdo de níquel, havendo, portanto um limite para essa diferença, tal que não houvesse comprometimento no desempenho catalítico, comentado mais adiante na Seção 5.8.1.

No caso do óxido contendo o maior teor de níquel, como será comentado mais adiante, o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/0}$  não apresentou qualquer estabilidade catalítica, provavelmente pelo elevado conteúdo de  $\text{Ni}^{+2}$  no óxido, o qual certamente não estava interagindo fortemente com o suporte, e após o processo de redução, tornou-se bastante suscetível à sinterização. Porém, sua variação envelhecida foi aparentemente mais estável, e a diferença entre o comportamento de ambos pode residir na diferença entre os picos de temperatura de redução para ambos os óxidos.

O óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%/0}$ , por sua vez, apresentou a maior diferença de temperatura de redução em relação a sua variação envelhecida ( $33^{\circ}\text{C}$ ), porém, diferentemente do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/0}$ , foi estável durante a reação (Seção 5.8.1), provavelmente por não apresentar elevada tendência de sinterização como este último.

A Tabela 8 mostra o consumo de  $\text{H}_2$  durante a análise, bem como a redutibilidade da fase ativa.

**Tabela 8:** H<sub>2</sub> consumido e redutibilidade

Estrutura	H <sub>2</sub> consumido ( $\mu\text{mol}$ )	Redutibilidade (%)
(NiMg)AlO <sub>5%/0</sub>	19	73%
(NiMg)AlO <sub>5%/e</sub>	25	100%
(NiMg)AlO <sub>10%/0</sub>	46	*
(NiMg)AlO <sub>10%/e</sub>	46	*
(NiMg)AlO <sub>15%/0</sub>	80	100%
(NiMg)AlO <sub>15%/e</sub>	80	100%
(NiMg)AlO <sub>25%/0</sub>	122	*
(NiMg)AlO <sub>25%/e</sub>	126	*

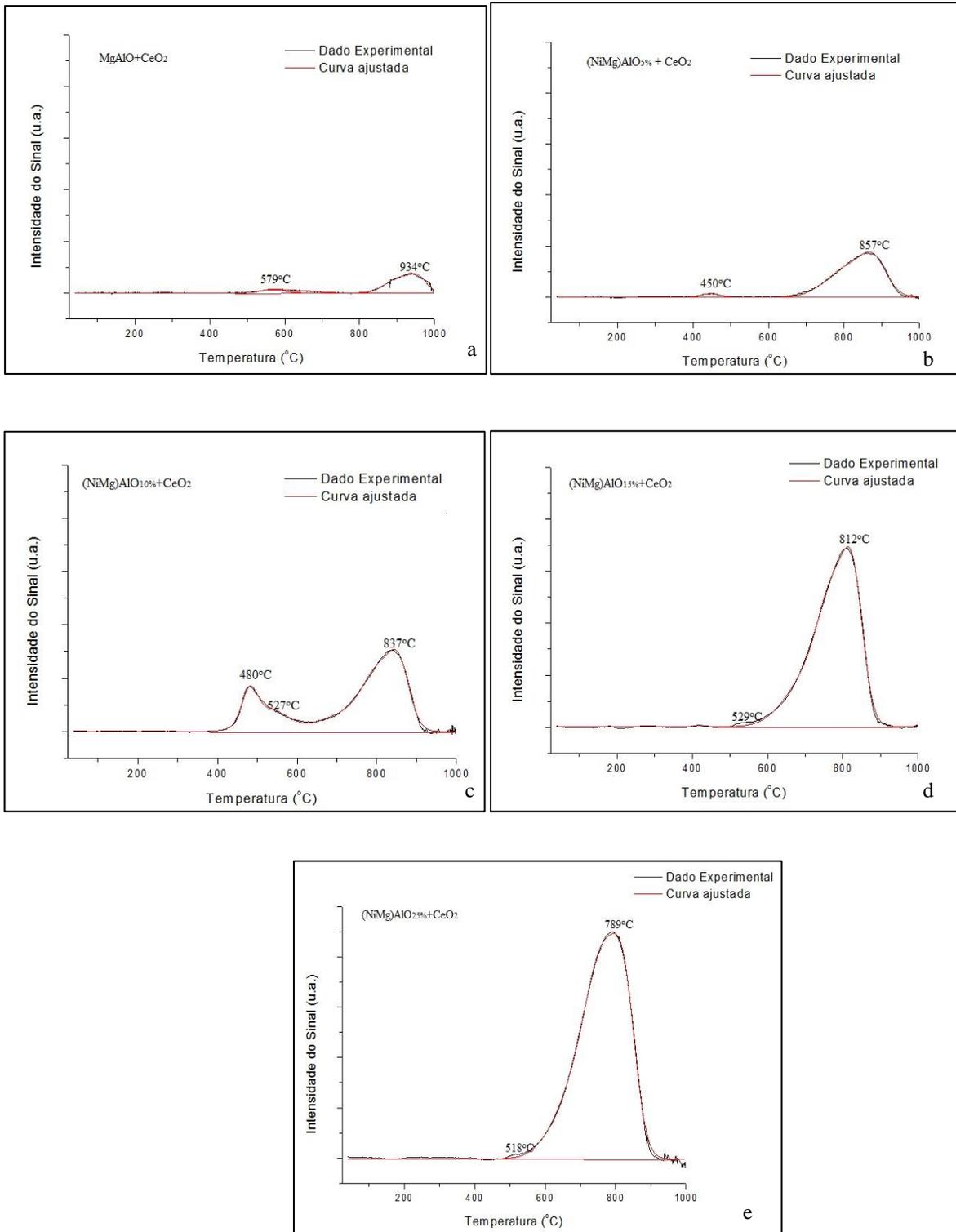
\* as análises químicas não foram realizadas para estas amostras

Fonte: Arquivo pessoal.

Para o óxido (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>, observou-se aumento de redutibilidade comparado à sua variação não envelhecida, como visto da Tabela 8, muito embora essa redução tenha sido mais difícil, uma vez que seu pico de redução é 871°C, ao passo que para sua variação não envelhecida, 857°C. Entretanto, esta maior redutibilidade pode estar associada à formação de um ombro na região em torno de 700°C (Figura 26 (b)), indicando espécies Ni<sup>+2</sup> com menor interação na solução sólida.

As Figuras 29 (a) a (e) mostram as curvas de consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura, bem como curvas obtidas a partir das deconvoluções, para os óxidos contendo o elemento Ce.

**Figuras 29 (a) - (e):** Ensaios de redução à temperatura programada para os óxidos contendo Ce



Fonte: Arquivo pessoal.

O perfil de redução do óxido MgAlO+CeO<sub>2</sub>, mostrado na Figura 29 (a) evidenciou o mecanismo de redução do Ce<sup>+4</sup> a Ce<sup>+3</sup>: redução do oxigênio estrutural, ou redução parcial da

CeO<sub>2</sub>, aqui a 579°C, e finalmente da CeO<sub>2</sub> *bulk*, a 930°C (DAZA, C.E. et al., 2008; DAZA, C.E.; MORENO; MOLINA, 2011).

Nos óxidos (NiMg)AlO<sub>5%</sub> + CeO<sub>2</sub> e (NiMg)AlO<sub>10%</sub> + CeO<sub>2</sub>, observou-se deslocamento do primeiro pico de redução para temperatura menor se ambos forem comparados ao óxido MgAlO+CeO<sub>2</sub>. Isso pode estar relacionado à formação da espécie NiO segregada pela CeO<sub>2</sub>, bastante perceptível do ensaio de TPR quando este conteúdo de níquel correspondeu a 10%, notando-se um pico de redução a 480°C, acompanhado de redução do oxigênio estrutural e de espécies Ni<sup>+2</sup> mais fracamente associadas à rede, entre 500 e 700 °C. De acordo com Daza, C.E., Moreno e Molina (2011), a partir de caracterizações por XPS realizadas, comprovou-se que níquel e cério apresentam interações eletrostáticas, uma vez que o segundo possui elétrons nos orbitais d, enquanto que o primeiro possui orbitais d não totalmente preenchidos. Assim, o cátion Ni<sup>+2</sup> poderia aceitar elétrons dos orbitais d do cério, enfraquecendo a interação do Ni<sup>+2</sup> no periclásio, formando então espécies segregadas, as quais, porém, não foram perceptíveis no difratograma.

Entretanto, nos óxidos (NiMg)AlO<sub>15%</sub> + CeO<sub>2</sub> e (NiMg)AlO<sub>25%</sub> + CeO<sub>2</sub>, foram observados basicamente picos referentes à redução do Ni<sup>+2</sup> presente na solução sólida. Isso pode estar relacionado ao fato da quantidade de cério presente ter sido insuficiente para interagir com o níquel, como descrito no parágrafo anterior. Levando este fato em consideração, poderia ser esperado que para o óxido (NiMg)AlO<sub>5%</sub>+CeO<sub>2</sub> houvesse maiores indícios de redução de espécies NiO segregadas, já que este óxido apresentou o menor teor de fase ativa, e o Ce poderia interagir com grande parte dela. Entretanto, neste caso, grande parte do Ni<sup>+2</sup> permaneceu em solução sólida, como visto na Figura 29 (b).

Além disso, o consumo de H<sub>2</sub> registrado nos óxidos (NiMg)AlO<sub>15%</sub> + CeO<sub>2</sub> e (NiMg)AlO<sub>25%</sub> + CeO<sub>2</sub>, como mostrados na Tabela 9, foram apenas ligeiramente superiores aos consumos registrados pelas suas respectivas variações sem Ce (Tabela 8), sugerindo poucos indícios de redução da CeO<sub>2</sub> *bulk* nos dois primeiros casos. Isto poderia estar associado aos menores tamanhos de cristalito da fase CeO<sub>2</sub>, mostrados na Seção 5.1, 2,9 nm e 1,2 nm, para (NiMg)AlO<sub>15%</sub> + CeO<sub>2</sub> e (NiMg)AlO<sub>25%</sub> + CeO<sub>2</sub>, respectivamente, os quais poderiam indicar maior dispersão desta fase na superfície destes óxidos em comparação aos demais teores de níquel. Os ombros presentes para ambos os óxidos na região de 500°C, entretanto, poderiam estar relacionados à redução de oxigênio estrutural da céria, da mesma forma como ocorreu no óxido (NiMg)AlO<sub>10%</sub> + CeO<sub>2</sub>, bem como à redução de espécies Ni<sup>+2</sup> mais fracamente ligadas à rede, perceptíveis pelo fato das curvas terem se tornado mais assimétricas comparadas às curvas de redução das respectivas amostras sem Ce.

**Tabela 9:** H<sub>2</sub> consumido e redutibilidade dos óxidos contendo Ce

Estrutura	H <sub>2</sub> consumido total ( $\mu\text{mol}$ )	Redutibilidade do níquel (%)
(NiMg)AlO <sub>5%</sub> +CeO <sub>2</sub>	21	68%
(NiMg)AlO <sub>10%</sub> +CeO <sub>2</sub>	47	94%
(NiMg)AlO <sub>15%</sub> +CeO <sub>2</sub>	80	100%
(NiMg)AlO <sub>25%</sub> +CeO <sub>2</sub>	123	100%

Fonte: Arquivo pessoal.

Dessa forma, na temperatura de redução da fase ativa adotada antes dos ensaios catalíticos, ou seja, 750°C, pode ser afirmado que não houve redução total da CeO<sub>2</sub> *bulk* a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez esta é reduzida apenas a temperatura superior a 900°C, como visto da Figura 29 (a), podendo-se garantir apenas a redução do oxigênio estrutural, ou seja, redução parcial. Entretanto, aparentemente menor proporção deste oxigênio estrutural foi reduzido no óxido (NiMg)AlO<sub>5%</sub> + CeO<sub>2</sub> (Figura 29 (b)), uma vez que notou-se que o consumo de H<sub>2</sub> no pico principal começou ser registrado a partir de 650°C. Porém, como visto novamente na Figura 29 (a), a redução destas espécies inicia-se próximo a 500°C, finalizando na região de 700°C.

Retornando à Tabela 9, percebeu-se que a presença da céria aparentemente não influenciou a redutibilidade da fase ativa.

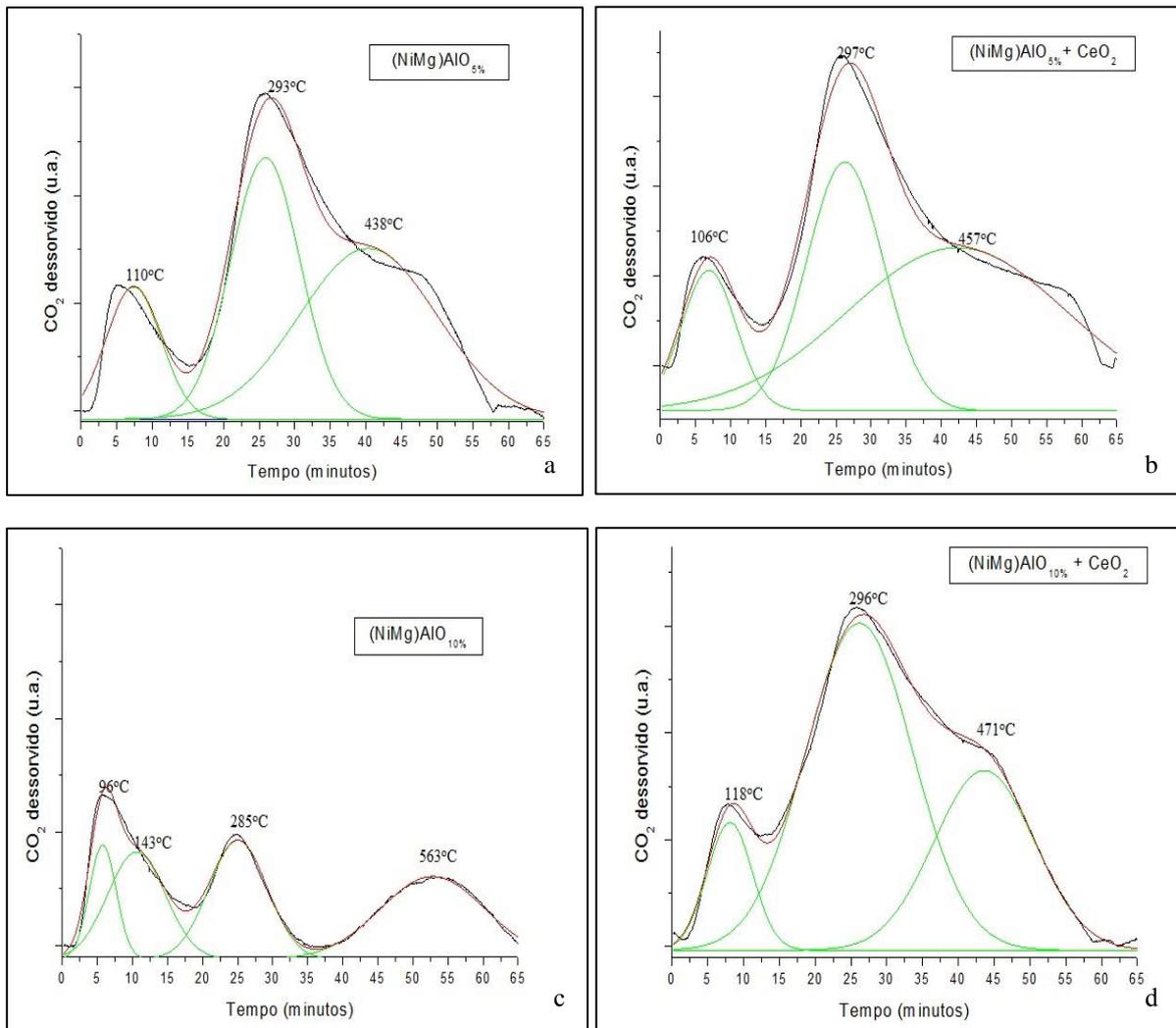
## 5.6 Transformações sofridas pelas amostras durante ensaios de dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada

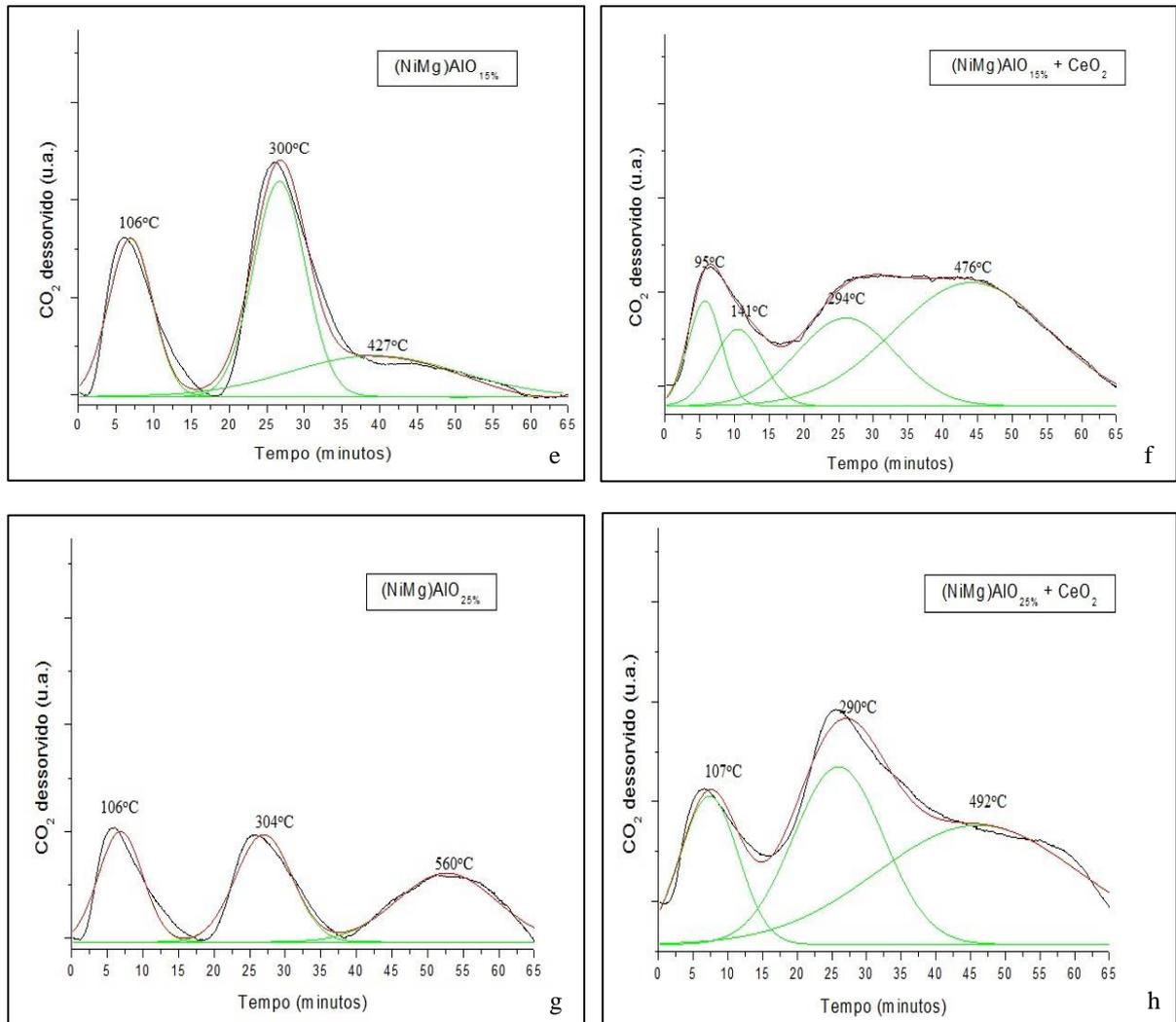
A técnica de dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada permite avaliar a basicidade dos catalisadores. A área abaixo da curva de dessorção obtida a partir da integração dos picos em função do tempo é proporcional à quantidade de sítios básicos no catalisador. De acordo com Yu e colaboradores (2012), quanto maior a força básica de um sítio catalítico, maior é a temperatura de dessorção desse gás.

Com intuito de avaliar a basicidade dos óxidos e dos catalisadores propriamente ditos (basicidade real), foram realizados testes de quimissorção deste gás seguidos de dessorção do mesmo com o aumento da temperatura (até 650°C para os óxidos e 750°C para os reduzidos a 750°C por 1 hora), obtendo-se então as curvas experimentais de dessorção de CO<sub>2</sub> em função

do tempo, como vistos nas Figuras 30 (a) a (h) para os óxidos. As deconvoluções foram feitas em função do tempo em virtude da calibração ter sido também realizada em função desta variável, associando os picos de deconvolução às respectivas temperaturas correspondentes.

**Figuras 30 (a)-(h):** Perfis experimentais de dessorção de  $\text{CO}_2$  em função do tempo (preto) e respectivas deconvoluções (verde) para os óxidos





Fonte: Arquivo pessoal.

Através de um comparativo entre as Figuras 30 (a) a (h), e da Tabela 10, observou-se que a presença do elemento Ce aumentou a basicidade total dos óxidos e dos catalisadores (após processo de redução), aqui expresso em  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , para cada conteúdo de níquel. Isso está de acordo com o que já foi relatado por Daza, C.E., Moreno e Molina (2011), uma vez que graças à presença do par redox  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ , a adsorção do CO<sub>2</sub> é favorecida, devido à formação de vacâncias. Apesar desses valores para os óxidos estarem aparentemente altos, a ordem de grandeza da basicidade por unidade de área, comentada no parágrafo a seguir, é a mesma que a encontrada por esses pesquisadores.

**Tabela 10:** Dessorção de CO<sub>2</sub>

Estrutura	Área específica do óxido (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Antes da Redução (μmol.g <sup>-1</sup> / μmol.m <sup>-2</sup> )	Após a Redução (μmol.g <sup>-1</sup> )
(NiMg)AlO <sub>5%</sub>	136	700/5,1	221
(NiMg)AlO <sub>5%</sub> +CeO <sub>2</sub>	148	1187/8,0	291
(NiMg)AlO <sub>10%</sub>	139	450/3,2	180
(NiMg)AlO <sub>10%</sub> +CeO <sub>2</sub>	174	1114/6,4	200
(NiMg)AlO <sub>15%</sub>	145	328/2,2	131
(NiMg)AlO <sub>15%</sub> +CeO <sub>2</sub>	165	768/5,6	460
(NiMg)AlO <sub>25%</sub>	169	406/2,4	150
(NiMg)AlO <sub>25%</sub> +CeO <sub>2</sub>	159	809/5,0	335

Fonte: Arquivo pessoal.

Ainda como visto na Tabela 10, a basicidade também foi expressa em termos de μmol.m<sup>-2</sup>, chamada aqui de densidade de basicidade. Da mesma forma que a basicidade total, esta última também aumentou com a inserção de Ce para cada conteúdo de níquel. Como visto na Seção 5.4, houve aumento da área específica na presença do Ce para cada carga de níquel, exceto para o conteúdo nominal correspondente a 25%. Isto poderia sugerir, de acordo com Daza, C.E., Moreno e Molina (2010), que o aumento da área específica associada à presença da céria pode ter sido responsável pelo aumento da basicidade total dos óxidos abrangendo a faixa correspondente de 5% a 15% de níquel nominal. Entretanto, para o conteúdo correspondente a 25% nominal, o conceito geral da presença do par redox Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup>, comentado no parágrafo anterior, já foi o suficiente para garantir o aumento de basicidade total do óxido.

Por outro lado, o aumento da proporção de sítios de caráter médio a forte, como será comentado mais adiante, pode ter sido devido à presença de céria.

De uma forma geral, foi possível observar queda da basicidade total e da densidade de basicidade dos óxidos com o aumento do conteúdo de níquel, devido à redução da proporção molar Mg<sup>+2</sup>/Al<sup>+3</sup>, uma vez que a maior contribuição à basicidade deve-se à presença do ânions isolados O<sup>-2</sup> do MgO. Esta observação já foi relatada nos trabalhos de Wang, Y.B. e Jehng (2011) e de Montañez, Molina e Moreno (2014).

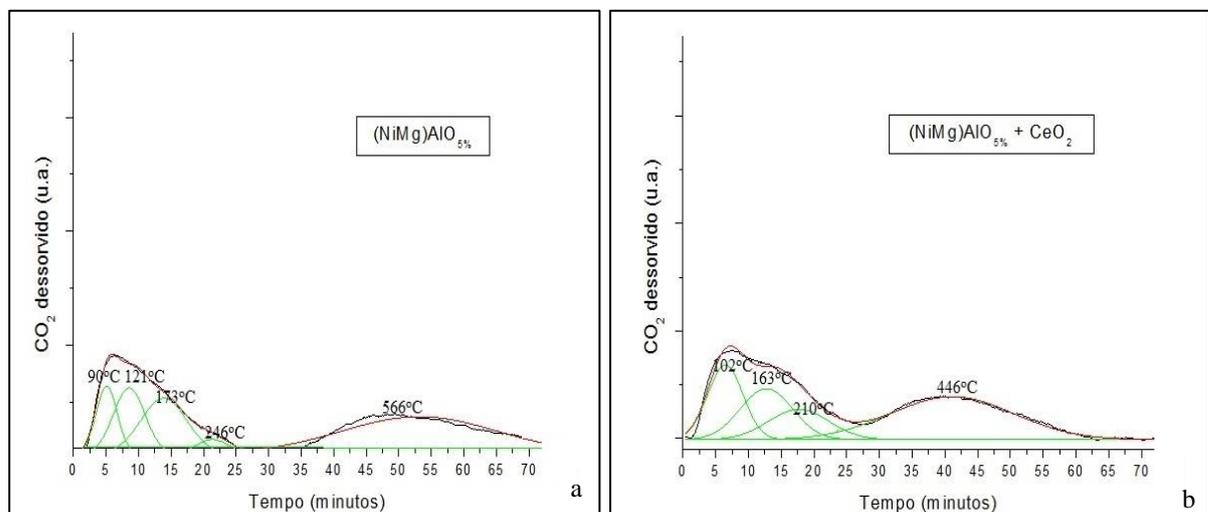
Entretanto, na ausência do Ce, ao aumentar o conteúdo nominal de níquel de 15% para 25%, notou-se aumento da basicidade total, ao passo que a basicidade por m<sup>2</sup> tornou-se

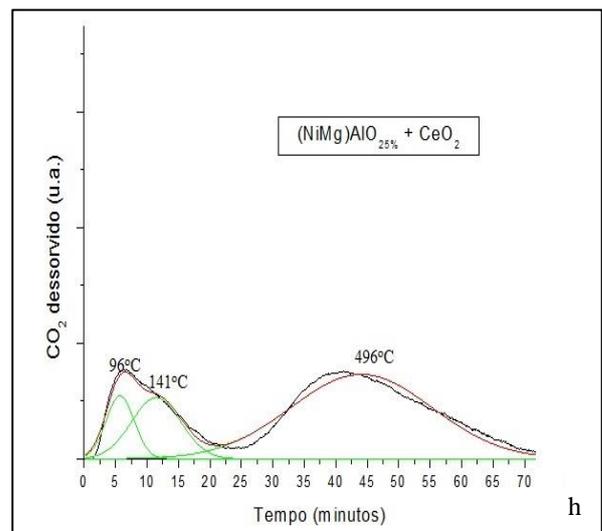
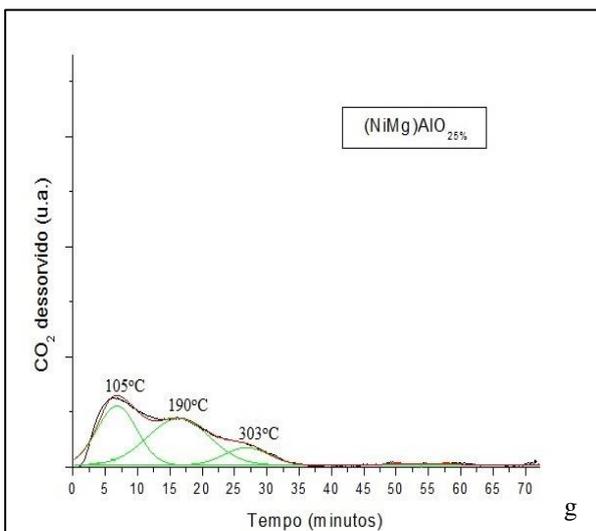
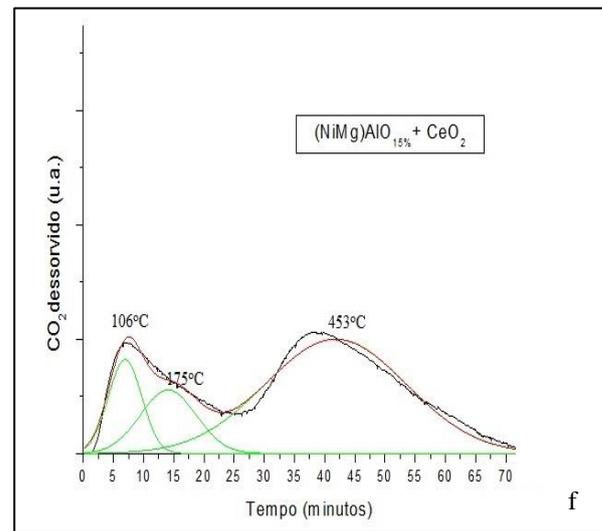
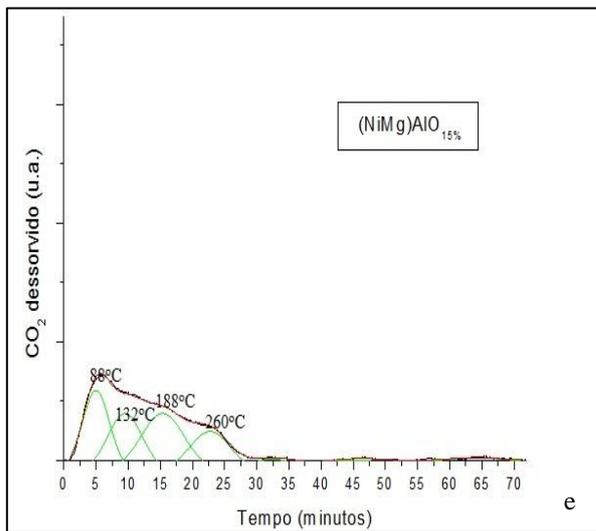
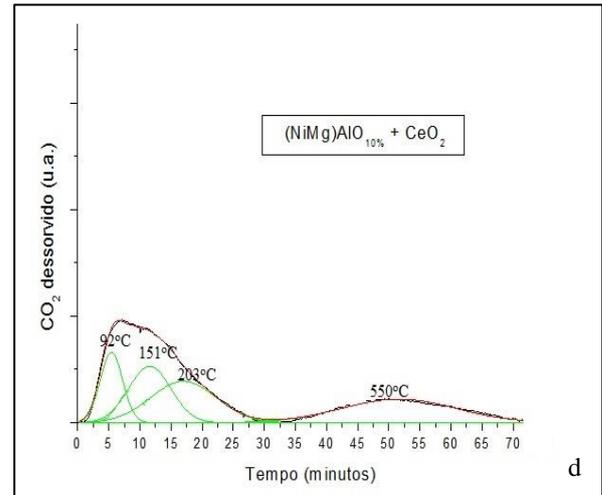
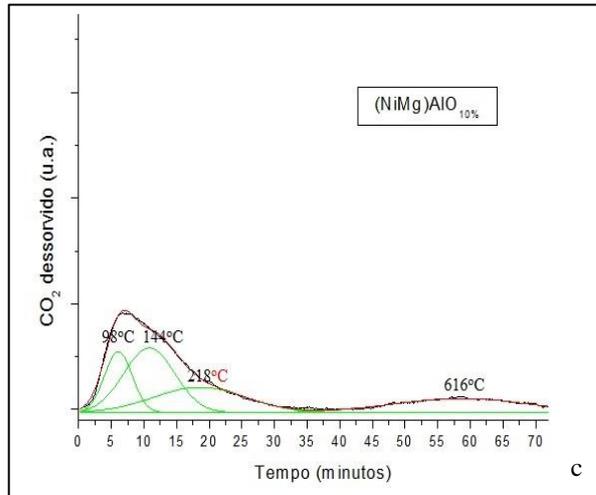
praticamente invariável. Isto sugere que neste caso a formação de vacâncias provocada graças à redução da proporção  $Mg^{+2}/Al^{+3}$ , a qual levou ao aumento da área específica, prevaleceu sobre a tendência de queda de basicidade como consequência da queda de densidade de ânions  $O^{-2}$  isolados ao aumentar a presença do cátion  $Ni^{+2}$ , sustentando-a. Neste mesmo intervalo, na presença do Ce, houve também o aumento da basicidade total, muito embora a densidade de basicidade tenha diminuído. O aumento da primeira pode ter sido graças à céria, que pode ter se apresentado mais dispersa no óxido  $(NiMg)AlO_{25\%}$  ( $L_{CeO_2} = 1,2$  nm) em relação à presente no  $(NiMg)AlO_{15\%}$  ( $L_{CeO_2} = 2,9$  nm). Já a redução da segunda pode estar associada ao decréscimo da área superficial específica, em virtude do elevado conteúdo de níquel.

Ainda na presença do Ce, observou-se que ao aumentar o conteúdo nominal de níquel de 5% para 10%, a basicidade total foi praticamente invariável, enquanto a basicidade por unidade de área sofreu uma queda. Neste caso, esta última pode ter sido realmente comprometida pela redução da proporção  $Mg^{+2}/Al^{+3}$ , que ocasionou o aumento da área superficial. Contudo, novamente a basicidade total não foi prejudicada, graças à presença da céria.

As Figuras 31 (a) a (h) representam as curvas de dessorção experimentais após a redução desses óxidos. Como visto delas, e também pela Tabela 10, após a redução ocorreu queda da basicidade total, a qual ainda segundo Daza, C.E., Moreno e Molina (2011) deve-se à perda de área superficial e à formação das partículas metálicas.

**Figuras 31 (a)-(h):** Perfis experimentais de dessorção de  $CO_2$  em função do tempo (preto) e respectivas deconvoluções (verde) após a redução





Fonte: Arquivo pessoal.

Para os catalisadores derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%}$ , promovidos com Ce, observou-se em ambos que a queda da basicidade total com a redução foi mais drástica se comparada ao catalisador sem promoção, como visto da Tabela 10. Isso poderia sugerir que na presença do Ce deva ter ocorrido perda mais intensa de superfície durante o processo de redução. Oposto a este fato, está o catalisador cujo precursor era o  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%}$ .

Ainda após o processo de redução e como retratado na Tabela 10, na ausência de Ce, diz-se que é possível observar, de uma forma geral, da mesma forma que antes da redução, a queda da basicidade com o aumento do teor de níquel, em virtude do que já foi comentado: possível perda de área superficial durante a redução com  $\text{H}_2$ , acompanhado da formação das partículas metálicas.

O mesmo já não pode ser dito após a redução dos óxidos contendo Ce para os conteúdos nominais de níquel correspondentes a 15% e 25%, nos quais se observaram aumento da basicidade em relação aos demais conteúdos de níquel (5% e 10%). Pode-se dizer também, como visto da Tabela 10, que aqueles apresentaram uma queda de basicidade bem menos pronunciada após a redução em relação aos demais. Como comentado na Seção 5.1, para os óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%} + \text{CeO}_2$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%} + \text{CeO}_2$ , foram observados os menores tamanhos de cristalitos da fase céria, indicando que esta espécie estaria possivelmente bem dispersa na superfície do óxido, havendo inclusive menores indícios de redução da  $\text{CeO}_2$  *bulk* (Seção 5.5). Este indício de maior dispersão poderia implicar numa perda menos drástica de área superficial após a redução, em virtude de possível formação de espécies parcialmente reduzidas a partir do cério também mais bem dispersas, sendo uma possível justificativa do aumento da basicidade total destas amostras, comparadas aos demais, após a redução, especialmente em relação ao aumento da quantidade de sítios básicos de caráter forte, como será comentado mais adiante, ainda que até a temperatura de  $750^\circ\text{C}$  seja possível garantir apenas a redução parcial do oxigênio estrutural da céria.

Da mesma forma que antes do processo de redução de fase ativa, a presença do Ce também aumentou a basicidade total dos catalisadores (Tabela 10). Os aumentos mais pronunciados deste parâmetro na presença de Ce ocorreram nos catalisadores correspondentes aos maiores teores de níquel, justificado pela suposta maior dispersão das espécies parcialmente reduzidas da  $\text{CeO}_2$ , como comentada no parágrafo anterior.

Por outro lado, o aumento pouco pronunciado de basicidade total no catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%} + \text{CeO}_2$  em relação à sua respectiva variação não promovida pelo Ce poderia ser relacionado à formação de espécies  $\text{Ni}^0$  provenientes do  $\text{NiO}$  segregado

no catalisador promovido, como visto na Seção 5.5, as quais poderiam apresentar menor dispersão. Além disso, até a temperatura de 750°C, como também mostrado na Seção 5.5, houve pequenos indícios de redução de espécies associadas ao oxigênio estrutural da céria neste óxido. Dessa forma, poderia ser suposto que o aumento da basicidade deste catalisador ao inserir Ce estaria mais associado ao aumento da proporção molar  $Mg^{+2}/Al^{+3}$ , do que às propriedades do elemento Ce em si.

Já valores próximos de basicidade total entre o catalisador não promovido e promovido com Ce, correspondentes a 10% de níquel nominal, poderiam ser relacionados às maiores proporções de espécies  $Ni^0$  provenientes da redução do NiO segregado em relação ao catalisador promovido correspondente a 5% de níquel (Seção 5.5), ainda que tenha sido observada maior redução de espécies associadas ao oxigênio estrutural da céria, também em relação ao catalisador promovido equivalente a 5% de níquel. Entretanto, este último fato poderia ter sido suficiente para garantir a queda da quantidade de sítios de natureza fraca e aumento daqueles de natureza forte ao se inserir Ce no catalisador derivado do óxido  $(NiMg)AlO_{10\%}$  em relação à sua respectiva variação não promovida pelo Ce, o que não ocorreu ao catalisador equivalente ao conteúdo de 5% nominal de níquel, como será comentado mais adiante.

Retornando às Figuras 30 e 31 (a)-(h), existem basicamente de 3 a 4 picos de temperatura obtidos a partir dos sinais da deconvolução. Estes picos estão relacionados a sítios de força básica fraca, média e forte, classificados de acordo com Yu e colaboradores (2012) da seguinte forma: inferior a 200°C, entre 200 e 350°C e superior a 350°C, respectivamente.

Os sítios fracos estão relacionados às interações das moléculas de  $CO_2$  com sítios básicos de Lewis, como por exemplo hidroxilas superficiais. Já os sítios de força média estão relacionados aos pares  $Mg^{+2}-O^{-2}$  e  $Al^{+3}-O^{-2}$ , ao passo que os sítios fortes correspondem a regiões de grande força básica, representados pelos ânions isolados  $O^{-2}$  (WANG, Y.B.; JEHNG, 2011; YU et al., 2012). Esta classificação permitiu obter a distribuição da força dos sítios para cada material, como resumido mais adiante na Tabela 11.

Nos óxidos sem Ce, notou-se picos de temperatura representativos de sítios fracos e médios razoavelmente similares entre si, exceto com relação aos sítios fortes, em que se observou picos na região próxima a 550°C para os óxidos  $(NiMg)AlO_{10\%}$  e  $(NiMg)AlO_{25\%}$ , enquanto que para os óxidos  $(NiMg)AlO_{5\%}$  e  $(NiMg)AlO_{15\%}$ , na região de 450°C. Isto sugere, para estes dois últimos casos, ainda que esta região considerada seja de caráter forte, ela apresentou menor força básica comparada aos conteúdos de 10% e 25%, embora o percentual

de contribuição desses sítios fortes seja praticamente similar entre todos eles (exceto para o óxido (NiMg)AlO<sub>5%</sub>, que apresentou uma maior contribuição percentual de sítios fortes), como visto na Tabela 11. Além disso, pode-se dizer, de modo geral, que houve deslocamento dos picos das deconvoluções nos óxidos promovidos no sentido de maiores temperaturas, devido possivelmente à presença do Ce.

**Tabela 11:** Distribuição da força dos sítios básicos

Estrutura	Antes da Redução				Após a Redução			
	Total ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	Fracos (%)	Médios (%)	Fortes (%)	Total ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	Fracos (%)	Médios (%)	Fortes (%)
(NiMg)AlO <sub>5%</sub>	700	17	33	50	221	32	21	47
(NiMg)AlO <sub>5%</sub> +CeO <sub>2</sub>	1187	9	27	64	291	30	37	33
(NiMg)AlO <sub>10%</sub>	450	37	28	35	180	56	25	19
(NiMg)AlO <sub>10%</sub> +CeO <sub>2</sub>	1114	10	60	30	200	44	28	28
(NiMg)AlO <sub>15%</sub>	328	34	33	33	131	83	17	0
(NiMg)AlO <sub>15%</sub> +CeO <sub>2</sub>	768	20	25	55	460	28	0	72
(NiMg)AlO <sub>25%</sub>	406	30	33	37	150	90	10	0
(NiMg)AlO <sub>25%</sub> +CeO <sub>2</sub>	809	14	29	57	335	28	0	72

Fonte: Arquivo pessoal.

Após a redução dos óxidos sem promoção, como vistos nas Figuras 31 (a), (c), (e) e (g), ocorreu a supressão dos sítios de caráter fortemente básico, exceto para (NiMg)AlO<sub>5%</sub> e (NiMg)AlO<sub>10%</sub>. Já na presença do Ce, houve a supressão dos sítios de caráter de força média para os conteúdos correspondentes a 15% e 25% de níquel nominal, como visto na Tabela 11.

Tanto na presença quanto na ausência de Ce, pode-se afirmar que após o processo de redução, houve aumento na contribuição percentual de sítios de natureza fraca, em virtude da perda de O<sup>-2</sup> da solução sólida, relacionados aos sítios médios e fortes, em virtude da redução das espécies Ni<sup>+2</sup>, havendo também, de uma forma geral, o deslocamento dos picos de deconvolução no sentido de menores temperaturas. Entretanto, a quantidade destes sítios

diminuiu com a redução, exceto para o conteúdo correspondente a 25%, para o qual ocorreu um leve aumento.

Este aumento na contribuição percentual de sítios fracos tendeu a se tornar menos pronunciado na presença da  $\text{CeO}_2$ , graças à capacidade de transporte de oxigênio deste óxido na solução sólida, ficando ainda mais evidente com o aumento do teor de níquel, 15% e 25%, para os quais a fase  $\text{CeO}_2$  tornou-se mais dispersa na superfície do óxido. Nestes dois últimos casos particulares, ocorreu o aumento da contribuição dos sítios de natureza forte após a redução, em virtude de seus menos pronunciados ganhos na contribuição de sítios fracos. Como já comentado anteriormente, para estes dois conteúdos de níquel, houve os menores indícios de redução da  $\text{CeO}_2$  *bulk* (Seção 5.5), possivelmente em virtude do fato deste óxido ter sido mais disperso, como também já comentado. Este fato pode ter ocasionado a promoção da basicidade, em especial no que se refere aos sítios de natureza básica forte, através da formação de espécies parcialmente reduzidas a partir  $\text{CeO}_2$ , bem distribuídas na superfície do catalisador.

Como será visto mais adiante, na Seção 5.8.3.1.1, os difratogramas dos catalisadores virgens (após redução) não mostraram picos referentes à fase parcialmente reduzida da  $\text{CeO}_2$ , sugerindo elevada dispersão.

Novamente da Tabela 11, pode-se dizer que a adição do elemento Ce aumentou o percentual de contribuição de sítios de caráter fortemente básicos nos óxidos (e também em quantidade, expressa em  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ), graças à capacidade de transporte de oxigênio da céria entre as vacâncias, como já foi observado por Yu e colaboradores (2012), porém neste trabalho tratava-se da inserção do elemento La. Houve também redução da contribuição percentual de sítios fracos, acompanhado da redução da quantidade dos mesmos, em especial para o óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%}$ , para o qual também observou-se aumento mais significativo da contribuição de sítios de força média com inserção de Ce, compensando a queda da distribuição percentual dos sítios de natureza forte, muito embora tenha havido aumento dos mesmos com a inserção deste elemento.

Entretanto, este aumento do percentual de contribuição de sítios de natureza forte com a inserção de Ce só não ocorreu após a redução do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%} + \text{CeO}_2$ , para o qual também houve, além da queda da contribuição deste percentual, a diminuição da quantidade correspondente a esses sítios fortes e aumento da quantidade de sítios fracos, como pode ser verificado pela Tabela 11. Esta ocorrência poderia estar relacionada, como comentado em parágrafos anteriores, à presença de  $\text{Ni}^0$  provenientes da redução de  $\text{NiO}$  segregado no óxido promovido com Ce, a qual teria ocasionado menor dispersão da fase metálica, e também

associada ao fato deste catalisador apresentar menores indícios de espécies  $Ce_2O_3$  até a temperatura de  $750^\circ C$ , dentre os catalisadores promovidos, como comentado em parágrafos anteriores desta Seção, as quais não foram suficientes para aumentar a quantidade de sítios de natureza forte. Além disso, os picos da deconvolução no geral se deslocaram para temperaturas menores com a inserção de Ce, em especial o pico referente aos sítios de natureza forte (Figuras 31 (a) e (b)). Estes fatos também podem ser justificativas palpáveis que levaram ao aumento da formação de carbono durante a RDB para este catalisador na presença de Ce, como será visto adiante.

Ainda após a redução desses óxidos e conforme o que foi mostrado na Tabela 11, para o conteúdo nominal de 10%, notou-se aumento não muito pronunciado da densidade de contribuição de sítios fortes na presença de Ce se comparados aos conteúdos correspondentes a 15% e 25% nominais, acompanhado também de queda não tão pronunciada na contribuição dos sítios de natureza fraca, também comparados ao conteúdo de 15% e 25%. Isto poderia estar associado à presença de fases mais dispersas parcialmente reduzidas a partir da  $CeO_2$  nestes dois últimos. Este fato também pode justificar o motivo pelo qual para este conteúdo de níquel se observou igual deposição de carbono para ambos os catalisadores sem e com Ce, ao passo que para o conteúdo de 25%, observou-se menor deposição de coque na presença de Ce, como também será visto mais adiante. Porém, diferentemente do catalisador cujo precursor era o óxido  $(NiMg)AlO_{5\%} + CeO_2$ , houve a queda da quantidade de sítios fracos na presença do cério e aumento da quantidade de sítios fortes, os quais puderam ser garantidos graças à maior presença de espécies reduzidas da céria.

Ainda na Tabela 11, com relação à variação do teor de níquel nos óxidos, na ausência de Ce, a distribuição percentual dos sítios básicos de natureza forte tendeu à estabilização a partir do teor de 10%, porém, em relação à quantidade, pode-se afirmar que houve uma tendência de redução com o aumento da participação do cátion  $Ni^{+2}$  na solução sólida, como já relatado por Montañez, Molina e Moreno (2014), exceto ao passar do conteúdo de 15% para 25%, para o qual além de se observar aumento da basicidade total, houve também aumento da contribuição dos sítios básicos totais, como já dito no início desta Seção. Por outro lado, a contribuição percentual dos sítios de força fraca tendeu ao aumento (máximo no óxido  $(NiMg)AlO_{10\%}$ , também em quantidade), estabilizando-se a partir do conteúdo de 15%, embora a quantidade deles tenha sido razoavelmente invariável. Já os sítios de força média aparentemente apresentaram uma contribuição percentual similar para todos os óxidos. Entretanto, em termos de quantidade, pode-se afirmar que houve tendência de redução com a maior contribuição de  $Ni^{+2}$ .

Já nos catalisadores, na ausência do Ce, observou-se um aumento não somente da contribuição percentual de sítios de caráter fraco, como também da quantidade dos mesmos, à medida que se aumentou o conteúdo de níquel, ao passo que já não se nota mais a contribuição de sítios fortes a partir do conteúdo de 15%. Este fato pode estar relacionado, de acordo com Montañez, Molina e Moreno (2014) à maior incorporação de cátions  $Al^{+3}$  ao aumentar o conteúdo de níquel (em consequência da redução da proporção molar  $Mg^{+2}/Al^{+3}$ ), levando então à redução da contribuição de sítios de natureza forte. Os sítios de força média também seguiram a mesma tendência dos sítios de força fraca.

Já nos óxidos promovidos com o Ce, por sua vez, a contribuição percentual dos sítios fracos tendeu a aumentar ao passar de 10% para 15% nominal, e o mesmo pode-se dizer para a quantidade desses sítios. Com relação à força média, a distribuição percentual se tornou praticamente invariável para todos os óxidos, exceto para o  $(NiMg)AlO_{10\%}$ , passando por um máximo neste ponto. A distribuição dos sítios fortes, bem como a quantidade dos mesmos tenderia à redução com a queda da quantidade de níquel. Entretanto, ocorreu aumento excessivo da contribuição e quantidade dos mesmos para os óxidos  $(NiMg)AlO_{15\%}$  e  $(NiMg)AlO_{25\%}$  em comparação aos demais conteúdos, podendo refletir o efeito da presença da fase  $CeO_2$  mais dispersa, a qual poderia gerar espécies reduzidas da  $CeO_2$  também mais dispersas, como comentado ainda nesta Seção.

Com relação aos catalisadores promovidos, houve tendência de aumento da proporção de sítios básicos de caráter fraco ao aumentar o teor de níquel no catalisador até 10% (embora a quantidade referente a estes sítios fossem similares para ambos), porém, a contribuição percentual destes sítios para os catalisadores derivados dos óxidos  $(NiMg)AlO_{15\%}$  e  $(NiMg)AlO_{25\%}$  foram menores, comparados aos restantes. Ainda assim, a quantidade referente a estes sítios foram superiores nesses dois últimos catalisadores, comparados aos demais. Já a contribuição dos sítios de força média foi nula para os catalisadores com os maiores conteúdos de níquel (15% e 25%, apresentando aqui similaridades nas contribuições quanto às forças dos sítios), ao passo que a contribuição em termos percentuais e quantidade de sítios de caráter forte foram maximadas para os mesmos, tornando-se superiores aos conteúdos equivalentes a 5% e 10% de níquel, como um aparente efeito de compensação em virtude da queda destes sítios de força média. O aumento da quantidade de sítios de natureza forte em relação aos demais poderia estar relacionado à presença de espécies mais dispersas reduzidas a partir da  $CeO_2$ , o que aparentemente compensaria as menores proporções  $Mg^{+2}/Al^{+3}$  nestes catalisadores.

De tudo o que foi discutido nesta Seção, poderia ser levantada a seguinte consideração: a presença da fase  $\text{CeO}_2$  bem dispersa nos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%} + \text{CeO}_2$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%} + \text{CeO}_2$  pode ter provocado aumento da contribuição e quantidade referente aos sítios básicos fortes, comparados aos demais óxidos,  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%} + \text{CeO}_2$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%} + \text{CeO}_2$ . Da mesma forma para os catalisadores, quando a fase reduzida da céria se encontrou supostamente mais bem dispersa, pode ter contribuído para o aumento, inclusive, da basicidade total dos mesmos em relação aos menores conteúdos de níquel. Além disso, a queda da quantidade de sítios fortes no catalisador cujo precursor era o óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$  promovido em relação à sua variação não promovida pode sugerir que a presença de espécies reduzidas provenientes da  $\text{CeO}_2$  pode não ter sido suficiente para aumentar a quantidade desses sítios.

### **5.7 Estimativas de área metálica e dispersão utilizando a decomposição com $\text{N}_2\text{O}$**

Buscando especialmente justificar os resultados referentes aos ensaios de reação à temperatura programada, tanto para RDB quanto para a ROB, aplicou-se esta técnica apenas a um grupo de catalisadores, visando estimar área metálica e a dispersão.

O princípio da análise se baseou na redução das espécies ativas, no caso a  $750^\circ\text{C}$ , por 1 hora, seguida da exposição dos sítios ao fluxo de  $\text{N}_2\text{O}$ , seguido de um novo TPR. Neste novo TPR, os picos indicativos do consumo de  $\text{H}_2$  a baixa temperatura referem-se à redução de espécies  $\text{NiO}$ , as quais eram provenientes das partículas  $\text{Ni}^0$  oxidadas pelo  $\text{N}_2\text{O}$ , compreendendo a região entre  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ . Assim, foi possível calcular a área metálica, a dispersão e o tamanho da partícula  $\text{Ni}^0$  a partir das relações mostradas na Seção 4.2.7. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 12.

**Tabela 12:** Área metálica e dispersão a partir da decomposição de N<sub>2</sub>O

Estrutura	Quantidade de Ni <sup>+2</sup> reduzido* (μmol)	Quantidade de Ni <sup>+2</sup> exposto** (μmol)	Área Metálica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Dispersão (%)	Tamanho do cristalito (nm)
(NiMg)AlO <sub>5%/0</sub>	23	14	5,5	60	1,6
(NiMg)AlO <sub>5%/e</sub>	23	7,3	2,7	32	3,0
(NiMg)AlO <sub>10%/0</sub>	23	9,6	3,6	42	2,3
(NiMg)AlO <sub>15%/0</sub>	39	9,7	3,7	25	3,8

\* calculado a partir da quantidade de H<sub>2</sub> consumido na redução por 1 hora a 750°C (n<sub>0</sub>)

\*\* calculado a partir da quantidade de H<sub>2</sub> consumido na redução do NiO formado em decorrência da oxidação do Ni<sup>0</sup> superficial pelo N<sub>2</sub>O (n).

Fonte: Arquivo pessoal.

É importante salientar que as amostras foram deixadas sob fluxo redutor por 1 hora, a 750°C, numa tentativa de aproximação das condições de redução *in situ* antes da reação. Como visto pela técnica de TPR (Seção 5.5), nem todas as espécies foram reduzidas nesta temperatura considerada. É por isso que os resultados de dispersão encontrados foram altos, comparados ao que é encontrado na literatura, a exemplo de Takehira (2009), que relatou dispersão correspondente a 11 %, para o catalisador cujo precursor era óxido misto de hidrotalcita (Ni<sub>0,5</sub>Mg<sub>2,5</sub>AlO<sub>4,5</sub>, 15% nominal mássico de Ni), cujo grau de redutibilidade era 80%.

Da Tabela 12, observa-se, no geral, uma tendência de redução da área metálica e dispersão com o aumento do conteúdo de fase ativa, sendo que a primeira aparentemente foi estabilizada a partir do conteúdo nominal correspondente a 10%. Entretanto, como mostrado nos difratogramas dos catalisadores virgens, na Seção 5.8.3.1.1, não foi possível observar a fase metálica até o conteúdo nominal correspondente a 15%. De fato, pode-se dizer, no geral, que os tamanhos das fases metálicas Ni<sup>0</sup> calculados a partir da equação apresentada na Seção 4.7 e mostrados na Tabela 12, indicaram a formação de cristais muito pequenos, de modo que a fase metálica não pudesse ser detectada no difratograma. Por esse motivo, no geral, poderia se suspeitar que a área metálica tenha se mostrado bastante sensível ao tamanho de cristalitos, que se tornaram maiores com o aumento do teor de níquel, levando à queda da dispersão.

Entretanto, relatos da literatura, como Takehira (2002) e Cesar e colaboradores (2013), mostraram aumento da área metálica, acompanhada também da dispersão, com o aumento da

carga metálica para catalisadores oriundos de óxidos de HT's também constituídas por Ni, Mg e Al. Diferentemente desses autores, aqui o aumento do conteúdo de níquel levou à redução da área metálica, cuja queda poderia ser relacionada ao aumento do tamanho do cristalito, gerando menor dispersão, como comentado no parágrafo anterior. Já Poncelet, Centeno e Molina (2005) também relataram redução da área metálica e da dispersão ao aumentar o conteúdo de níquel de 1,6% para 3,0% em catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da mesma forma, Zanoteli, Freitas e da Silva (2014) também relataram queda da dispersão e área metálica ao variar o teor de níquel de 4,5% a 19%, estando este metal suportado em cinza de casca de arroz.

Ao se aumentar a carga metálica nominal de 5% para 15%, esperava-se que maiores quantidades de sítios ativos fossem expostas na superfície, o que resultaria em maior área metálica, já que houve aumento na quantidade de espécies reduzidas, como mostrado na Tabela 12. Assim, a maior aglomeração da fase metálica no catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>15%/0</sub>, ocorrida após a redução da fase ativa, poderia ter ocasionado o comprometimento da área metálica ao aumentar o teor de níquel de 5% para 15%, causando a perda de aproximadamente 33% da mesma em relação ao catalisador contendo 5% de níquel, refletindo também na queda da dispersão.

O catalisador oriundo do óxido (NiMg)AlO<sub>10%/0</sub> se mostrou mais sensível à perda de superfície metálica em função do aumento do tamanho do cristalito da fase ativa, sugerindo que esteja mais aglomerado do que aquele cujo precursor era (NiMg)AlO<sub>15%/0</sub>, em relação ao derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub>. Essa maior sensibilidade poderia ser associada às quantidades similares de espécies Ni<sup>+2</sup> reduzidas no óxido (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub> e (NiMg)AlO<sub>10%</sub>, diferentemente do catalisador cujo precursor era o óxido (NiMg)AlO<sub>15%</sub>, que apresentou maiores quantidades de espécies Ni<sup>+2</sup> reduzidas em comparação ao derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub>, como visto na Tabela 12.

Para o conteúdo nominal de 5%, a área metálica e a dispersão do catalisador da HT não envelhecida foi superior à da variação envelhecida, porém ambas mostraram igual quantidade de Ni<sup>+2</sup> reduzido. Assim, a redução da área metálica com o envelhecimento pode estar relacionada à maior tendência de sinterização das partículas, fato salientado pelo ombro formado na região de 700°C verificado a partir do TPR mostrado na Seção 5.5, sugerindo a presença de espécies redutíveis com baixa interação no periclásio.

## 5.8 Ensaios catalíticos

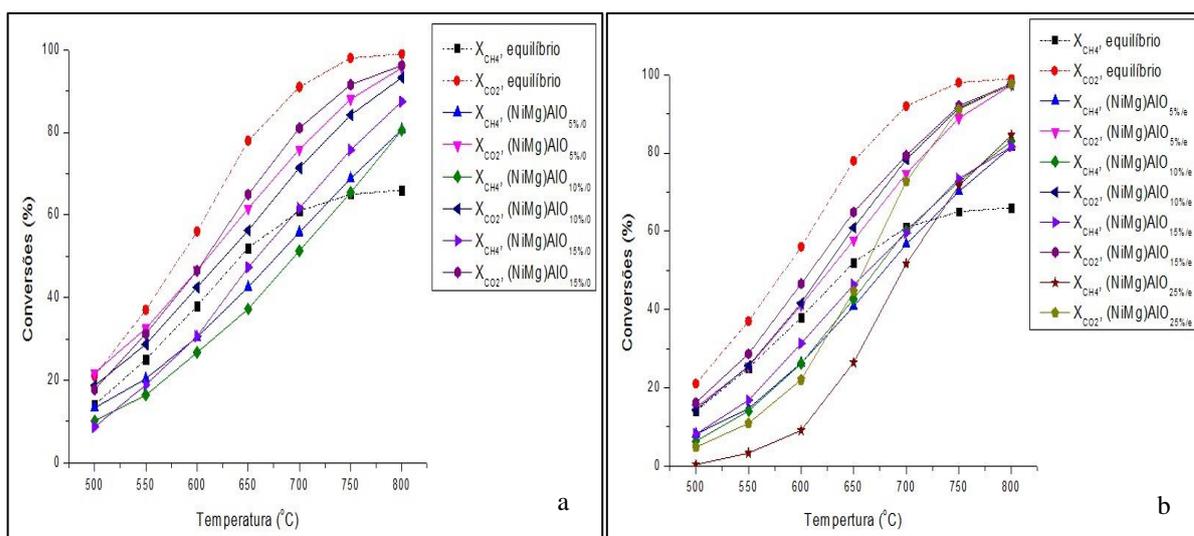
### 5.8.1 Ensaios catalíticos com patamares de temperatura: reforma direta do biogás (RDB)

#### 5.8.1.1 Efeito do teor de níquel

As Figuras 32 (a) e (b) mostram as conversões de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> com os catalisadores derivados de HT's sem e com envelhecimento, respectivamente, incluindo as conversões de equilíbrio (Aspen ®), levando em consideração somente a reação de reforma direta do biogás, baseada na reforma a seco do CH<sub>4</sub>:



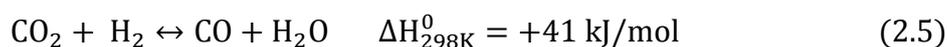
**Figuras 32:** Conversões de CH<sub>4</sub> (a) e CO<sub>2</sub> (b) durante a RDB para reação à temperatura programada: catalisadores das HT's não envelhecidas (a) e envelhecidas (b)



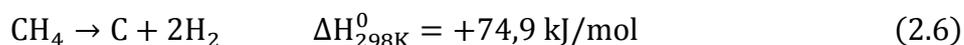
Fonte: Arquivo pessoal.

Além da reação de reforma direta do biogás, o processo também pode ser descrito pelas seguintes reações, algumas delas ocorrendo paralelamente à reforma direta, como a reação de *shift* reverso (combinação da reação (2.7) reversa com a reação (2.8)) e a decomposição do CH<sub>4</sub>:

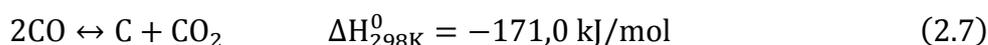
- Reação reversa de *shift* gás – água:



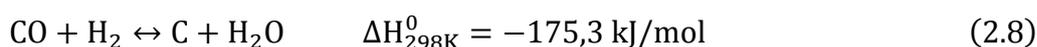
- Decomposição do CH<sub>4</sub>:



- Desproporcionamento do CO produzido (Reação de Boudouard) e reação reversa:



- Decomposição do gás de síntese produzido e reação reversa:



Como pode ser observado das Figuras 32 (a) e (b), a conversão de CH<sub>4</sub> foi inferior à conversão de CO<sub>2</sub>, para todos os catalisadores, ao longo de toda a faixa de temperatura, uma vez que o CH<sub>4</sub> estava em excesso em relação ao CO<sub>2</sub>.

Observaram-se também os efeitos da ocorrência de uma reação secundária, que não foi considerada durante a modelagem dos dados de equilíbrio termodinâmico, perceptíveis a temperaturas > 700°C. Nesta faixa de temperaturas pode ocorrer a decomposição do CH<sub>4</sub> (reação (2.6)), justificando o fato das conversões experimentais nessa região de temperatura terem se mostrado maiores que as conversões de equilíbrio calculadas considerando apenas a reforma a seco do CH<sub>4</sub> (reação (2.1)) simulando o biogás modelo, como já comentado no início da Seção 4.3. Bereketidou e Goula (2012) também encontraram conversões elevadas (>70%) para o gás CH<sub>4</sub> durante a reforma simulando o biogás modelo (1,5 CH<sub>4</sub>: 1 CO<sub>2</sub>), porém a temperaturas > 825°C. Segundo eles, a ativação e, portanto, a conversão do CH<sub>4</sub> é independente da quantidade e do tipo da espécie co-reagente, no caso o CO<sub>2</sub>. Experimentos realizados por Wei e Iglesia (2004) mostraram que os parâmetros cinéticos envolvendo a conversão do CH<sub>4</sub>, como a energia de ativação, a constante de reação e a *Turnover Frequency* (TOF), eram similares tanto na presença do CO<sub>2</sub> quanto na ausência do mesmo, em que só ocorria decomposição do CH<sub>4</sub>.

Neste caso, a decomposição do CH<sub>4</sub> comentada no parágrafo anterior poderia ser a principal responsável pela desativação do catalisador, tornando a fase ativa indisponível, em virtude da deposição de carbono.

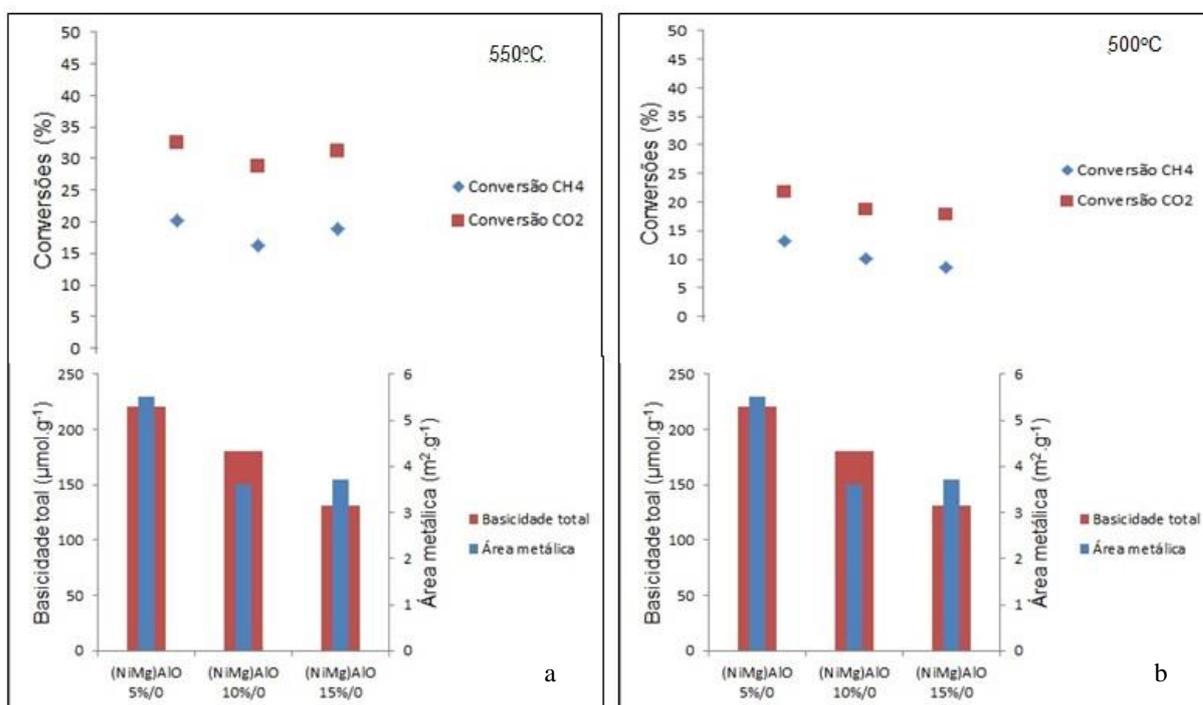
Para os catalisadores das HT's não envelhecidas, foi observada a seguinte ordem de conversão do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub>: (NiMg)AlO<sub>15%/0</sub> > (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub> > (NiMg)AlO<sub>10%/0</sub>, muito embora se tenha notado que no geral a área metálica e a dispersão da fase ativa diminuíram progressivamente com o aumento da carga de níquel, como visto na Seção 5.7.

O melhor desempenho do catalisador contendo o menor teor de Ni<sup>+2</sup> frente ao de 10% pode estar associado ao fato da basicidade total do primeiro (220 μmol.g<sup>-1</sup>) ser levemente maior que a do segundo (180 μmol.g<sup>-1</sup>), como comentado na Seção 5.6: uma menor substituição de Ni<sup>+2</sup> por Mg<sup>+2</sup> pode ter garantido aumento do caráter básico da estrutura, necessário para a remoção de depósitos de carbono, tornando os sítios ativos novamente disponíveis para conversão de novas moléculas dos gases reagentes. Além disso, como visto na Seção 5.7, possivelmente a maior dispersão da fase ativa e área metálica para o conteúdo de 5% (60% e 5,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) pode ter garantido seu melhor desempenho frente ao catalisador com 10% (42% e 3,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), uma vez que, como comentado na referida Seção, este último se mostrou bastante sensível à perda de superfície metálica, fazendo com que apresentasse atividade catalítica inferior ao derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>15%/0</sub>, que tem área metálica ligeiramente superior (3,7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) que o derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>10%</sub>, porém menor dispersão (25%).

O catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>15%/0</sub> foi o que mostrou a maior atividade catalítica dentre todos, muito embora sua dispersão e área metálica tenham sido comprometidos e apresentado valores mais baixos, como discutido na Seção 5.7. Entretanto, percebe-se que a queda das conversões dos reagentes na presença deste catalisador foi mais pronunciada quando comparada aos demais, o que poderia ser associado à sua menor basicidade total (131 μmol.g<sup>-1</sup>) em relação aos outros catalisadores avaliados, sendo que em temperaturas inferiores a 600°C e 525°C, estas se tornaram menores que as do catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub> e (NiMg)AlO<sub>10%/0</sub>, respectivamente. Essa região seria a mais crítica para a formação de carbono, pois além da decomposição do CH<sub>4</sub>, ocorre também o desproporcionamento do CO, de acordo com Pakhare e Spivey (2014). Assim, nesta faixa de temperaturas os efeitos da baixa área metálica e da menor dispersão aliados à menor basicidade do catalisador cujo precursor era o (NiMg)AlO<sub>15%</sub> podem ter reduzido a atividade deste em relação ao derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub>, que apresentou a maior área metálica e dispersão, embora a conversão do derivado do primeiro ainda tenha sido levemente superior

ao do  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%}$  a  $550^\circ\text{C}$ . Porém, a temperaturas inferiores a  $525^\circ\text{C}$ , a menor basicidade pode ter comprometido o desempenho do referido catalisador em relação ao derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%/0}$ , embora este último tenha apresentado área metálica levemente inferior ( $3,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Os comentários deste parágrafo encontram-se resumidos nas Figuras 33 (a) e (b).

**Figuras 33:** Comportamento das conversões dos reagentes a  $550^\circ\text{C}$  (a) e  $500^\circ\text{C}$  (b) em função das propriedades do catalisador



Fonte: Arquivo pessoal.

De fato, o catalisador correspondente ao conteúdo de 5% apresentou maior formação de carbono na superfície ( $0,015 \text{ gC}\cdot\text{h}^{-1}$ ), a qual foi avaliada por análise termogravimétrica, comparada ao conteúdo correspondente a 5% ( $0,002 \text{ gC}\cdot\text{h}^{-1}$ ), como reflexo da menor dispersão associada à menor área metálica e basicidade total do primeiro.

As conversões para o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/0}$  não constaram nos gráficos anteriores uma vez que após ativação do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/0}$  observou-se, logo no início da varredura, a  $800^\circ\text{C}$ , aumento do diferencial de pressão ao longo do leito catalítico. Isso pode estar relacionado à sinterização da fase ativa do catalisador em virtude da maior quantidade da mesma, e como consequência, à formação de depósitos de material carbonáceo. Devido a isso, o teste foi interrompido, uma vez que a temperaturas menores a

tendência de formação de coque aumenta, em especial pela ocorrência da Reação de Boudouard (reação (2.7)), já comentada. Segundo Pakhare e Spivey (2014), a coqueificação é agravada na região entre 500 e 700°C, pois além da ocorrência da decomposição do CH<sub>4</sub> (> 500°C), tem-se o desproporcionamento do CO (Boudouard, < 700°C), como comentado em parágrafos anteriores.

Como visto a partir do ensaio de TPR (Seção 5.5.), o referido catalisador foi o que mostrou a menor temperatura referente ao pico de redução da fase ativa aos demais, em virtude da maior quantidade de fase ativa presente neste material, mostrando que o níquel estaria mais fracamente ligado à rede, provavelmente gerando partículas metálicas pouco dispersas, após redução do catalisador.

Em relação aos catalisadores das HT' envelhecidas, no geral a ordem de conversão foi a seguinte: (NiMg)AlO<sub>15%/e</sub> > (NiMg)AlO<sub>10%/e</sub> > (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>. Isso poderia estar associado à quantidade de sítios disponíveis para a reação, pois como visto do ensaio de TPR (Seção 5.5, Figura 28 (b)), certamente mais espécies ativas são formadas após a redução a 750°C com o aumento da quantidade de níquel. O catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>25%/e</sub> apresentou a conversão mais elevada dentre todos eles a 800°C, porém ao reduzir a temperatura, notou-se intensa perda de atividade, relacionada possivelmente à elevada carga de fase ativa e à sinterização.

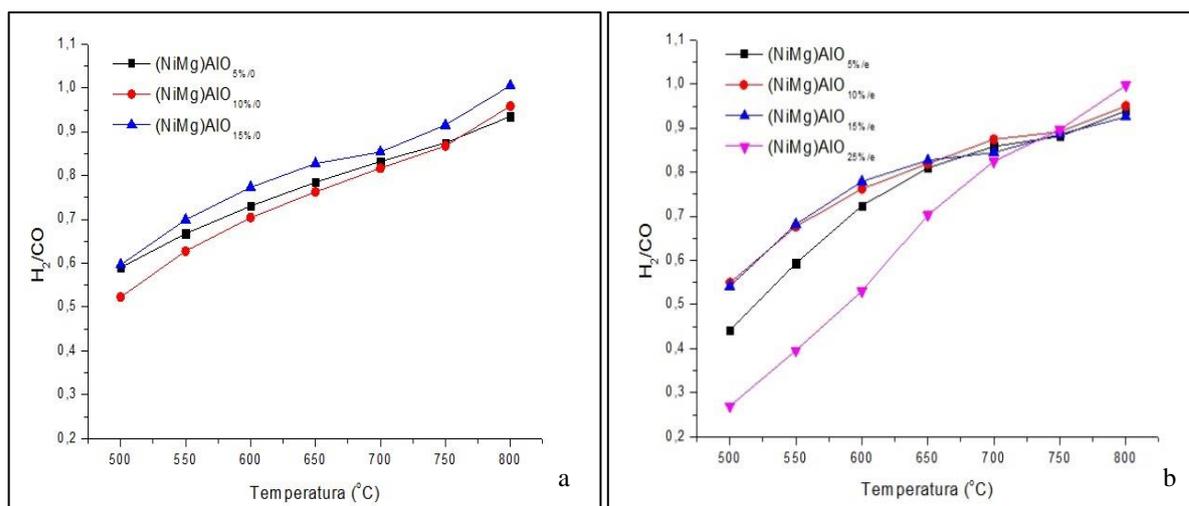
Diferentemente do que ocorreu com o catalisador da HT não envelhecida, o correspondente ao conteúdo de 10% mostrou uma atividade catalítica intermediária. Isto pode ser justificado pelo que já foi comentado na Seção 5.5: diferentemente do que ocorreu ao se reduzir o teor de Ni<sup>+2</sup> de 15% para 10% nos óxidos das HT's não envelhecidas, é que agora com envelhecimento, ao se reduzir o conteúdo deste cátion na região considerada, houve um considerável aumento da temperatura de redução.

Entretanto, a temperaturas altas, >750°C, observou-se que as conversões de CH<sub>4</sub> foram similares para os catalisadores correspondentes a 10% e 15% de níquel nominais. Isso pode estar relacionado ao elevado teor de Ni<sup>+2</sup> no óxido, sugerindo que, para a estrutura de 5%, os sítios ativos não haviam ainda sido formados. Já a temperaturas mais baixas, as conversões entre os teores de 5% e 10% se tornaram similares muito embora as razões H<sub>2</sub>/CO tenham sido inferiores para o primeiro, mostrando que para esta estrutura os produtos CO e H<sub>2</sub> podem ter reagido entre si, decompondo-se a carbono e H<sub>2</sub>O.

As Figuras 34 (a) e (b) mostraram o aumento da razão H<sub>2</sub>/CO com o aumento da temperatura. Isso ocorre, segundo Zhu e colaboradores (2012), em virtude do fato de que a temperaturas inferiores a 700°C, além da ocorrência da reforma, há também a participação da

reação reversa de *shift* gás – água (reação (2.5)). Em outras palavras, aumentando a temperatura, aumenta-se a participação da reforma em detrimento da reação de *shift* reverso, uma vez que a primeira, por ser bastante endotérmica, passa a ser beneficiada a temperaturas mais altas.

**Figuras 34:** Razões  $H_2/CO$  durante a RDB para reação à temperatura programada: catalisadores das HT's não envelhecidas (a) e envelhecidas (b)

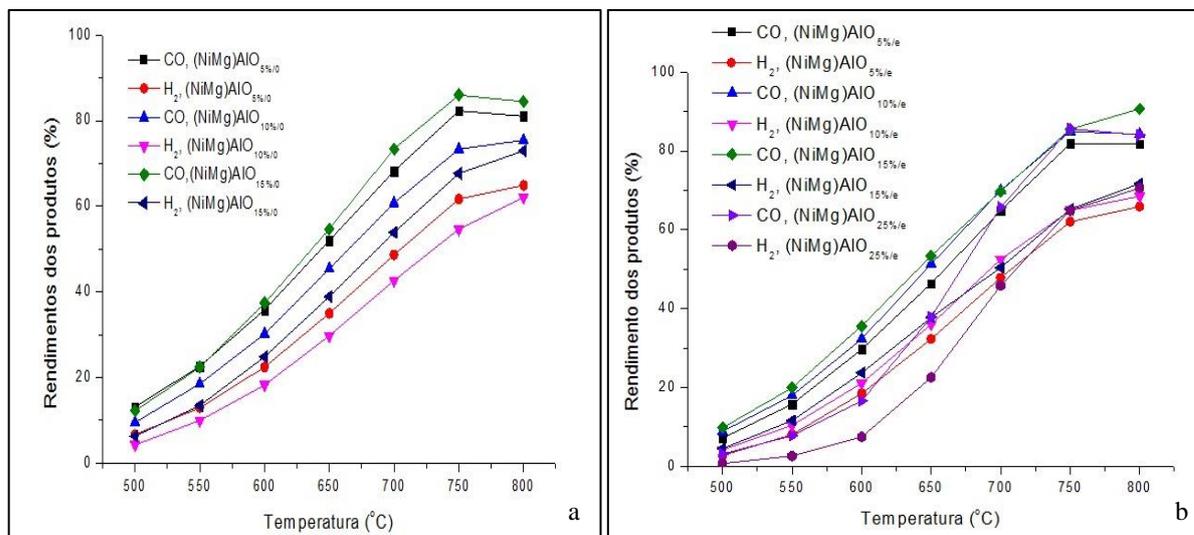


Fonte: Arquivo pessoal.

A ordem das proporções  $H_2/CO$  seguiu a das conversões, tanto para os catalisadores das HT's não envelhecidas quanto envelhecidas. Para o catalisador derivado do óxido  $(NiMg)AlO_{25\%/e}$ , notou-se a 800°C, a maior proporção entre os produtos, comparados aos demais catalisadores (Figura 34 (b)), sugerindo então que ele estava mais sujeito à decomposição do metano, formando mais coque.

Os rendimentos dos produtos, como mostrados nas Figuras 35 (a) e (b) também seguiram a mesma tendência de comportamento das conversões. A água produzida pela reação RWGSR (reação (2.5)), pode ter sido utilizada na gasificação, a altas temperaturas, do coque formado (reversa da reação (2.8)), o que tornou os rendimentos de CO bastante elevados nessa região, ao passo que os altos rendimentos em  $H_2$  podem estar relacionados à intensa decomposição do gás  $CH_4$ .

**Figuras 35:** Rendimentos de CO (a) e H<sub>2</sub> (b) durante a RDB para reação à temperatura programada: catalisadores das HT's não envelhecidas (a) e envelhecidas (b)



Fonte: Arquivo pessoal.

### 5.8.1.2 Efeito do envelhecimento

Da Figura A.1 (Apêndice A), observou-se, a temperaturas altas (> 700°C), para o caso dos catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub> e (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>, conversões de reagentes similares para ambos, porém, a temperaturas mais baixas, as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> tornaram-se superiores para o catalisador derivado do óxido da HT não envelhecida.

A temperaturas inferiores a 700°C, observou-se que para o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub>, as conversões de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> foram notadamente superiores, em especial a do CH<sub>4</sub>, o que também explica a maior razão H<sub>2</sub>/CO em relação ao (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub> nesta faixa de temperatura. Entretanto, na faixa entre 600 e 750°C, para o catalisador cujo precursor era (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>, a razão H<sub>2</sub>/CO foi superior em relação à não envelhecida, mas não porque uma maior quantidade de H<sub>2</sub> foi produzida na presença do catalisador derivado da HT envelhecida, e sim pelo fato de uma menor quantidade de CO ter sido obtida. Este último fato pode ser justificado por duas hipóteses: maior ocorrência da Reação de Boudouard (reação (2.7)) na presença do catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub> em comparação ao (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub>, devido possivelmente à maior sinterização das partículas Ni<sup>0</sup> para esta estrutura, o que a tornou mais sujeita à decomposição do CO, ou pelo fato da superfície deste catalisador ser menos básica, dificultando a adsorção do CO<sub>2</sub>. A primeira suposição está de acordo com o tamanho do cristalito calculado pela análise de DRX, uma vez que para o óxido (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>, houve crescimento do cristalito em relação ao óxido (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub>, o que

pode ter deixado o níquel mais sujeito à sinterização durante a reação. A caracterização das amostras por redução à temperatura programada (Seção 5.5) mostrou também um aumento da redutibilidade do níquel no óxido da HT envelhecida, o que mostra uma ligação mais fraca da fase ativa com o suporte, embora tenha havido deslocamento do pico de redução para uma temperatura 13°C superior, comparada à do óxido da HT não envelhecida. Já a adsorção de CO<sub>2</sub>, segundo Pakhare e Spivey (2014), é mais dependente da superfície do catalisador do que da quantidade de fase ativa. De qualquer forma, ambas as hipóteses justificariam uma menor conversão de CO<sub>2</sub> sobre este catalisador, ao longo de todo o experimento.

Abaixo de 600°C, a conversão do CH<sub>4</sub> foi notadamente superior à do (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>, o que também explica a maior razão H<sub>2</sub>/CO em relação ao (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub> nesta faixa de temperaturas (Figura A.2). Isso poderia ser um indício de uma menor quantidade de sítios disponíveis responsáveis pela adsorção do CH<sub>4</sub> no catalisador (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>, produzindo uma menor quantidade de H<sub>2</sub> a partir da reação de decomposição do CH<sub>4</sub>, devido possivelmente à formação de carbono (em especial proveniente da reação de Boudouard) sobre as partículas Ni<sup>0</sup> ao longo da reação, deixando a fase metálica indisponível para a reação. De fato, como visto na Seção 5.7, o catalisador da HT envelhecida apresentou área metálica e dispersão inferior à sua variação não envelhecida, sendo então uma justificativa palpável do seu menor desempenho catalítico.

Já para os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>15%/0</sub> e (NiMg)AlO<sub>15%/e</sub>, foram observados comportamentos similares para ambos em termos de conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, como observado na Figura A.3, o que acabou por refletir em rendimentos de produtos (CO e H<sub>2</sub>) (Figuras A.4), bem como razões H<sub>2</sub>/CO similares (Figura A.5). Entretanto, a 800°C, a conversão de CH<sub>4</sub> na presença do catalisador da HT não envelhecida foi superior ao da envelhecida, indicando que no primeiro ocorreu maior decomposição deste gás.

Ainda nesta temperatura, percebe-se, da Figura A.4, que o rendimento de CO, a 800°C, para o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>15%/e</sub> foi superior ao do (NiMg)AlO<sub>15%/0</sub>. Isso mostra que para o catalisador derivado da HT envelhecida, a gasificação do coque formado (por meio da reação reversa de Boudouard (2.7)) foi mais beneficiada nesta região.

Entretanto, com a redução da temperatura, observou-se que o rendimento de CO se tornou ligeiramente inferior para o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>15%/e</sub>, mostrando que as partículas de Ni<sup>0</sup> possam ter se tornado um pouco mais expostas à coqueificação, pela Reação de Boudouard e pela decomposição do CH<sub>4</sub> para o catalisador derivado de sua respectiva variação envelhecida.

Os elevados rendimentos de CO (> 80%) e H<sub>2</sub>, a temperatura > 700°C, poderiam estar relacionados à ocorrência da reação paralela de gasificação do coque (reação (2.8)) pela água produzida na reação reversa de *shift* (RWGSR) (reação (2.5)), para ambos os catalisadores.

O catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>25%/0</sub>, como já falado, não apresentou atividade catalítica. Como visto a partir do ensaio de TPR (Seção 5.5), o referido catalisador foi o que apresentou pico de temperatura de redução 27°C inferior à sua respectiva variação envelhecida, mostrando que o níquel estaria mais fracamente ligado à rede, provavelmente gerando partículas metálicas pouco dispersas, após redução do catalisador. Já a sua variação envelhecida se mostrou estável ao longo do processo de avaliação catalítica, mostrando que, por mais que houvesse um alto teor de Ni<sup>+2</sup> no catalisador, este se inseriu melhor na rede do periclásio, não se tornando tão sujeito à coqueificação, como ocorreu com a estrutura anterior.

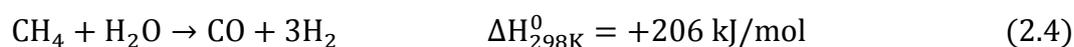
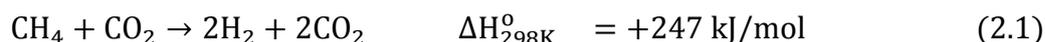
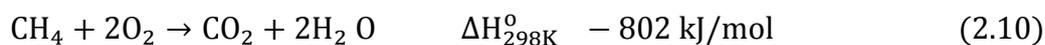
Para o catalisador derivado do óxido contendo 10% de níquel (nominal), também foi percebida uma mudança de comportamento (Figura A.6), com o catalisador da HT não envelhecida mostrando uma atividade catalítica inferior, comparado ao da HT envelhecida. Essa mudança de comportamento, como já comentado na Seção 5.5, poderia ser justificada pela maior diferença de temperatura de redução em relação a sua variação envelhecida (33°C inferior), se comparadas aos conteúdos de 5% e 15% (14 e 23°C, respectivamente). Entretanto, observou-se um comportamento mais pronunciado de queda de conversão para o catalisador da HT envelhecida, que se tornou inferior à conversão da variação não envelhecida a partir de 600°C, sugerindo maior tendência à desativação, muito embora as conversões para a variação envelhecida tenham sido superiores em grande parte da região de temperatura considerada.

### 5.8.2 Ensaio catalítico com patamares de temperatura: reforma oxidativa de biogás (ROB)

Os ensaios de ROB avaliando o efeito da temperatura foram realizados na presença dos catalisadores derivados das HT's não envelhecidas, exceto para o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>25%/0</sub>, o qual, como já comentado, não apresentou estabilidade durante a RDB, por isso sua avaliação durante a ROB também foi descartada. Dessa forma, foi avaliada sua variação envelhecida, a qual foi analisada separadamente.

Para todos os catalisadores, a conversão de O<sub>2</sub> foi completa, havendo maior conversão de CH<sub>4</sub> durante a ROB se comparada à RDB, devido à ocorrência da Reação de Oxidação Parcial do CH<sub>4</sub>, representada pela reação (2.2). Já a conversão de CO<sub>2</sub> durante a ROB foi inferior à conversão desse gás durante a RDB, também para todos os catalisadores. Isso pode

sugerir que o mecanismo de oxidação parcial ocorreu de forma indireta, consistindo na combinação da oxidação total (2.10), a qual produziu  $\text{CO}_2$ , com a reação de reforma a seco (2.1) e a vapor (2.4) (ASENCIOS, 2013):

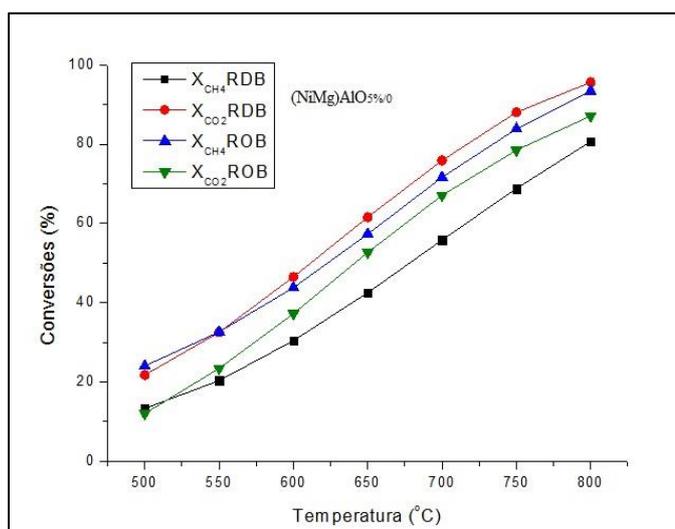


Em que as reações (2.10)+(2.1)+2x(2.4) resultaria então na reação (2.2) (oxidação parcial):



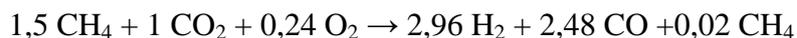
Este fato foi ilustrado pelo catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%/0}$  (Figura 36), uma vez que os demais apresentaram comportamento similar a ele.

**Figura 36:** Comparativo das conversões entre RDB e a ROB para reação à temperatura programada



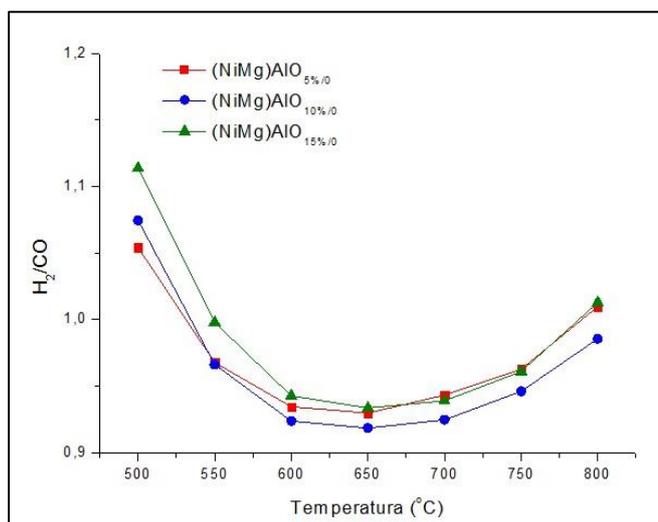
Fonte: Arquivo pessoal.

Nas condições de alimentação dos gases reagentes aqui consideradas, diz-se que o processo pode ser representado pela seguinte reação:



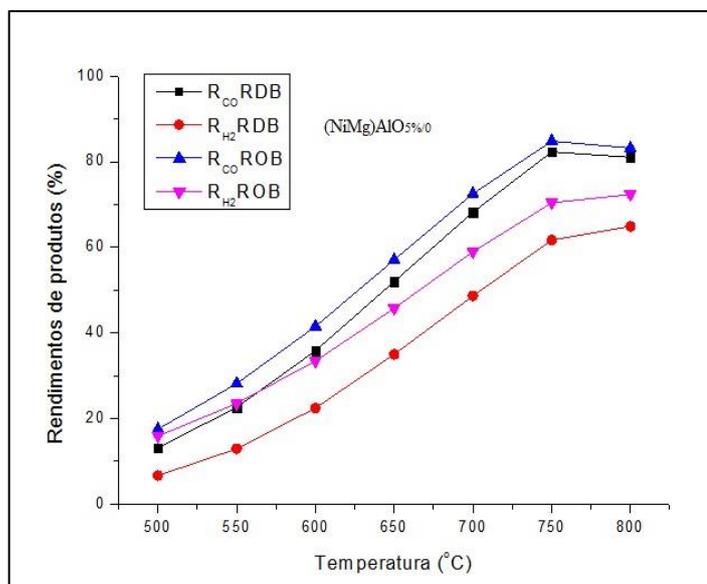
O aumento das proporções  $\text{H}_2/\text{CO}$  durante a ROB, para todos os catalisadores, com a redução da temperatura, abaixo de  $600^\circ\text{C}$ , deveu-se à ocorrência da reação de oxidação parcial, a qual foi mais beneficiada nessa região, como visto na Figura 37 (SOUZA; SCHMAL, 2003). Este fato poderia também ser relacionado ao aumento da diferença entre as conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  a temperaturas mais baixas, como visto na Figura 36. Entretanto, essa razão só se torna superior à unidade a temperatura inferior a  $550^\circ\text{C}$ , região em que os efeitos da ocorrência de reação reversa de *shift* tornaram-se menos pronunciados.

**Figura 37:** Razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  durante ROB para reação à temperatura programada



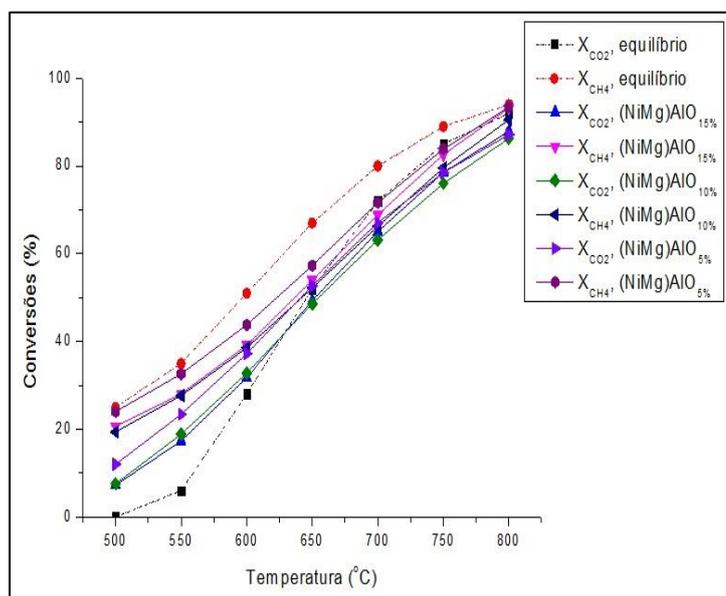
Fonte: Arquivo pessoal.

Pode-se afirmar também que durante a ROB, os rendimentos dos produtos foram superiores comparados à RDB, como visto na Figura 38, em especial o de  $\text{H}_2$ , produzido pela oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ , novamente ilustrado pelo catalisador do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}/\text{O}$ .

**Figura 38:** Comparativo dos rendimentos de H<sub>2</sub> e CO entre RDB e ROB

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 39 mostra um comparativo entre todos os catalisadores durante a ROB, juntamente com as conversões de equilíbrio.

**Figura 39:** Comparativo entre as conversões dos reagentes durante a ROB

Fonte: Arquivo pessoal.

Da Figura 39, nota-se que as conversões de equilíbrio do gás CH<sub>4</sub> foram superiores à do CO<sub>2</sub>, mostrando que o primeiro tende a reagir mais comparado ao segundo, o que se tornou mais evidente com a redução da temperatura. As maiores conversões do gás CH<sub>4</sub> em

detrimento do  $\text{CO}_2$  no equilíbrio são devido à oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ , uma vez que esta é termodinamicamente mais favorável que a reação de reforma a seco. Segundo Souza e Schmal (2003), a reforma a seco passa a ter mais relevância a altas temperaturas durante a reforma oxidativa. Como visto da Figura 39, foi observado que a  $500^\circ\text{C}$  a conversão de equilíbrio do  $\text{CO}_2$  foi nula, sugerindo que a constante de equilíbrio da reforma a seco tornou-se bastante baixa, já que a resposta do *software* retornou valor de composição próxima à composição da alimentação.

Contudo, os dados experimentais mostraram que as conversões de  $\text{CO}_2$  foram mais altas que as conversões de equilíbrio termodinâmico, abaixo de  $650^\circ\text{C}$ . Segundo Souza e Schmal (2003), nesta região de temperatura, pode haver a participação da reação reversa de *shift* gás-água, a qual supostamente seria responsável por tornar as conversões experimentais superiores à de equilíbrio na região considerada. Por outro lado, existe também a possibilidade da ocorrência de *hot spots* no interior do reator, em decorrência da energia liberada pela reação de oxidação parcial não ter sido consumida pela reação endotérmica de reforma na região de temperatura considerada. Nesse sentido, a temperatura medida experimentalmente não seria a real temperatura do *bulk*, em virtude da formação de gradiente de temperatura no reator, o que poderia aparentar conversões maiores numa temperatura erroneamente considerada.

A mudança de desempenho do catalisador durante a ROB, em que o derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%/0}$  superou os derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%/0}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%/0}$ , sendo que estes dois últimos apresentaram conversões similares ao longo de toda a faixa de temperatura, poderia ser explicado através da análise de área metálica e dispersão. Como visto da Seção 5.7, o catalisador com o menor conteúdo de níquel revelou a maior dispersão (60%), comparado aos demais conteúdos de 10% e 15% nominais, os quais apresentaram 42% e 25% de dispersão, respectivamente. A menor dispersão apresentada (25%) pode ter sido consequência da maior aglomeração da fase ativa, tornando-a possivelmente mais sujeita à desativação por oxidação pelo  $\text{O}_2$ , comparada aos demais. Assim, quanto maior a dispersão da fase ativa, como consequência da maior área metálica, melhor o desempenho catalítico durante a reforma oxidativa (SILVA et al., 2014).

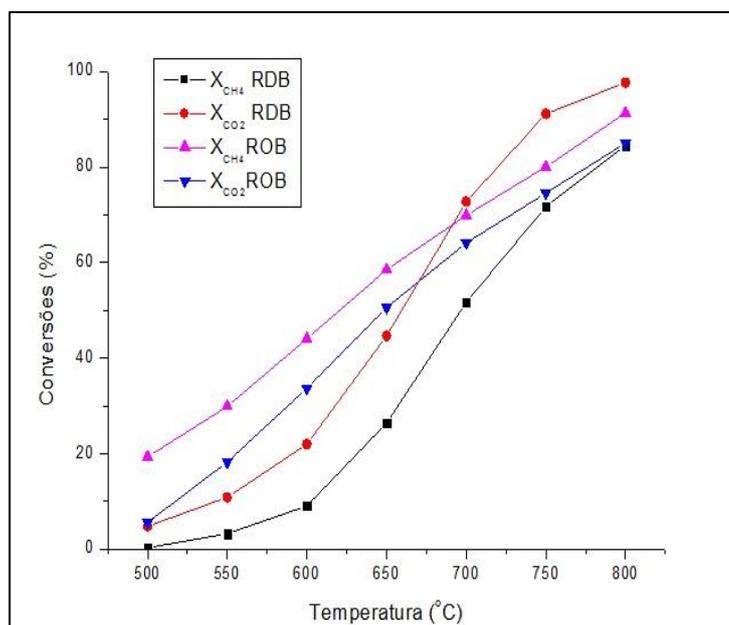
Ainda em relação à perda de fase ativa pela oxidação por  $\text{O}_2$ , Asencios, Elias e Assaf, E.M. (2014) observaram a desativação de catalisadores 20% Ni /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , através do perfil de XANES, verificando a conversão progressiva do  $\text{Ni}^0$  a  $\text{NiO}$  durante a reforma oxidativa do biogás. Hou e colaboradores (2007) também relataram desativação de catalisadores à base de níquel durante a reforma autotérmica na presença de partículas maiores da fase ativa, pelo fato

da reação de decomposição do  $\text{CH}_4$  ocorrer mais lentamente do que a dissociação de  $\text{O}_2$  na presença de partículas maiores, as quais por não estarem “protegidas” pelo carbono proveniente da decomposição do  $\text{CH}_4$ , tornaram-se expostas ao  $\text{O}_2$ .

As menores razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  em praticamente toda faixa de temperatura (Figura 37) para o catalisador derivado de  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{10\%/0}$  podem sugerir que parte do  $\text{CH}_4$  tenha sido totalmente oxidado a  $\text{H}_2\text{O}$  e a  $\text{CO}_2$ . Já entre os catalisadores derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%/0}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%/0}$ , observou-se que para o primeiro esta razão se tornou inferior ao do segundo, abaixo de  $650^\circ\text{C}$ , podendo sugerir maior tendência à oxidação do carbono formado a  $\text{CO}$ , possivelmente pelo fato do primeiro apresentar uma dispersão superior em relação ao segundo.

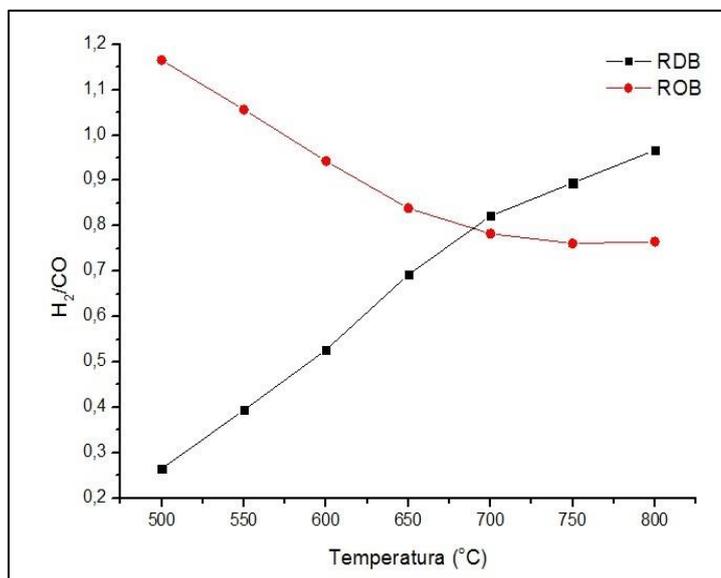
Como comentado no início desta Seção, o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/e}$  seria comentado separadamente. As Figuras 40 e 41 mostram um comparativo entre conversões durante a RDB e a ROB e a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

**Figura 40:** Comparativo das conversões entre RDB e ROB para o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%/e}$



Fonte: Arquivo pessoal.

**Figura 41:** Comparativo da razão  $H_2/CO$  entre RDB e ROB para o catalisador derivado do óxido  $(NiMg)AlO_{25\%/e}$



Fonte: Arquivo pessoal.

Fazendo um comparativo entre a RDB e a ROB, para  $(NiMg)AlO_{25\%/e}$ , nota-se, da Figura 40, que a conversão de  $CH_4$  na primeira foi menor que na segunda, ao longo de toda a varredura, comportamento similar para todos os outros catalisadores. Entretanto, aqui observou-se que a altas temperaturas ( $> 700^\circ C$ ) a razão  $H_2/CO$  durante a ROB foi inferior a RDB, como visto na Figura 41. Isto é um indício de que a temperaturas mais altas, durante a ROB, para este catalisador, parte do  $CH_4$  pode ter sido totalmente oxidado a  $CO_2$  e vapor d'água.

Já um aumento da conversão de  $CO_2$  durante a ROB em relação à conversão deste gás durante a RDB, em temperaturas inferiores a  $700^\circ C$ , poderia estar relacionada a uma maior tendência de ocorrer a reação de Bourdoard durante a RDB, em que o CO se decompõe, produzindo  $CO_2$ . Esta menor conversão de  $CO_2$  durante a RDB comparada a ROB só foi observada para este catalisador, uma vez que para os demais, como já comentado, o comportamento foi o inverso. Como já dito, este comportamento distinto sugeriu então que o catalisador derivado do óxido  $(NiMg)AlO_{25\%/e}$  estaria mais sujeito à reação de Boudoard que os demais durante a RDB. Seria esperado então um aumento da proporção  $H_2/CO$  nestas condições, uma vez que o CO foi consumido, entretanto, essa razão a temperatura  $< 700^\circ C$  foi inferior comparada a ROB, primeiramente porque nesta ocorreu a reação de oxidação parcial do  $CH_4$ , produzindo  $H_2$ , além de que, o carbono gerado durante a RDB certamente tornou a

fase ativa indisponível para que ocorra adsorção do gás CH<sub>4</sub>, possivelmente em virtude da deposição de coque durante esta reação.

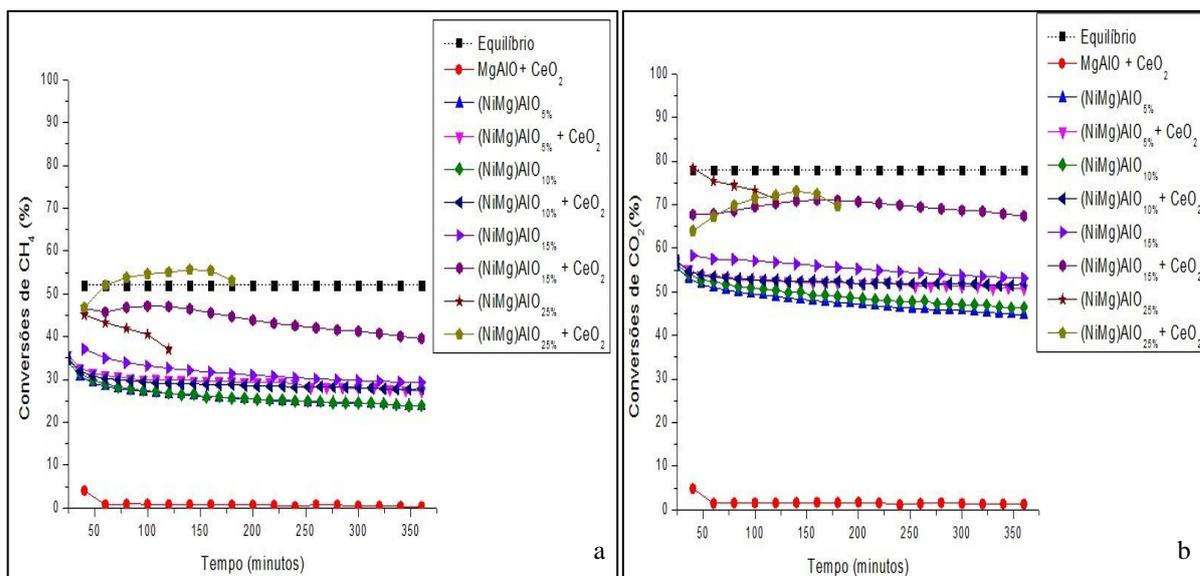
### *5.8.3 Ensaios a temperatura constante - 650°C*

#### *5.8.3.1 RDB*

As conversões para a RDB referentes aos ensaios com duração de 6 horas a 650°C são mostradas nas Figuras 42 (a) e (b). Através delas, observou-se que a inserção do elemento Ce permitiu o aumento das conversões dos gases reagentes. Daza, C.E., Moreno e Molina (2011) também verificaram aumento da conversão na presença de Ce durante as reações de reforma a seco do metano, as quais segundo esses autores, deve-se ao aumento das propriedades básicas, como mostrado na Seção 5.6. Além disso, segundo Silva e colaboradores (2014), a adição de promotor permite a transferência de elétrons dos orbitais d do níquel ao suporte, os quais já haviam sido previamente preenchidos por elétrons provenientes do promotor, tornando o Ni<sup>0</sup> mais ativo.

Pode-se dizer, ainda, que quando os conteúdos de níquel nominais foram os mais altos (15% e 25%), o aumento das conversões na presença de Ce se tornou mais acentuado. Isso pode estar relacionado ao fato de que estes catalisadores foram os que apresentaram aumento mais pronunciado da basicidade total (Seção 5.6), em especial no que tange aos sítios de natureza forte, após o processo de redução, em relação às suas respectivas variações sem Ce, comparado aos demais conteúdos de níquel (5% e 10%).

**Figuras 42:** Conversões de CH<sub>4</sub> (a) e de CO<sub>2</sub> (b) referentes aos ensaios de estabilidade para RDB, a 650°C



Fonte: Arquivo pessoal.

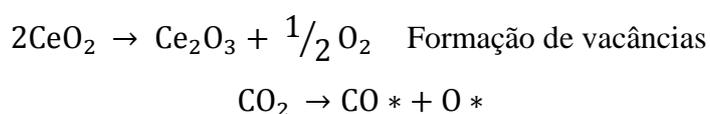
Entretanto, quando se trabalhou com o maior conteúdo de níquel nominal (25%), percebeu-se que a conversão do CO<sub>2</sub> na ausência de Ce foi maior em relação à variação promovida durante duas horas de reação, porém, houve uma desativação mais pronunciada, comparada à sua variação contendo Ce. Com esta maior quantidade de fase ativa, os ensaios catalíticos precisaram ser interrompidos antes de concluir 6 horas, em virtude do rápido aumento do diferencial de pressão, ocorridas 2 e 3 horas de reação, para os catalisadores sem e com Ce, respectivamente. A elevada quantidade de fase ativa provavelmente deva ter causado sinterização do Ni<sup>0</sup>, ocasionando um intenso processo de coqueificação.

Ainda na ausência do Ce, os catalisadores derivados dos óxidos cujos conteúdos nominais de níquel eram 5% e 10% mostraram conversões similares, com a conversão de CO<sub>2</sub> para este último superando levemente a do primeiro. Esta similaridade poderia estar associada ao fato de que este último se mostrou bastante sensível à perda de superfície metálica, devido possivelmente à sinterização da fase ativa, aliado às quantidades similares de Ni<sup>+2</sup> reduzidas em ambos os óxidos precursores, como mostrado na Seção 5.7. Além disso, como visto na Seção 5.6, referente à dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada, a quantidade de sítios básicos totais foi razoavelmente similar para ambos (221 e 180 μmol.g<sup>-1</sup>, nesta ordem).

Da mesma forma que para os catalisadores sem Ce, as conversões dos reagentes para os conteúdos equivalentes a 5% e 10% também foram similares na presença deste elemento. Retornando novamente à Seção 5.6, observou-se que o comportamento da distribuição da força básica dos mesmos foi razoavelmente similar para ambos, em especial os sítios de

natureza média e forte, muito embora a basicidade total do primeiro tenha sido maior que a do segundo (291 e 200  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ , respectivamente).

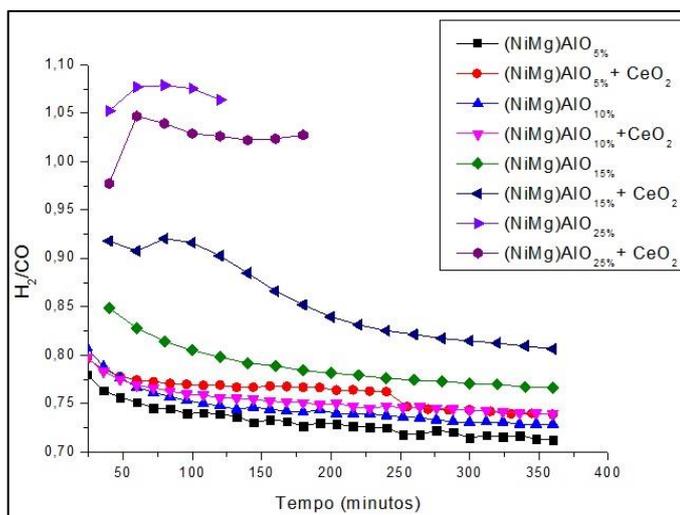
Já o suporte catalítico  $\text{MgAlO} + \text{CeO}_2$  apresentou atividade, ainda que baixa (0,7%  $\text{CH}_4$  e 1,5%  $\text{CO}_2$ ), relacionado à atividade da céria ( $\text{CeO}_2$ ) após o processo de redução. A conversão de  $\text{CO}_2$  na presença desta amostra pode estar relacionada ao efeito combinado do Ce com o Mg: o  $\text{CO}_2$  primeiramente é adsorvido nos sítios básicos, sendo então dissociado sobre o  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , através das vacância de oxigênio, formando CO e novamente  $\text{CeO}_2$  (DAZA, C.E.; MORENO; MOLINA, 2011):



Além disso, percebeu-se que as conversões dos reagentes dos catalisadores não promovidos tenderam a se afastar mais das conversões de equilíbrio termodinâmico, comparadas às conversões dos reagentes na presença destes mesmos catalisadores durante os ensaios a patamares de temperatura (Seção 5.8.1) no ponto referente a  $650^\circ\text{C}$ , sendo que esta últimas se apresentaram mais altas. Isto ocorreu graças ao aumento do fluxo dos reagentes durante os ensaios de estabilidade. Segundo Serrano-Lotina e Daza, L. (2013), quando se trabalha com fluxos maiores de reagentes, para uma mesma massa de catalisador, reduz-se o tempo de contato entre os reagentes e o catalisador, obtendo-se conversões mais baixas. Por outro lado, quando o fluxo é menor, as conversões aumentam, graças ao maior tempo de contato com os reagentes. Neste último caso, pode-se inclusive perceber os efeitos de reações secundárias ocorrendo, como a reação de decomposição do gás  $\text{CH}_4$ , de acordo com o que já comentado na Seção 5.8.1, a temperatura  $> 700^\circ\text{C}$ .

As proporções  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtidas na presença de Ce também foram maiores, como visto na Figura 43. Ainda de acordo com Daza, C.E., Moreno e Molina (2011), isso seria indício de que os catalisadores sem Ce estariam mais sujeitos à reação reversa de *shift*. Este aumento só não foi observado para o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%} + \text{CeO}_2$ , cuja razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  foi inferior comparada à obtida com a variação sem Ce, sendo indício de que este último estaria mais sujeito à formação de coque (fato que será comentado mais adiante), proveniente da reação de decomposição do  $\text{CH}_4$ , produzindo  $\text{H}_2$ , o que explicaria a clara desativação do catalisador em 2 horas de reação.

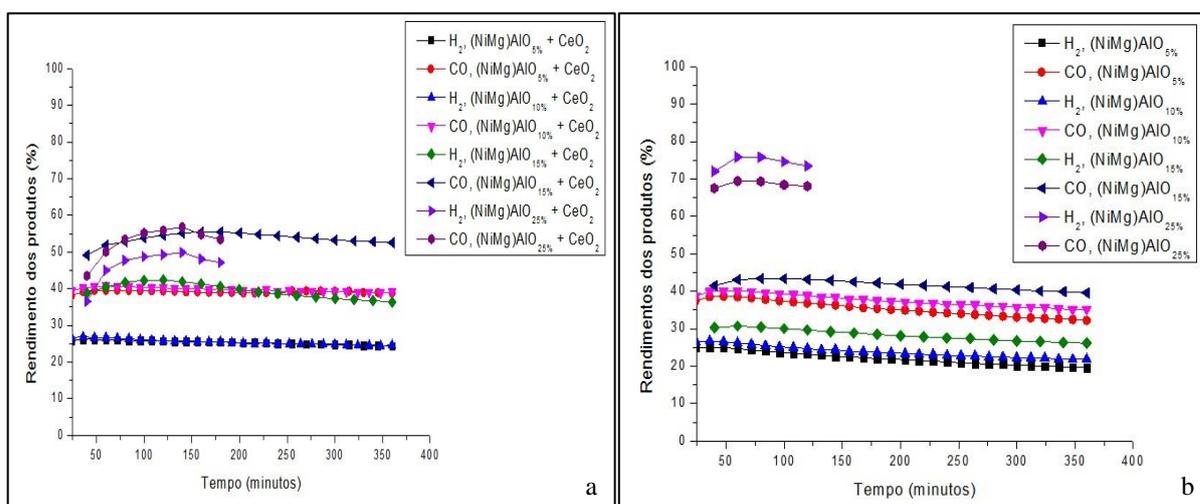
**Figura 43:** Razões  $H_2/CO$ , referentes aos ensaios de estabilidade, a  $650^\circ C$



Fonte: Arquivo pessoal.

Estes fatos comentados anteriormente justificam também o comportamento dos rendimentos de  $H_2$  e  $CO$ , apresentados na Figura 44 (a) e (b).

**Figuras 44:** Rendimentos dos produtos durante a RDB na ausência (a) e presença do elemento Ce (b)



Fonte: Arquivo pessoal.

Novamente, pode-se dizer das Figuras 44, que os rendimentos de  $CO$ , e especialmente o de  $H_2$  na presença do catalisador derivado do óxido  $(NiMg)AlO_{25\%}$  foram maiores comparados à variação contendo  $CeO_2$ , fato que novamente evidenciou o intenso processo de coqueificação, realçado ainda mais pelo maior rendimento de  $H_2$  comparado ao de  $CO$ .

### 5.8.3.1.1 Caracterização dos catalisadores gastos após RDB

Nesta Seção serão discutidos os resultados obtidos de aplicação de técnicas de difração de raios  $-X$  e avaliação da quantidade de carbono depositado nos catalisadores usados na RDB. Serão mostradas também as difrações de raios- $X$  dos catalisadores virgens, com intuito de verificar a formação da fase ativa e averiguar a ocorrência de sinterização.

A Tabela 13 mostra a quantidade de carbono formado durante a reação, determinado através de Análise Termogravimétrica dos catalisadores usados. Através dela, percebe-se que à medida que se aumentou o teor de fase ativa no catalisador, tanto sem e com Ce, maior foi a formação de carbono.

**Tabela 13:** Deposição de carbono durante a RDB

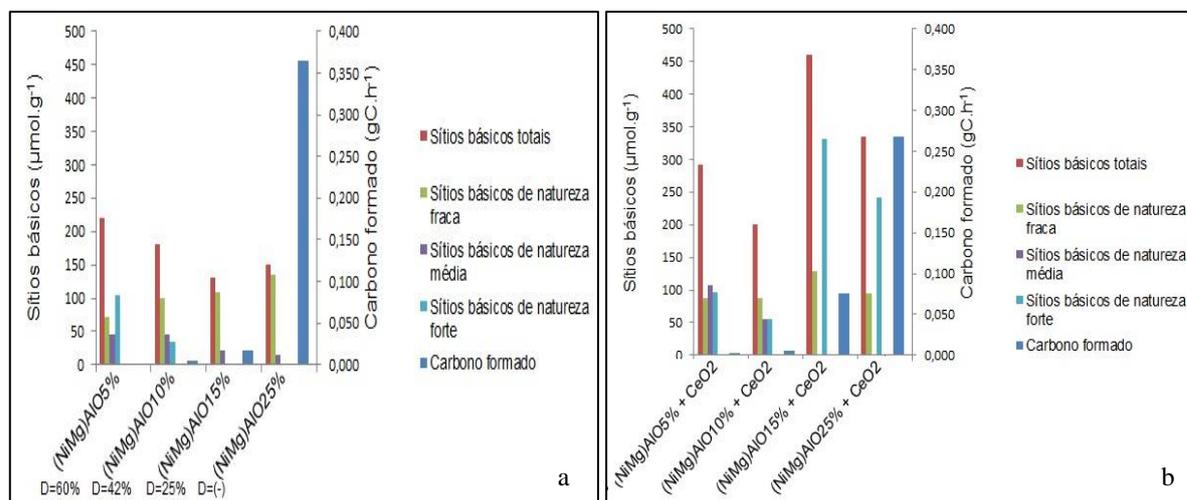
Catalisador	Carbono Depositado ( $\text{gC.h}^{-1}$ )
(NiMg)AlO <sub>5%</sub>	0,001
(NiMg)AlO <sub>5%</sub> + CeO <sub>2</sub>	0,002
(NiMg)AlO <sub>10%</sub>	0,005
(NiMg)AlO <sub>10%</sub> + CeO <sub>2</sub>	0,005
(NiMg)AlO <sub>15%</sub>	0,017
(NiMg)AlO <sub>15%</sub> + CeO <sub>2</sub>	0,075
(NiMg)AlO <sub>25%</sub>	0,365
(NiMg)AlO <sub>25%</sub> + CeO <sub>2</sub>	0,268

Fonte: Arquivo pessoal.

Como mostrado na seção referente à dessorção de CO<sub>2</sub>, observou-se que em geral, na ausência do Ce, ocorreu queda na quantidade de sítios básicos totais ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ), associada à redução da quantidade de sítios de natureza forte (e também da contribuição percentual, a qual foi nula para os teores correspondentes a 15 e 25% de níquel nominal mássico), além do aumento da quantidade dos sítios de natureza fraca (da mesma forma, de sua contribuição percentual), ao aumentar o teor de níquel. Estes fatos poderiam estar relacionados à maior formação de carbono associada a um maior teor de fase ativa, como observado por Daza, C.E. e colaboradores (2011), os quais notaram que ao aumentar o teor de níquel reduzia-se a basicidade total. Entretanto, estes autores, associaram o teor de carbono com a basicidade dos catalisadores na forma óxida. Além disso, como mostrado na Seção 5.7, houve redução da

dispersão com o aumento do teor de níquel, sugerindo aumento do tamanho das partículas, tornando-as mais sujeitas à coqueificação. Estas relações estão apresentadas na Figura 45 (a).

**Figuras 45:** Associação da quantidade de carbono formado às propriedades básicas dos catalisadores não promovidos (a) e promovidos com o elemento Ce (b)



\*D= dispersão metálica. (-) A análise de dispersão não foi realizada para esta amostra.

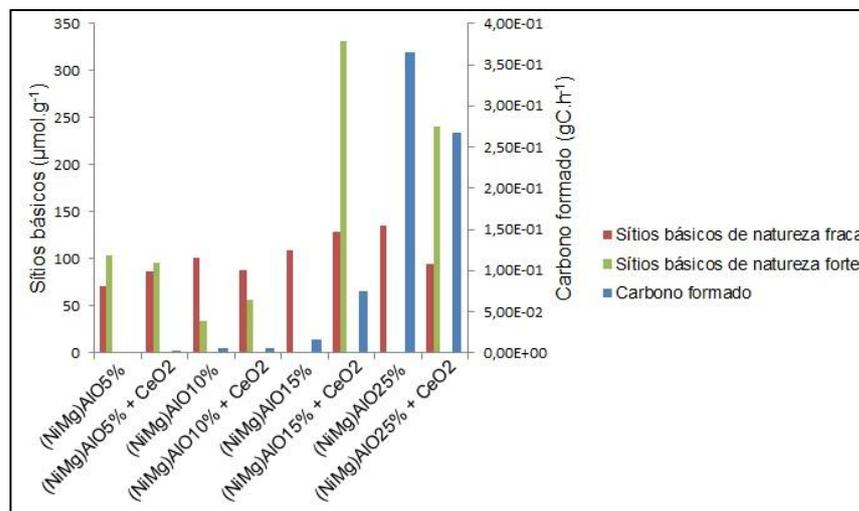
Fonte: Arquivo pessoal.

Por outro lado, na presença do Ce a queda da quantidade de sítios básicos totais, associada à redução da quantidade de sítios de natureza forte com o aumento do teor de níquel, explicaria o aumento da formação de carbono até o conteúdo nominal equivalente a 10% de níquel, como mostrado na Figura 45 (b). Como visto na Seção 5.6 e novamente ilustrado pela Figura 45 (b), o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>15%</sub> + CeO<sub>2</sub> foi o que apresentou a maior quantidade total de sítios básicos, bem como daqueles de caráter forte, porém uma das maiores quantidades de carbono formado, sendo inferior apenas ao catalisador com o maior conteúdo de níquel, ou seja, o de 25%. Entretanto, este comportamento pode não ter sido o suficiente para reduzir a quantidade de carbono formado decorrente da maior tendência à sinterização das partículas metálicas. Como será comentado mais ao final desta Seção, o tamanho do cristalito da fase ativa Ni<sup>0</sup> após a redução do óxido (NiMg)AlO<sub>15%</sub> + CeO<sub>2</sub>, por exemplo, foi 17,8 nm, e isto pode tê-la deixado mais exposta ao processo de coqueificação. Além disso, a quantidade de sítios fracos nos catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>15%</sub> + CeO<sub>2</sub> e (NiMg)AlO<sub>25%</sub> + CeO<sub>2</sub> foram maiores comparadas às dos derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>5%</sub> + CeO<sub>2</sub> e (NiMg)AlO<sub>10%</sub> + CeO<sub>2</sub>, o que também pode justificar os maiores teores de carbono nos dois primeiros.

Entretanto, como visto da Tabela 13, para os catalisadores derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$ , ocorreu maior formação de coque sobre o catalisador com a inserção de Ce, o que não era esperado. Daza, C.E., Moreno e Molina (2011), por exemplo, encontraram maior quantidade de carbono formado na presença de catalisador contendo Ce em relação à respectiva variação não promovida com este elemento ao trabalhar com a razão molar  $\text{Al/Ce} = 1,7$  e cujo teor mássico de níquel seria próximo a 28%, embora fosse observado aumento das conversões dos reagentes e também aumento da basicidade total em relação ao catalisador sem Ce. Segundo esses autores, a maior deposição de carbono observada na presença do catalisador promovido estaria associada à baixa área superficial, em virtude do elevado teor de Ce (proporção  $\text{Al/Ce}$ ) baixo, além do tamanho da fase ativa do catalisador promovido ter sido muito maior que a do não promovido. A primeira justificativa por eles apresentada não se encaixa no presente trabalho, uma vez que aqui a proporção  $\text{Al/Ce}$  é igual a 16, como visto na análise de Fluorescência de Raios-X (Seção 5.2), além de que as áreas superficiais específicas dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$  sofreram aumento ao inserir Ce. Por outro lado, após a redução, o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%} + \text{CeO}_2$  mostrou um tamanho maior de cristalito correspondente ao  $\text{Ni}^0$ , comparado à sua respectiva variação sem Ce, como também será comentado nos próximos parágrafos.

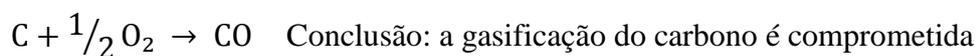
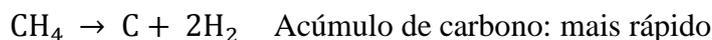
Entretanto, além das particularidades a serem discutidas adiante para cada conteúdo de níquel com a inserção de Ce, uma tendência geral foi observada: os catalisadores que apresentaram maior formação de carbono com a inserção deste elemento foram os que mostraram aumento da quantidade de sítios de natureza fraca na presença do mesmo, ainda que este aumento não tenha sido muito pronunciado, o que ocorreu para os conteúdos correspondentes a 5% e 15% de níquel. Já os que tiveram a quantidade de sítios fracos reduzida ao inserir o Ce, 10% e 25%, mostraram igual e menor formação de carbono, nesta ordem. Estes resultados levaram a considerar que o aumento da formação de carbono na presença do Ce poderia estar relacionado ao aumento da quantidade de sítios fracos, como ilustrado na Figura 46, levando em consideração os comportamentos destes catalisadores para cada teor de níquel ao inserir Ce, embora não tenham sido encontrados na literatura relatos associando o aumento da quantidade de sítios de caráter fraco ao aumento da quantidade de carbono formado com a inserção de promotores.

**Figura 46:** Efeito das características básicas dos catalisadores com a inserção de Ce sobre a formação de carbono ( $\text{gC.h}^{-1}$ )



Fonte: Arquivo pessoal.

Levando em conta o que foi comentado no parágrafo anterior, as maiores quantidades de carbono relatadas ao inserir Ce nos catalisadores derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$  em relação às suas respectivas variações não promovidas poderiam estar relacionadas à alguma deficiência da  $\text{CeO}_2$ , associada a estes sítios de natureza fraca, em ser reduzida pelas espécies  $\text{CH}_x$  provenientes da desidrogenação do  $\text{CH}_4$ , removendo o carbono acumulado, na forma de  $\text{CO}$ . Esta deficiência poderia fazer com que o acúmulo de carbono fosse muito mais rápido que a redução da  $\text{CeO}_2$  na presença destes catalisadores (DAZA, C.E. et al., 2010; SOUSA et al., 2012):



Segundo Conesa (1995) apud Sousa e colaboradores (2012) e Mullins (2015), o comprometimento da redução da  $\text{CeO}_2$  estaria associado à formação de vacâncias “defeituosas” provenientes da superfície (110) da céria, pouco menos estável que a superfície (111), as quais dificultariam o transporte de oxigênio. O aumento da quantidade de sítios de natureza fraca com a inserção de Ce nos catalisadores derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$  poderia estar relacionado a este fato.

Porém, ainda assim, a presença do Ce permitiu verificar o aumento dos rendimentos de CO em relação aos catalisadores não promovidos para teores de níquel equivalentes a 5% e 15% (Figuras 44 (a) e (b)), sugerindo que, aparentemente, este parâmetro não serviria de indício para assegurar que tenha havido menor formação/deposição de coque. Neste caso, o aumento do rendimento do CO na presença do Ce nestes catalisadores poderia ser associado à própria redução da  $\text{CeO}_2$ , que facilita a adsorção e dissociação do  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}^*$  e a  $\text{O}^*$ , ainda que este processo de redução tenha ocorrido de forma mais lenta que a eliminação do carbono formado, como comentado no parágrafo anterior.

Para o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$ , o aumento da quantidade de carbono formado na presença do Ce em relação ao catalisador não promovido poderia estar relacionado, como comentado na Seção 5.6, ao possível fato de que não teriam sido formadas quantidades suficientes de espécies parcialmente reduzidas provenientes da  $\text{CeO}_2$  no catalisador promovido de modo a aumentar a quantidade dos sítios de natureza forte e reduzir a de sítios de natureza fraca em relação à sua respectiva variação sem Ce, conforme ilustrado na Figura 46, refletindo a deficiência da redução da céria, comentada em parágrafos anteriores.

Já para o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$  promovido, embora tenha sido possível observar aumento da quantidade de sítios fortes na presença do Ce em relação à sua respectiva variação não promovida (Figura 46), houve menor formação de carbono na presença desta última. Como já foi escrito em parágrafos anteriores, o tamanho da fase ativa  $\text{Ni}^0$  após a redução do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%} + \text{CeO}_2$  foi 17,8 nm, ao passo que o sinal da fase metálica não foi nem ao menos perceptível no difratograma após a redução do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$  não promovido, sugerindo que para este último, as partículas  $\text{Ni}^0$  estariam mais dispersas. Uma menor dispersão no catalisador promovido poderia ter propiciado o aumento da quantidade de sítios fracos em relação ao não promovido, possivelmente associados à deficiência da céria em transportar oxigênio visando eliminar o carbono acumulado, de acordo com o comentado em parágrafos anteriores.

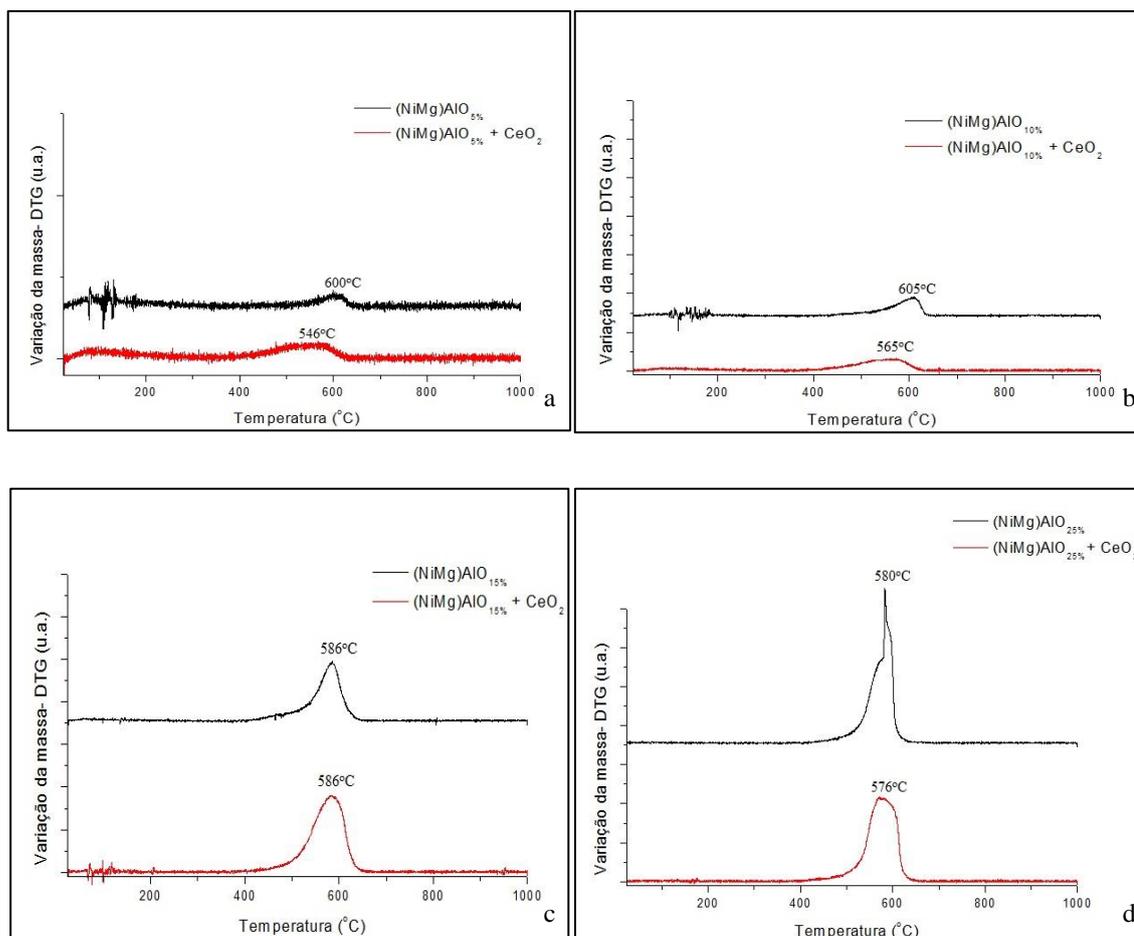
Por outro lado, a quantidade de sítios básicos totais para o conteúdo de 10% foi basicamente similar tanto para o catalisador sem e com promoção pelo Ce, como observado do comparativo entre as Figuras 45 (a) e (b), ainda que na presença do catalisador promovido possa ter havido menor dispersão, em virtude da presença de espécies  $\text{Ni}^0$  provenientes do NiO segregado, como já comentado anteriormente na Seção 5.6. Porém, o suposto fato de haver maior presença de espécies parcialmente reduzidas da céria comparado ao catalisador promovido equivalente 5% de níquel, como também já comentado na Seção 5.6, pode ter sido

o suficiente para garantir a queda da quantidade de sítios fracos e aumento de sítios fortes em relação à variação não promovida do referido catalisador, podendo implicar em similar formação de carbono.

Já para o conteúdo nominal correspondente a 25% de níquel, pode-se dizer que o aumento de 2 vezes na basicidade total em relação à sua variação sem Ce (novamente, comparativo entre as Figuras 45 (a) e (b)) já tenha sido o suficiente para propiciar a redução da quantidade de carbono formado durante o ensaio catalítico. Entretanto, ainda devido ao alto conteúdo de fase ativa, não foi possível garantir que este aumento de basicidade fosse condição suficiente para garantir a estabilidade catalítica, uma vez que foi observada acentuada desativação com o tempo. O fato do tamanho do cristalito da  $\text{CeO}_2$  para este conteúdo de níquel (1,2 nm) ter sido inferior ao tamanho desta para o catalisador cujo precursor era o óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%} + \text{CeO}_2$  (2,9 nm) poderia ser indício de formação de espécies parcialmente reduzidas da  $\text{CeO}_2$  mais dispersas no primeiro do que no segundo, o que pode ter garantido a redução da quantidade de sítios de natureza fraca em relação ao catalisador não promovido, diferentemente do que ocorreu para o segundo, como comentado anteriormente.

As Figuras 47 (a) e (b) mostram as curvas de DTG referentes a estes catalisadores usados na RDB. Nelas, os picos de remoção de carbono para os conteúdos mais baixos de níquel, 5 e 10% nominais revelaram que embora tenham sido formadas maiores ou similares quantidades de carbono, respectivamente, na presença do Ce, os depósitos carbonáceos formados na presença dos catalisadores promovidos foram menos estáveis, ou seja, poderiam ser removidos mais facilmente em atmosfera oxidante, comparados aos formados na ausência de Ce, embora ainda sejam classificados como carbono filamentosos, de acordo com Serrano-Lotina e colaboradores (2011). Este fato foi perceptível somente nesses dois pares de catalisadores, provavelmente por possuírem os menores conteúdos de níquel.

**Figuras 47 (a)-(d): DTG's após ensaios de estabilidade RDB**

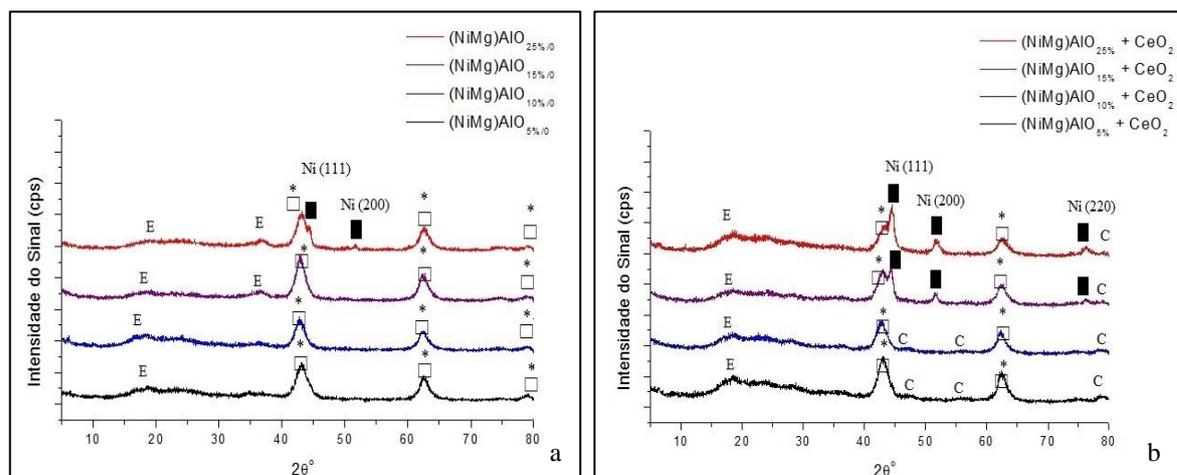


\*Obs: Figura 47 (a) em escala ampliada para melhor visualização.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 48 (a) e (b) mostram os difratogramas dos catalisadores virgens, ou seja, dos óxidos após a redução sob fluxo de 10 mL/minuto de H<sub>2</sub> e 35 mL/minuto de N<sub>2</sub> a 750°C, por 1 hora, os quais revelaram a formação da fase Ni<sup>0</sup> como consequência do processo de redução, ao passo que a estrutura periclásio sofreu colapso em razão da formação e liberação dessas partículas metálicas da solução sólida (TAKEHIRA et al., 2004). No caso dos catalisadores sem Ce, só foi possível observar a fase metálica do níquel para o conteúdo nominal correspondente a 25%, ao passo que na presença de Ce, a partir de 15%.

**Figuras 48:** Difratogramas dos catalisadores virgens sem promoção (a) e promovidos com Ce (b)



(□) MgO (JCPDS-75-1525); (■) Ni<sup>0</sup> (JCPDS-87-0712); (\*) NiO (JCPDS-78-0643); (C) CeO<sub>2</sub> (JCPDS-34-0394); (E) Espinélio (NiMg)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS-78-0552/03-0897).

Fonte: Arquivo pessoal.

Deve ficar claro que a análise DRX para os catalisadores virgens foi realizada logo após a redução dos óxidos, tomando-se o máximo de cuidado a fim de se evitar a oxidação das amostras.

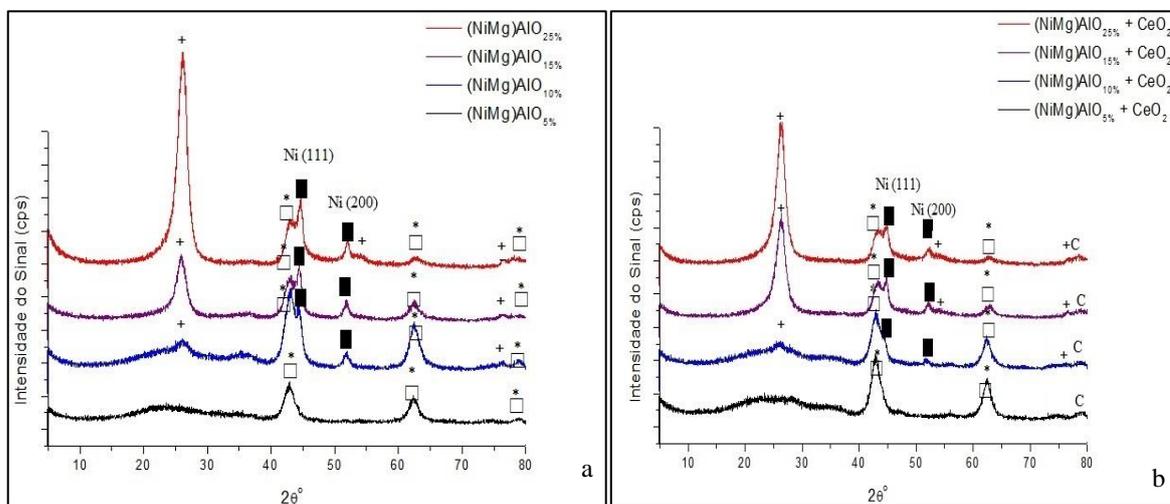
Segundo Daza, C.E. e colaboradores (2009), o problema da oxidação das amostras a serem analisadas pela técnica DRX convencional, após a redução, é um processo inevitável, em especial no caso das amostras contendo Ce.

Ainda sobre as amostras contendo Ce, observaram-se que após a redução, os sinais referentes à céria tornaram-se fracos, em especial o sinal característico próximo aos 30°, nem ao menos perceptível, sugerindo a formação de espécies parcialmente reduzidas bastante dispersas. Entretanto, os sinais próximos a 47, 55 e 79° permaneceram, ainda com baixa intensidade, sugerindo a presença de CeO<sub>2</sub>. Entretanto, nos catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>15%</sub> + CeO<sub>2</sub> e (NiMg)AlO<sub>15%</sub> + CeO<sub>2</sub>, os sinais próximos aos ângulos 47 e 55° desapareceram, restando apenas o de 79°, podendo suger a princípio maior proporção de espécies reduzidas até 750°C.

A fase espinélio também passou a ser observada próximo aos 20° e 35°, pelo fato das amostras terem sido submetidas a altas temperaturas. Não se pode garantir que todo o níquel tenha sido reduzido, pelo fato de haver sinais característicos da fase NiO superposta ao sinal do MgO. Além disso, essas amostras também foram reduzidas a uma temperatura inferior (750°C) às correspondentes aos picos de redução para cada óxido determinado pelo TPR.

Já as Figuras 49 (a) e (b) mostram os difratogramas dos catalisadores usados na RDB.

**Figuras 49:** Difratogramas dos catalisadores sem promoção (a) e promovidos com Ce (b) usados na RDB



(□) MgO (JCPDS-75-1525); (+) Carbono (JCPDS-41-1487); (■) Ni<sup>0</sup> (JCPDS-87-0712); (\*) NiO (JCPDS-78-0643); (C) CeO<sub>2</sub> (JCPDS-34-0394).

Fonte: Arquivo pessoal.

Como visto das figuras anteriores, tanto para os catalisadores não promovidos e promovidos com o elemento Ce, oriundos do óxido (NiMg)AlO<sub>5%</sub>, não foi possível observar a fase metálica, em virtude do baixo conteúdo de níquel, aliado também ao risco de oxidação da amostra, como visto nas Figura 49 (a) e (b). Percebeu-se também aumento da intensidade da fase carbonácea, próxima a 26°, com o aumento do teor de fase ativa, em concordância com a análise termogravimétrica, já comentada, sugerindo a formação de depósitos de carbonos cujas estruturas são bastante cristalinas. Tsyganok e colaboradores (2003) também identificaram a fase próxima a 26° como carbono.

Calcularam-se também o tamanho do cristalito da fase metálica Ni<sup>0</sup> dos catalisadores virgens e usados, a partir do plano (200) do Ni<sup>0</sup>, como visto na Tabela 14.

**Tabela 14:** Tamanho de cristalito do Ni<sup>0</sup>

Estrutura	Reduzido (nm)	Após RDB (nm)
(NiMg)AlO <sub>5%</sub>	-	-
(NiMg)AlO <sub>5%</sub> + CeO <sub>2</sub>	-	-
(NiMg)AlO <sub>10%</sub>	-	17,8
(NiMg)AlO <sub>10%</sub> + CeO <sub>2</sub>	-	*
(NiMg)AlO <sub>15%</sub>	-	30,9
(NiMg)AlO <sub>15%</sub> + CeO <sub>2</sub>	17,8	22,6
(NiMg)AlO <sub>25%</sub>	*	14,8
(NiMg)AlO <sub>25%</sub> + CeO <sub>2</sub>	11,0	17,9

\*O sinal aparece no difratograma, porém a qualidade é baixa.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para o conteúdo de 15%, também não foi observada a fase metálica na ausência do Ce (Figuras 48 (a) e (b)), contrário ao que aconteceu na presença do mesmo. Isto poderia sugerir que, no primeiro caso, a fase ativa estivesse mais bem dispersa na superfície do catalisador e que um tamanho maior de cristalito na presença do Ce, como visto na Tabela 14, tivesse causado maior formação de coque, muito embora o tamanho do cristalito após a reação tenha sido menor, comparado ao catalisador não promovido, fato já comentado anteriormente e mostrado na Tabela 14.

Ainda com respeito aos catalisadores virgens, notou-se da Tabela 14 uma redução do tamanho do cristalito ao aumentar carga nominal de níquel de 15% para 25% na presença do Ce. Esperava-se que ao aumentar a quantidade de fase ativa, maior seria o tamanho do cristalito. Neste caso, o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>25%</sub> + CeO<sub>2</sub> pode ter sofrido os danos da oxidação da fase ativa durante o próprio procedimento de análise, levando à queda do tamanho de cristalito calculado. Além disso, para este mesmo conteúdo de níquel, na ausência do Ce, observou-se sinal de baixa qualidade no difratograma, por maior que fosse a quantidade de fase ativa. Isso também poderia sugerir que essa amostra também estivesse sujeita à oxidação.

Tanto para os catalisadores sem e com Ce, pode-se dizer que houve um aumento do tamanho do cristalito após a reação com o aumento da quantidade de fase ativa, exceto quando este conteúdo correspondeu a 25%. Entretanto, deve-se lembrar que os ensaios para estes catalisadores tiveram durabilidade de apenas 2 e 3 horas, na ausência e presença de Ce, respectivamente. Além disso, os *whiskers* em crescimento poderiam causar a destruição da

fase ativa, fato que poderia comprometer a qualidade do sinal e o cálculo preciso do tamanho da mesma.

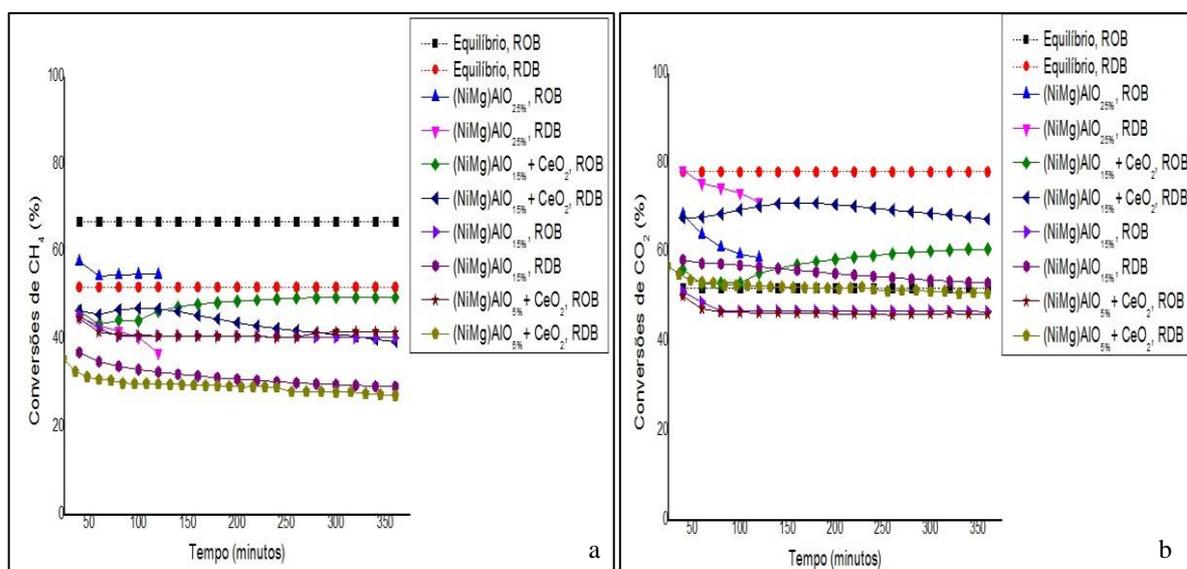
### 5.8.3.2 ROB

Buscando reduzir a deposição de carbono, foram realizados ensaios de Reforma Oxidativa do Biogás (ROB) na presença dos catalisadores que mais formaram carbono ao fim da reação, sendo eles os derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>25%</sub>, (NiMg)AlO<sub>15%</sub> e sua variação com Ce. A fim de verificar o comportamento do catalisador contendo o teor mais baixo de níquel, foi utilizado também o catalisador promovido derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>5%</sub> + CeO<sub>2</sub>.

As Figuras 50 (a) e (b) mostram as conversões de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> dos referidos catalisadores durante a ROB, bem como as conversões dos mesmos durante a RDB, visando um comparativo. Através delas, pode-se dizer que a ROB aprimorou as conversões de CH<sub>4</sub> em relação a RDB, diminuindo as conversões de CO<sub>2</sub>, comparadas também à reforma direta para todos os catalisadores, observações já comentadas na Seção 5.8.2, referente aos ensaios com programação de temperatura para a ROB. Entretanto, diferentemente do que foi encontrado durante estes ensaios, a conversão de CH<sub>4</sub> aqui foi inferior à de CO<sub>2</sub>. A maior conversão de CO<sub>2</sub> em relação ao CH<sub>4</sub> durante a ROB, como observado por Asencios (2013) e Lucrédio, Assaf, J.M. e Assaf, E.M. (2014) pode estar associado ao consumo de CO<sub>2</sub> durante a reação reversa de *shift* gás-água.

Da mesma forma que o comentado nos ensaios de estabilidade durante a RDB, aqui foi observada a redução das conversões dos reagentes em relação às conversões durante os ensaios com programação de temperatura no ponto correspondente a 650°C (Seção 5.8.2), graças ao aumento da velocidade específica (GHSV), em especial as conversões de CH<sub>4</sub>, que foram inferiores às conversões de CO<sub>2</sub>, como dito no parágrafo anterior. Dessa forma, poderia ser afirmado que as conversões de CH<sub>4</sub> seriam bastante sensíveis à velocidade específica dos reagentes, uma vez que menores valores deste parâmetro aumentam o tempo de contato com o catalisador. Além disso, velocidades específicas mais altas poderiam desacelerar a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> em detrimento de outras reações, como a de *shift* reverso, levando a conversões de CH<sub>4</sub> inferiores a de CO<sub>2</sub>.

**Figuras 50:** Comparativo entre as conversões de CH<sub>4</sub> (a) e CO<sub>2</sub> (b) durante a ROB e RDB



Fonte: Arquivo pessoal.

Ainda das Figuras 50 (a) e (b), foi observado que o catalisador derivado do óxido (NiMg)AlO<sub>25%</sub>, mesmo durante a ROB, não se manteve estável: a reação precisou ser interrompida logo após as 2 horas de reação, devido ao rápido aumento da pressão ao longo do leito catalítico em virtude da intensa formação de carbono, a qual pode ter sido proveniente da decomposição do CH<sub>4</sub>, cuja conversão está mais próxima à do equilíbrio termodinâmico em comparação aos demais catalisadores. Ou seja, a quantidade de O<sub>2</sub> alimentada não foi suficiente para estabilizar o catalisador, embora tenha havido redução da quantidade de carbono formado em relação a RDB com a adição de O<sub>2</sub>, como mostrado mais adiante na Tabela 15.

Com relação ao aumento das conversões de CH<sub>4</sub> em relação à RDB, observou-se que este aumento tornou-se mais pronunciado quando a quantidade de fase ativa foi menor, verificado pelos catalisadores dos óxidos promovidos (NiMg)AlO<sub>5%</sub> e (NiMg)AlO<sub>15%</sub>. Na ausência de Ce, por sua vez, não se pode eleger entre os derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>15%</sub> e (NiMg)AlO<sub>25%</sub> um que tenha sido possível perceber considerável aumento da conversão de CH<sub>4</sub>, possivelmente porque ambos possuem as maiores quantidades de fase ativa, a qual pode ter sido mais sujeita à desativação por oxidação da fase metálica, em virtude dos conteúdos mais elevados de níquel.

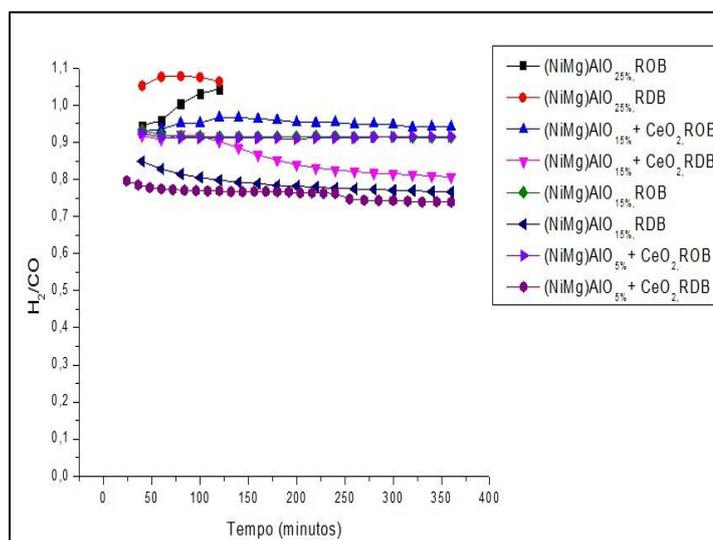
Entretanto, um comparativo entre os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>15%</sub> sem e com promoção mostrou que para este último, o aumento da conversão de CH<sub>4</sub> foi menos pronunciado em relação a RDB, sendo verificadas conversões similares e

até mesmo inferiores ao longo das 2 primeiras horas de reação, comparadas à RDB. Este comportamento anômalo ao longo das duas primeiras horas de reação poderia sugerir um período de estabilização do processo. Contudo, da mesma forma que na RDB, o catalisador promovido mostrou maiores conversões dos reagentes, comparado ao não promovido.

Em relação à dependência das conversões com o teor de fase ativa, no caso dos catalisadores sem Ce, observou-se tendência elevada de desativação do catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%}$ , como já comentado, comparado ao derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$ , possivelmente devido à maior tendência de formação de carbono em virtude da sinterização da fase ativa. Na presença do Ce, diferentemente do que ocorreu aos catalisadores durante os testes de reação com programação de temperatura, observou-se aumento da conversão ao aumentar o teor de níquel de 5% nominal para 15%. Neste caso, os catalisadores promovidos podem ter sido menos sujeitos à perda de fase ativa em presença do Ce, supostamente graças à capacidade de armazenamento de oxigênio das espécies parcialmente reduzidas da céria.

A Figura 51 mostra as proporções  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

**Figura 51:** Razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  durante ensaios de estabilidade para ROB e RDB, a  $650^\circ\text{C}$



Fonte: Arquivo pessoal.

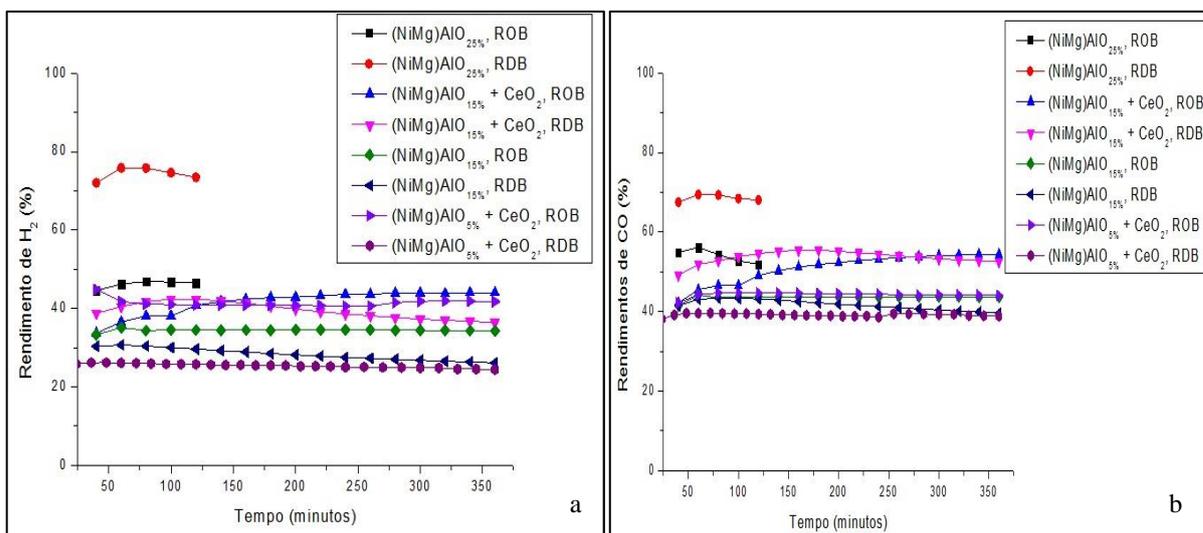
Ainda em relação à Figura 51, observa-se o aumento da proporção  $H_2/CO$  durante a ROB, comparada à RDB, devido à ocorrência da reação de oxidação parcial do  $CH_4$ , como também já comentado na Seção 5.8.2. Porém, para o catalisador derivado do óxido  $(NiMg)AlO_{25\%}$ , essa proporção foi inferior à RDB, revelando que durante esta reação houve ocorrência de intensa decomposição do  $CH_4$ , como também comentado anteriormente no início desta Seção. Contudo, se o ensaio de ROB prosseguisse, essa proporção tenderia superar à da RDB após 2 horas de reação.

Além disso, todos os catalisadores testados durante a ROB, exceto o derivado do óxido  $(NiMg)AlO_{25\%}$ , mostraram razões  $H_2/CO$  inferiores a unidade, mostrando que a seletividade a CO foi mais alta, devido à ocorrência da reação reversa de *shift*.

Com relação aos rendimentos dos produtos, vistos nas Figuras 52 (a) e (b), tem-se, no geral, rendimentos de  $H_2$  superiores durante a ROB, exceto, novamente, para o catalisador derivado do óxido  $(NiMg)AlO_{25\%}$ . Aumento dos rendimentos de CO, por sua vez, foram registrados para os catalisadores  $(NiMg)AlO_{5\%} + CeO_2$  e  $(NiMg)AlO_{15\%}$ , possivelmente devido à oxidação do carbono pelo  $O_2$ :



**Figuras 52:** Comparativo entre os rendimentos de  $H_2$  (a) e CO (b) durante a ROB e RDB



Fonte: Arquivo pessoal.

Entretanto, para os catalisadores  $(NiMg)AlO_{15\%} + CeO_2$  e  $(NiMg)AlO_{25\%}$ , os rendimentos de CO durante a ROB foram inferiores à RDB, podendo sugerir que o  $O_2$  adicionado oxide o C na forma de  $CO_2$ , como parte do mecanismo indireto de oxidação

parcial, fato que pode justificar também as quedas mais pronunciadas de conversão de  $\text{CO}_2$  em relação à RDB, na presença destes catalisadores.

A Tabela 15 retrata o comparativo entre RDB e ROB referente ao carbono formado durante os testes de estabilidade, observando, no geral, que a adição de  $\text{O}_2$  permitiu a gasificação do carbono, reduzindo a formação do mesmo em aproximadamente 50% em relação à RDB. Isso só não foi verdade para o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$  promovido, em que foi observado um aumento de aproximadamente 16% de carbono depositado em relação à RDB. Entretanto, este aumento de 16% pode estar dentro do erro experimental, podendo-se dizer que as deposições de carbono tanto após a RDB e a ROB foram similares. De qualquer forma, da mesma forma que na RDB, percebeu-se a tendência de aumento da quantidade de carbono formado na presença do Ce para este catalisador, mostrando que os mesmos fatores que influenciaram esse comportamento na RDB, discutidos na Seção anterior, atuaram também na ROB.

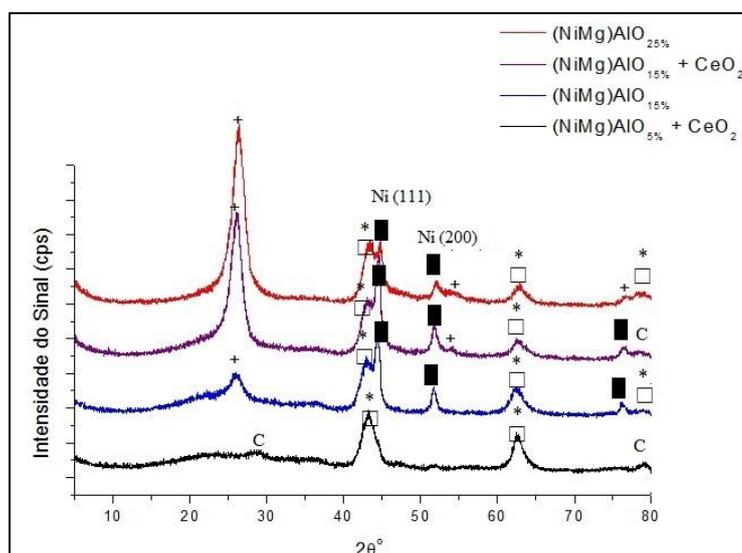
**Tabela 15:** Formação de carbono durante a ROB e a RDB

Catalisador	Carbono depositado RDB ( $\text{gC}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Carbono depositado ROB ( $\text{gC}\cdot\text{h}^{-1}$ )
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%} + \text{CeO}_2$	0,002	0,001
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$	0,017	0,008
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%} + \text{CeO}_2$	0,075	0,087
$(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%}$	0,365	0,112

Fonte: Arquivo pessoal.

Com relação aos picos de remoção do carbono formado durante a ROB, estes foram similares à RDB, como já mostrado nas Figuras 47 (a)-(d). Entretanto, não houve formação de pico de remoção de carbono para o catalisador derivado do óxido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$  promovido utilizado na ROB, provavelmente devido à baixa deposição de carbono obtida ( $0,001 \text{ gC/h}$ ), gerando sinal de baixa qualidade na curva de DTG.

A Figura 53 mostra os difratogramas dos catalisadores gastos após a ROB. Observaram-se as mesmas fases comentadas após a RDB, exceto para os catalisadores derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{Al}_{15\%}$ , promovidos ou não pelo Ce, para os quais foi identificável o plano (220) do  $\text{Ni}^0$ , próximo a  $76^\circ$ , onde após a RDB era identificável o carbono, próximo a  $77^\circ$ .

**Figura 53:** Difratograma dos catalisadores após a ROB

(□) MgO (JCPDS-75-1525); (+) Carbono (JCPDS-41-1487); (■) Ni<sup>0</sup> (JCPDS-87-0712); (\*) NiO (JCPDS-78-0643); (C) CeO<sub>2</sub> (JCPDS-34-0394).

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 16 mostra um comparativo entre os tamanhos de cristalitos calculados após a RDB e após a ROB.

**Tabela 16:** Comparativo entre os tamanhos de cristalitos após RDB e ROB

Estrutura	Após redução (nm)	Após RDB (nm)	Após ROB (nm)
(NiMg)AlO <sub>5%</sub> + CeO <sub>2</sub>	-	-	-
(NiMg)AlO <sub>15%</sub>	-	30,9	14,8
(NiMg)AlO <sub>15%</sub> + CeO <sub>2</sub>	17,8	22,6	17,8
(NiMg)AlO <sub>25%</sub>	*	14,8	14,8

\*O sinal aparece no difratograma, porém a qualidade é baixa.

Fonte: Arquivo pessoal.

Como visto da tabela anterior, foi possível verificar que a fase metálica após a ROB foi menor se comparada à RDB. De acordo com Li, D. e colaboradores (2007), uma parte das partículas metálicas Ni<sup>0</sup>, quando expostas ao O<sub>2</sub>, podem ser oxidadas e reincorporadas à solução sólida. A queda do tamanho do cristalito após a ROB em relação a RDB só não ocorreu para o catalisador derivado de (NiMg)AlO<sub>25%</sub>, sugerindo que em ambas as reações a desativação deste catalisador tenha sido ocasionada pela sinterização da fase ativa em virtude do elevado teor da mesma. Ainda assim, no geral, pode-se dizer que houve sinterização das

partículas após a ROB. Segundo Hou e colaboradores (2007), uma das causas da sinterização durante reforma oxidativa é consequência da formação de *hot spots* no interior do leito catalítico.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De tudo o que foi exposto, as seguintes considerações puderam ser feitas:

- As HT's já estavam bem formadas logo nos 30 primeiros minutos de síntese, possivelmente devido à rápida nucleação no tempo considerado. O envelhecimento aumentou a cristalinidade dos materiais graças à reinserção do cátion  $Al^{+3}$ ;
- Pode-se dizer que a técnica de síntese foi quantitativa ao se trabalhar na ausência de cério, e com conteúdos mais baixos de níquel, como visto pela análise de FRX;
- As HT's não envelhecidas e envelhecidas poderiam apresentar diferença quanto à natureza da mesoporosidade, como visto pelas isotermas B.E.T.: as primeiras seriam tipo garrafas, enquanto que as segundas, os poros seriam provenientes de fendas entre os agregados em forma de placas. A inserção de Ce não mostrou indício de mudança da natureza da mesoporosidade, mostrando que isto seria mais dependente do envelhecimento. Entretanto, a presença de Ce não obstruiu os poros, como visto pelas análises completas dos óxidos  $(NiMg)AlO_{5\%}$  e  $(NiMg)AlO_{5\%} + CeO_2$ ;
- Nos ensaios catalíticos com patamares de temperatura, observou-se intensa decomposição do  $CH_4$ , a temperaturas  $> 700^\circ C$ , para todos os catalisadores. Pode-se concluir a partir destes ensaios (RDB) que a etapa de envelhecimento pode ser eliminada, uma vez que os catalisadores derivados dos óxidos  $(NiMg)AlO_{5\%/0}$  e  $(NiMg)AlO_{15\%/0}$  apresentaram atividade catalítica superior e similar, respectivamente, em relação às suas respectivas variações envelhecidas. A maior área metálica e dispersão obtidas para o catalisador da HT não envelhecida pode justificar o comportamento do catalisador cujo precursor era o  $(NiMg)AlO_{5\%/0}$  em relação à sua variação envelhecida. Já os catalisadores derivados dos óxidos  $(NiMg)AlO_{10\%/0}$  e  $(NiMg)AlO_{25\%/0}$ , por sua vez, se mostraram menos ativos em relação às suas variações envelhecidas, o primeiro devido possivelmente à presença de espécies com interações mais fracas na rede do periclásio, enquanto que para o segundo, o elevado conteúdo de  $Ni^{+2}$  no óxido possa ter gerado mudança de comportamento da estrutura;
- Durante os ensaios catalíticos a patamares de temperatura, agora na ROB, notaram-se que as conversões experimentais de  $CO_2$  foram mais altas que a conversão de equilíbrio termodinâmico, abaixo de  $650^\circ C$ , sugerindo que sob as condições experimentais adotadas, a reforma a seco não deixou de ser beneficiada em detrimento da oxidação;
- Nos ensaios de estabilidade de RDB, feitos a fim de comparação entre os catalisadores promovidos e não promovidos com Ce, foram observados aumento das

conversões dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em comparação aos catalisadores não promovidos, como de fato já era esperado. Entretanto, para os catalisadores cujos óxidos precursores eram o  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{5\%}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$  promovidos mostraram maior deposição de carbono em relação aos catalisadores não promovidos. A caracterização por TPD de  $\text{CO}_2$  pode explicar o comportamento do primeiro, ao passo que para o segundo, um maior tamanho da fase ativa para o catalisador promovido deva ter causado a maior formação de carbono em relação à sua variação sem promoção. Para o conteúdo nominal de 10%, foi observada formação similar de carbono. Entretanto, para os catalisadores cujos conteúdos nominais eram 5% e 10%, o pico de temperatura referente à remoção de carbono foi inferior aos catalisadores não promovidos, mostrando que na presença de Ce, ainda que se tenha formado mais ou similar quantidade de carbono, este se mostrou mais fácil de ser removido. Somente para o catalisador contendo  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{25\%}$  promovido, o de maior conteúdo de Ni, foi possível perceber menor formação de carbono, embora ainda não tenha se mostrado estável.

- Além das particularidades discutidas neste trabalho para cada conteúdo de níquel com a inserção de Ce, uma tendência geral foi observada em relação à formação de carbono, como já ilustrada pela Figura 46.

- Para os catalisadores que foram avaliados durante a ROB, foi possível observar menores formações de carbono nos mesmos. Apenas para o catalisador promovido  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%}$  pode-se dizer a que a quantidade de carbono durante a ROB foi similar à RDB.

## 7 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE

- Realizar estudos de caracterização utilizando a técnica XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X), a fim de verificar/confirmar a interação entre os elementos Ni-Ce;
- Verificar/confirmar a oxidação e eventual reinserção da fase ativa na solução sólida através de XANES durante a ROB;
- Realizar testes de estabilidade de longa duração (24 horas) dos catalisadores mais significativos (melhores e piores), acompanhando a reação através da técnica DRX *in situ*;
- Utilizar a técnica MEV (microscopia eletrônica de varredura) com intuito de confirmar a morfologia do carbono depositado após a reação;
- Através da técnica MET (microscopia eletrônica de transmissão), verificar se há diferença de morfologia entre as HT' s não envelhecidas e envelhecidas, já que pelo menos houve diferença na natureza dos poros formados.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A.J. **Efeito da Adição de CeO<sub>2</sub> no Catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aplicado as Reações de Reforma a Vapor e com Dióxido de Carbono do Metano.** 2007. 125p. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2007.

AGÊNCIA IBEROAMERICANA PARA DIFUSÃO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (DCYT). Disponível em: <http://www.dicyt.com/noticia/tecnologia-nacional-para-extrair-petroleo-e-gas-do-pre-sal>. Acesso em: outubro de 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2014.** Rio de Janeiro: ANP, 2008.

AGUINAGA, A; DE LA CAL, J.C.; ASUA, J.M.; MONTES, M. Effect of the preparation on the activity and selectivity of supported nickel catalysts. **Applied Catalysis.** v. 59, p.1-11. 1989.

AL SEADI, T.; RUTZ, D.; PRASSL, H.; KÖTTNER, M.; FINSTERWALDER, T.; VOLK, S.; JANSSEN, R. **Biogas Handbook.** 1 ed. Denmark: University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, 2008. 127p.

ARAMENDÍA, M.A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J.M.; RUIZ, J.R.; URBANO, F.J. Comparative study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) layered double hydroxides obtained by coprecipitation and the sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry.** v. 168, p. 156-161. 2002.

ARMOR, J.N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General.** v.176, p.159-176. 1999.

ASENCIOS, Y.J.O. **Reações de reforma do biogás sobre catalisadores de NiO-MgO-ZrO<sub>2</sub> e NiO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.** 2013.122p. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2013.

ASENCIOS, Y.J.O.; ELIAS, K.F.M.; ASSAF, E.M. Oxidative-reforming of model biogas over NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the influence of the variation of support synthesis conditions. **Applied Surface Science.** v. 337, p.350-359. 2014.

ASENCIOS, Y.J.O.; RODELLA, C.B., ASSAF, E.M. Oxidative reforming of model biogas over NiO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 132-133, p.1-12. 2013.

BALSAMO, N.; MENDIETA, S.; OLIVA, M.; EIMER, G.; CRIVELLO, M. Synthesis and characterization of metal mixed oxides from layered double hydroxides. **Procedia Materials Science**. v.1, p.506-513. 2012.

BARTHOLOMEW, C.H.; PANNEL, R.B.; BUTLER, J.L. Support and crystallite effects in CO hydrogenation on nickel. **Journal of Catalysis**. v. 65 (2), p. 335-347. 1980.

BEREKITIDOU, O.A.; GOULA, M.A. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts. **Catalysis Today**. v. 195, p. 93-100. 2012.

BERGADÀ, O.; VICENTE, I.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. Microwave effect during aging on the porosity and basic properties of hydrotalcites. **Microporous and mesoporous materials**. v. 101, p.363-373. 2007.

BHARADWAJ, S.S.; SCHMIDT, L.D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. **Fuel Processing Technology**. v. 42, p.109-127. 1995.

BHATTACHARYYA, K.; CHANG, V. W.; SCHUMACHER, D. J. CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas: evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts. **Applied Clay Science**. v. 13, p. 317-328. 1998.

BIODIESELBR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acesso em: agosto de 2013.

BÎRJEGA, R.; PAVEL, O.D.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; ANGELESCU, E. Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 288, p.185-193. 2005.

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

CANTRELL, D.G.; GILLIE, L.J.; LEE, A.F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A**. v.287, p. 183-190. 2005.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite type anionic clay: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**. v.11, p. 173-301. 1991.

CESAR, D.V.; BALDANZA, M.A.S.; HENRIQUES, C.A.; POMPEO, F.; SANTORI, G.; MÚNERA, J.; LOMBARDO, E.; SCHMAL, M.; CORNAGLIA, L.; NICHIO, N. Stability of Ni and Ni-Rh catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for the partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. V. 38, p. 5616-5626. 2013.

CHEN, M.I.; CHENG, C.T.; YEH, C.T. Determination of the surface composition of copper-nickel alloy powders: a comparison between hydrogen chemisorption and the reaction of N<sub>2</sub>O decomposition. **Journal of catalysis**. v. 95, p. 346-352. 1984.

CONESA, J.C. Computer modeling of surfaces and defects on cerium oxide. **Surface Science**. V. 339, p. 337-352. 1995.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**. v.21, n.3, p. 300-311. 1998.

CREPALDI, E.L.; PAVAM, P.C.; VALIM, J.B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 11, n.1, p.64-70. 2000.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1956. 530p.

DAÍ, F.; MENG, M.; ZHA, Y.; LI, Z.; HU, T.; XIE, Y.; ZHANG, J. Performance of Ce substituted hydrotalcite-derived mixed oxide catalysts Co<sub>2,5</sub>Mg<sub>0,5</sub>Al<sub>1-x%</sub>Ce<sub>x%</sub>O used for soot combustion and simultaneous NO<sub>x</sub>-soot removal. **Fuel Processing Technology**. v.104, p.43-49. 2012.

DAZA, C.E.; GALLEGO, J.; MORENO, J.A.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, S.; MOLINA, R. CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. **Catalysis Today**. v. 133-135, p.357-366. 2008.

DAZA, C.E.; GALLEGO, J.; MORENO, J.A.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, S.; MOLINA, R. High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane. **Fuel**. v. 89, p. 592-603. 2010.

DAZA, C.E.; KIENNEMANN, A.; MORENO, S.; MOLINA, R. Dry reforming of methane using ni-ce catalysts supported on a modified mineral clay. **Applied Catalysis A: General**. v.364, p.65-74. 2009.

DAZA, C.E.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, S.; MOLINA, R. Reformado de metano con CO<sub>2</sub> sobre óxidos mixtos Ni-Mg-Al-Ce derivados de hidrotalcitas: Efecto de La relación Mg/Ni. **Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia**. n. 57, p. 66-74. 2011.

DAZA, C.E.; MORENO, S.; MOLINA, R. Ce Incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Catalysis Communications**. v. 12, p.173-179. 2010.

DAZA, C.E.; MORENO, S.; MOLINA, R. Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p.3886-3894. 2011.

DE FIGUEIREDO, N.J.V. **Utilização do Biogás de Aterro Sanitário para Geração de Energia Elétrica e Iluminação a Gás- Estudo de Caso**. 2007. 90p. Trabalho de Conclusão de Graduação (Bacharelado em Engenharia Mecânica)- Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo. 2007.

FERREIRA, A.P. **Catalisadores de Pt Suportados, Obtidos pelo Método Sol-Gel: Efeito do Cério na Atividade e Estabilidade nas Reações de Reforma do Metano**. 2009. 287f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2010.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F; TAVIOT-GUÉHO, C. **Handbook of Clay Science**. Elsevier LTD, 2006. p.1021-1095.

GOH, K.H.; LIM, T.T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water Research**. v.42, p. 1343-1368. 2008.

GONZÁLEZ, A.R.; ASENCIOS, Y.J.O; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. Dry Reforming of Methane on Ni-Mg-Al Nano-Spheroid Oxide Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method from Hydrotalcite-Like Precursors. **Applied Surface Science**. v.280, p.876-887. 2013.

HOU, Z.; GAO, J.; GUO, J.; LIANG, D.; LOU, H.; ZHENG, X. Deactivation of Ni catalysts during methane autothermal reforming with CO<sub>2</sub> in a fluidized-bed reactor. **Journal of Catalysis**. v.250, p.331-341. 2007.

HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E. An optimum NiO content in the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> with NiO/MgO solid solutions catalysts. **Catalysis Letters**. v. 36, p. 145-149. 1996.

JIN, R.; CHEN, Y.; LI, W.; CUI, W.; JI, Y.; YU, C.; JIANG, Y. Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis. A: General**. v. 201, p.71-80. 2000.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). USA. 1994.

JUN, K.W.; ROH, H.S.; KIM, K.S.; RYU, J.S.; LEE, K. W. Catalytic investigation for Fischer-Tropsch Synthesis from bio-mass derived syngas. **Applied Catalysis A: General**. v. 259, p.221-226. 2004.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**. v. 38, p.2221-2295. 1916.

LI, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Self-activation and self-regenerative activity of trace Rh- doped Ni/Mg(Al)O catalysts in steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**. v. 332, p. 98-109. 2007.

LI, Q.; WANG, X.; CHANG, W.; CHEN, H.; ZHANG, Z. Promotional effects of cerium doping and NO<sub>x</sub> on the catalytic soot combustion over MnMgAlO hydrotalcite- based mixed oxides. **Journal of rare earths**. v. 32, n.2, p.176. 2014.

Li, Y.; WANG, Y.; ZHANG, X.; MI, Z. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 33, p. 2507-2514. 2008.

LUCRÉDIO, A.F.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. Reforming of a model biogas on Ni and Rh-Ni: effect of adding La. **Fuel Processing Technology**. v. 102, p. 124-131. 2012.

LUCRÉDIO, A.F.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. Reforming of a model sulfur- free biogas on Ni catalysts supported on Mg(Al)O derived from hydrotalcite precursors: Effect of La and Rh addition. **Biomass and bioenergy**. v.60, p.8-17. 2014.

LUCRÉDIO, A. F.; JERKIEWICKZ, G.; ASSAF, E.M. Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation methane reactions. **Applied Catalysis A: General**. v. 333, p. 90-95. 2007.

MALUF, S.S.; ASSAF, E.M. Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano. **Química Nova**. v. 26, n.2, p.181-187. 2003.

MONTAÑEZ, M.; MOLINA, R.; MORENO, S. Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.39, p.8225-8237. 2014.

MORIYAMA, V. **Em 20 anos, Brasil poderá gerar 280 MW de energia do lixo.** Disponível em: <http://www.institutoamazonia.org.br/em-20-anos-brasil-podera-gerar-280-mw-de-energia-do-lixo/>. Acesso em: setembro de 2013.

MULLINS, D.R. The surface chemistry of cerium oxide. **Surface Science Reports**. v. 70, p. 42-85. 2015.

Notas de Aula da Disciplina Introdução à Tecnologia de Biocombustíveis: Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Carlos, São Paulo. 2013.

OLSBYE, U.; AKPORIAYE, D.; RYTTER, E.; RÖNNEKLEIV, M.; TANGSTAD, E. On the stability of mixed M<sup>+2</sup>/M<sup>+3</sup> oxides. **Applied Catalysis A: General**. v. 24, p. 39-49. 2002.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.** 2014.

PAVEL, O.D.; ZAVAOIANU, R.; BÎRJEGA, R.; ANGELESCU, E. The effect of ageing step elimination presented by Mg<sub>0,75</sub>Al<sub>0,25</sub> hydrotalcites (HT) and their catalytic activity for cyanoethylation reaction. **Catalysis Communications**. v.12, p.845-850. 2011.

PONCELET, G.; CENTENO, M.A.; MOLINA, R. Characterization of reduced  $\alpha$ -alumina supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements. **Applied Catalysis A: General**. v. 288, p.232-242. 2005.

RAFIQ, M.H.; JAKOBSEN, H.A.; SCHMID, R.; HUSTAD, J.E. Experimental studies and modeling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis using biosyngas. **Fuel Processing Technology**. v.92, p.893-907. 2011.

REICHLER, W.T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcites). **Solid States Ionics**. v.22, p. 135-141. 1986.

REICHLER, W.T.; KANG, S.Y.; EVERHARDT, D.S. The nature of the thermal decomposition of catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**. v.101, p. 352-359. 1986.

REVISTA GLOBO RURAL. Disponível em:  
<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI300771-18077,00-SUBPRODUTO+QUE+POLUI+O+MEIO+AMBIENTE+SERA+USADO+PARA+GERAR+ENERGIA.html>. Acesso em: setembro de 2014.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. **Catalysis, Science and Technology**. Springer: Berlim, 1984. Capítulo 1.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y.H. Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alcaline earth metal oxides catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.133, p. 149-161. 1995.

RUEANGJITT, N.; AKARAWITTOO, C; CHAVADEJ, S. Production of hydrogen-rich syngas from biogas reforming with partial oxidation using a multi-stage AC gliding arc system. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**. v. 32, p.583-596. 2012.

SALAM, M.A; SUFIAN, S.; MURUGESAN, T. Synthesis and characterization of nano-structured mixed oxides. **Applied Mechanics and Materials**. v.446-447, p.196-200. 2014.

SCHMAL, M. **Catálise Heterôgenea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358p.

SEO, Y.; JUNG, Y.; YOON, W.; JANG, I.; LEE, T. The effect of Ni content on a highly active Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by the homogeneous precipitation method. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, p. 94-102. 2011.

SERRA, M.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J.E. Study of preparation conditions of NiO-MgO systems to control the morphology and particle size of the NiO phase. **Solid States Ionics**. v. 134, p. 229-239. 2000.

SERRANO-LOTINA; DAZA, L. Influence of operating parameter over dry reforming of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.XXX, p. 1-6. 2013.

SERRANO-LOTINA, A.; MARTIN, A.J.; FOLGADO, M.A.; DAZA, L. Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.37, p.12342-12350. 2012.

SERRANO-LOTINA, A.; RODRÍGUEZ, L.; MUNÓZ, G.; DAZA, L. Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. **Journal of Power Sources**. v.196, p.4404-4410. 2011.

SHISHIDO, T.; SUKENOBU, M.; MORIOKA, H.; FURUKAWA, R.; SHIRAHASE, H.; TAKEHIRA, K. CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from mg-al hydrotalcite-like precursors. **Catalysis Letters**. v.73, n.1, p. 21-26. 2001.

SHISHIDO, T.; SUKENOBU, M.; MORIOKA, H.; KONDO, M.; WANG, Y.; TAKAKI, K.; TAKEHIRA, K. Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al Oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg/Al hydrotalcite-like precursors. **Applied Catalysis A: General**. v. 223, p.35-42. 2002.

SILVA, T.F.; REIS, C.G.M.; LUCRÉDIO, A.F.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. Hydrogen production from oxidative reforming of methane on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of support promotion with La, La-Ce and La-Zr. **Fuel Processing Technology**. v. 127, p.97-104. 2014.

SOUSA, F.F., SOUSA, H.S.A.; OLIVEIRA, A.C.; JUNIOR, M.C.C.; AYALA, A.P.; BARROS, E.B.; VIANA, B.C; FILHO, J.M.; OLIVEIRA, A.C. Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry reforming of methane: Effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behavior of catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37, p.3210-3212. 2012.

SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.255, p.83-92. 2003.

SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.281, p.19-24. 2005.

TAKEHIRA, K. Highly dispersed and stable supported metal catalysts prepared by solid phase crystallization method. **Catalysis Surveys from Japan**. v. 06, n. 01/02, p.19-32. 2002.

TAKEHIRA, K. "Intelligent" reforming catalysts: Trace noble metal-doped Ni/Mg(Al)O derived from hydrotalcites. **Journal of natural gas chemistry**. v. 18, p.237-259. 2009.

TAKEHIRA, K.; KAWABATA, T.; SHISHIDO, T.; MURAKAMI, K.; OHI, T.; SHORO, D.; HONDA, M.; TAKAKI, K. Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell-type Ni loading on Mg-Al mixed oxide. **Journal of Catalysis**. v. 231, p. 92-104. 2005.

TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T.; WANG, P.; KOSAKA, T.; TAKAKI, K. Autothermal reforming over supported ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic Clay. **Journal of Catalysis**. v.221, p.43-54. 2004.

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

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

TSYGANOK, A.; SUZUKI, K.; HAMAKAWA, S.; TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{-2}$  chelate as a precursor for na efficient catalyst of methane reforming with carbon dioxide. **Catalysis Letters**. v.77, n.1-3, p.75-86. 2001.

TSYGANOK, A.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; SUZUKI, K.; TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T. Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing mg-al layered double hydroxides. **Journal of Catalysis**. v. 213, p. 191-203. 2003.

VITA, A.; CRISTIANO, G.; ITALIANO, C.; PINO, L.; SPECCHIA, S. Syngas production by methane oxy-steam reforming on Me/CeO<sub>2</sub> (Me= Rh, Pt, Ni) catalyst lined on cordierite monoliths. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 162, p.551-563. 2015.

WANG, S.G.; LIAO, X.G.; HU, J.; CAO, D.B.; LI, W.Y.; WANG, J.; JIAO, H. Kinetic aspect of CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> on Ni (111): A density functional theory calculation. **Surface Science**. v. 601, p. 1271-1284. 2007a.

WANG, S.G.; LIAO, X.G.; HU, J.; CAO, D.B.; LI, W.Y.; WANG, J.; JIAO, H. Formation of carbon species on Ni (111): Structure and stability. **Journal of Physical Chemistry**. v. 111, p. 10894-10903. 2007b.

WANG, Y.B.; JENHG, J.M. Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification. **Chemical Engineering Journal**. v. 175, p.548-554. 2011.

WANG, Z.; CAO, X.M.; ZHU, J.; HU, P. Activity and coke formation of nickel and nickel carbide in dry reforming: a deactivation scheme from density functional theory. **Journal of Cattanlysis**. v. 311, p. 469-490. 2014.

WEI, J.; IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. **Journal of Catalysis**. v. 225, p. 116-127. 2004.

YORK, A.P.E; XIAO, T.; GREEN, M.L. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Topic in Catalysis**. v.22, n.3-4, p.345-358. 2003.

YU, X.; WANG, N.; CHU, W.; LIU, M. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites. **Chemical Engineering Journal**. v. 209, p. 623-632. 2012.

ZANOTELI, K.; FREITAS, J.C.C.; DA SILVA, P.R.N. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Química Nova**. v.37, n.10, p.1657-1662. 2014.

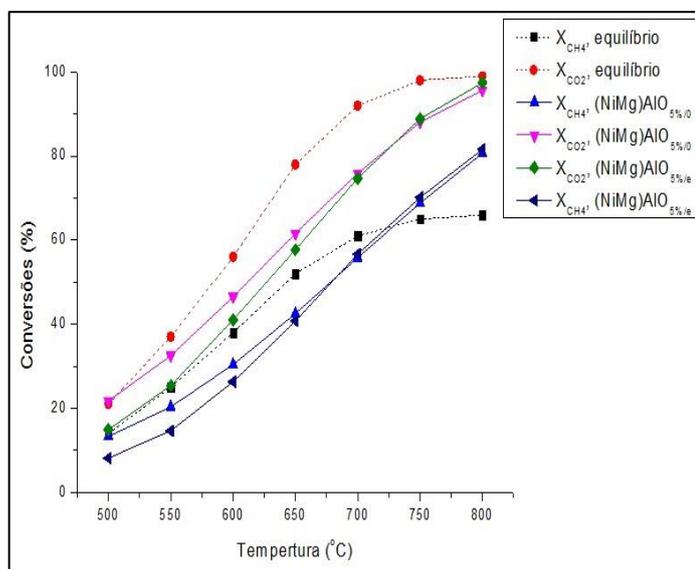
ZHAO, Y.; LI, F.; ZHANG, R.; EVANS, D.G.; DUAN, X. Preparation of layered double hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. **Chem. Mater**. v. 14, p. 4286-4291. 2002.

ZHU, B.; LI, X.S.; LIU, J.L.; ZHU, A.M. Optimized mixed reforming of biogás with O<sub>2</sub> addition in spark-discharge plasma. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37, p. 16916-16924. 2012.

## APÊNDICE A- Ensaios catalíticos a patamares de temperatura: RDB

**Figura A.1:** Comparativo entre as conversões dos reagentes para os catalisadores derivados dos óxidos

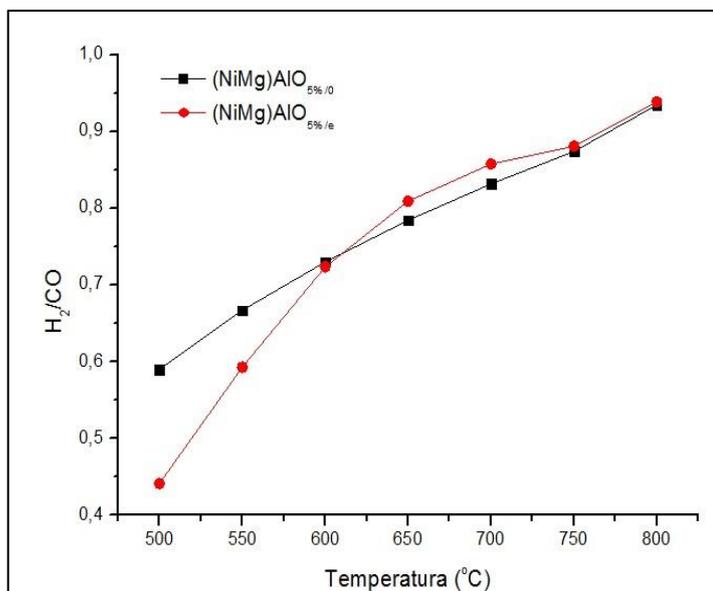
(NiMg)AlO<sub>5%/0</sub> e (NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>



Fonte: Arquivo pessoal.

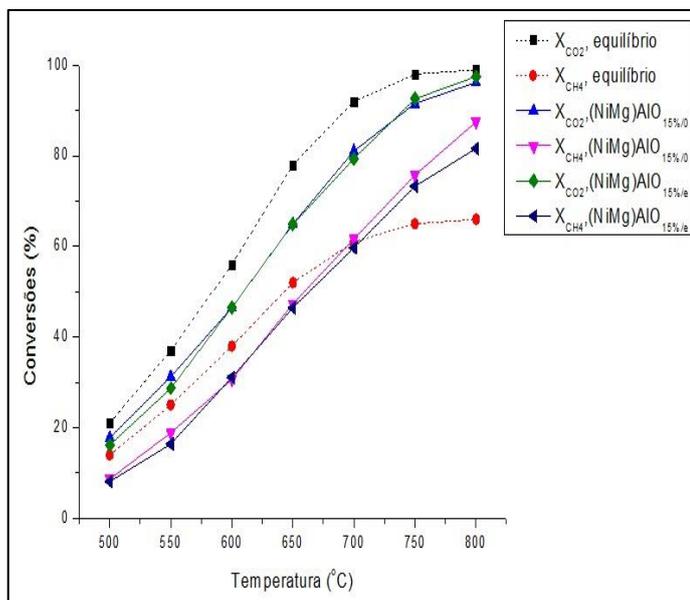
**Figura A.2:** Comparativo entre as razões H<sub>2</sub>/CO para os catalisadores derivados dos óxidos (NiMg)AlO<sub>5%/0</sub> e

(NiMg)AlO<sub>5%/e</sub>



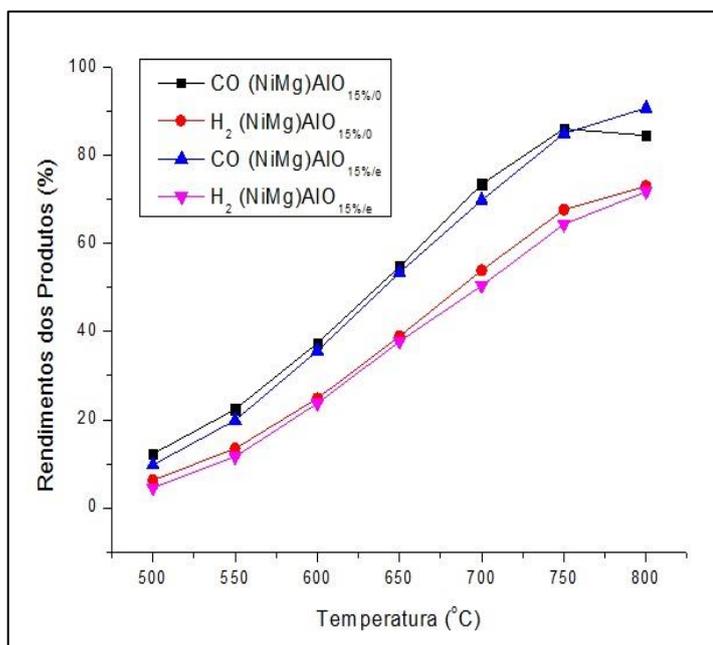
Fonte: Arquivo pessoal.

**Figura A.3:** Comparativo entre as conversões dos reagentes para os catalisadores derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%/0}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%/e}$



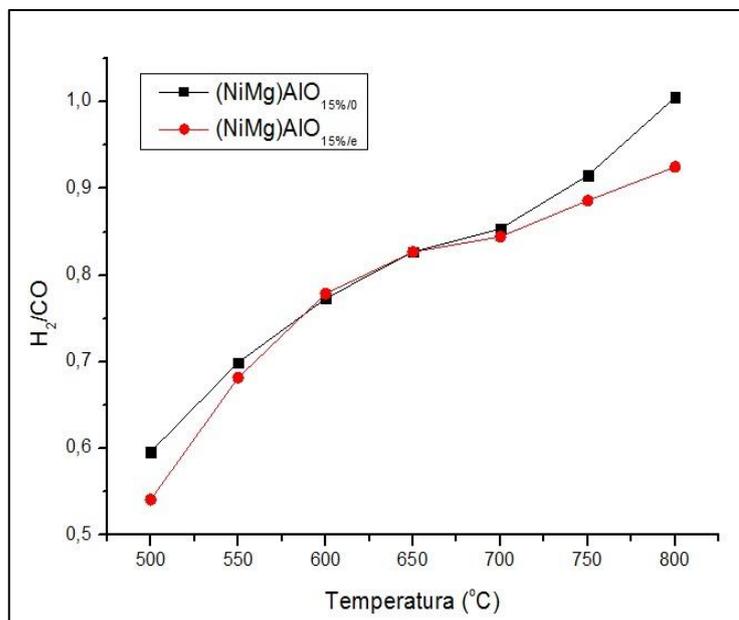
Fonte: Arquivo pessoal.

**Figura A.4:** Comparativo entre os rendimentos dos produtos para os catalisadores derivados dos óxidos  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%/0}$  e  $(\text{NiMg})\text{AlO}_{15\%/e}$



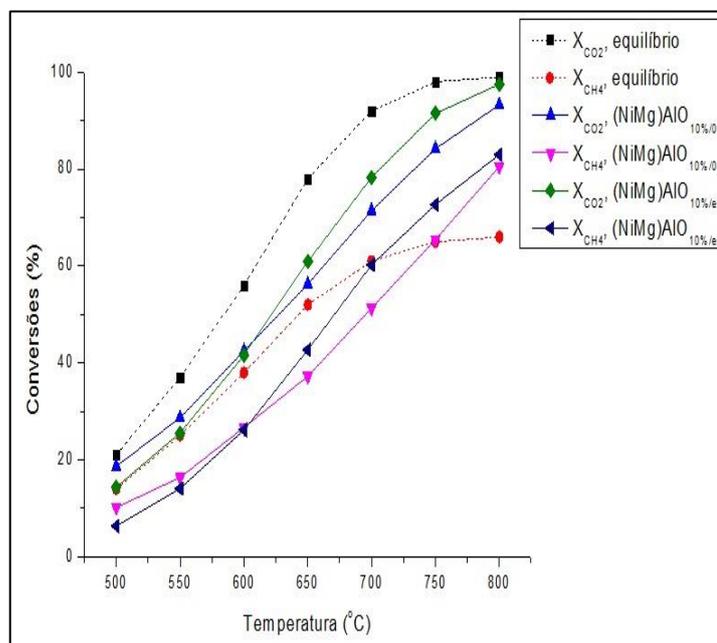
Fonte: Arquivo pessoal.

**Figura A.5:** Comparativo entre as razões  $H_2/CO$  para os catalisadores derivados dos óxidos  $(NiMg)AlO_{15\%/0}$  e  $(NiMg)AlO_{15\%/e}$



Fonte: Arquivo pessoal.

**Figura A.6:** Comparativo entre as conversões dos reagentes para os catalisadores derivados dos óxidos  $(NiMg)AlO_{10\%/0}$  e  $(NiMg)AlO_{10\%/e}$



Fonte: Arquivo pessoal.