

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RENATO DIAS BARBOSA

Influência dos parâmetros reacionais e da composição dos transportadores de oxigênio, aplicáveis aos processos de combustão e reforma do metano, com recirculação química.

LORENA - SP

2015

RENATO DIAS BARBOSA

Influência dos parâmetros reacionais e da composição dos transportadores de oxigênio, aplicáveis aos processos de combustão e reforma do metano, com recirculação química.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Dr. Gilberto Garcia Cortez

Edição reimpressa e corrigida

LORENA - SP

Fevereiro, 2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Barbosa, Renato Dias

Influência dos parâmetros reacionais e da composição dos transportadores de oxigênio, aplicáveis aos processos de combustão e reforma do metano, com recirculação química. / Renato Dias Barbosa; orientador Gilberto Garcia Cortez - ed. reimp., corr. - Lorena, 2015.
126 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
Orientador: Gilberto Garcia Cortez

1. Combustão catalítica. 2. Reforma catalítica. 3. Produção de hidrogênio. 4. Gás de síntese. 5. Captura de carbono. I. Título. II. Cortez, Gilberto Garcia , orient.

Dedico este trabalho à posteridade esperando que os avanços aqui alcançados possam, de alguma forma, contribuir para o bem da humanidade. Em especial, dedico aos meus amados familiares e amigos, pessoas estas que me incentivaram e me apoiaram muito, incondicionalmente, em todos os momentos: à minha amada Fabíula; à minha avó Maria; aos meus pais Terezinha e Norival; ao meu afilhado Cássio; aos meus irmãos Marcelo e Camila; e aos meus demais familiares, minhas tias, tios e primos, sem os quais eu jamais poderia ter sonhado em concretizar esta dissertação.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho fosse realizado com êxito e que muito contribuíram para meu crescimento científico, profissional, intelectual e pessoal.

Ao Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez pela orientação, contribuições e por me apresentar à pesquisa realizada pelo Grupo de Catálise do LCP-INPE.

Em especial, agradeço ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, coordenador dos projetos de chemical-looping no LCP-INPE; que além de me dar a oportunidade de desenvolver o presente trabalho, disponibilizando toda a infraestrutura e suporte necessários para a concretização desta dissertação, me desafiou continuamente e me instigou a descobrir o mundo da catálise.

Ao Dr. Gilberto Marques da Cruz, pelos cafés filosóficos, lições diárias, correções e colaborações infindáveis. Ao Pedro Henrique L. N. A. dos Santos, pela amizade, paciência nos treinamentos e grande ajuda. A toda equipe do LCP/INPE, Dra. Mariza, Márcio, Marcelo, Talita, Jorge, Robson, Hélia, Odaize, Luiz Otávio. A Maria Lúcia Brison (LAS-INPE) pela colaboração com as análises de MEV. Ao João Paulo (LAS-INPE) pela colaboração com as análises de DRX.

À PETROBRAS pelo financiamento de infraestrutura e desenvolvimento do projeto chemical-looping no LCP/INPE

À CAPES pelo financiamento da bolsa.

Finalmente gostaria de agradecer também a Deus pela vida, saúde e força necessária para superar todos os obstáculos de minha jornada.

RESUMO

BARBOSA, R. D. **Influência dos parâmetros reacionais e da composição dos transportadores de oxigênio, aplicáveis aos processos de combustão e reforma do metano com recirculação química.** 2014. 126 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Impulsionados pela busca de fontes limpas de energia, surgem os processos de combustão com recirculação química (CLC), e reforma com recirculação química (CLR). CLC e CLR são processos químicos para oxidação de hidrocarbonetos gasosos. É utilizada a ação de transportadores de oxigênio (TO), para transferir oxigênio do ar para o combustível (neste caso o metano), evitando-se o contato direto entre ar atmosférico e metano por diversos motivos. Os TOs, compostos por óxidos metálicos na forma de pó fino, circulam continuamente entre dois reatores de leito fluidizado (reator de ar e de combustível), sofrendo sucessivos ciclos de redução e oxidação. Os processos se diferenciam com relação aos produtos, em CLC objetiva-se a geração de energia, através da oxidação completa do combustível, resultando em uma mistura de CO_2 e H_2O , podendo ser facilmente separada por condensação. No caso do CLR a oxidação ocorre de maneira parcial, dando origem a uma mistura de gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$). O CLC apresenta vantagens com relação aos processos tradicionais de captura de CO_2 , pois não se faz necessária a utilização de processos secundários para separação gasosa, economizando assim energia, além do fato de não gerar gases do tipo NO_x . O presente trabalho apresenta a preparação de duas séries de materiais, via impregnação seca, uma com composição 2, 4 e 8% m/m de óxido de níquel e outra com os mesmos teores de óxido de nióbio, suportados sobre alumina comercial de alta área superficial específica. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de picnometria a hélio, volumetria de nitrogênio, porosimetria por intrusão de mercúrio, DRX, MEV, TPR 5% H_2/N_2 analisado com TCD em ChemBet, TPR 5% CH_4/Ar e TPO 5% O_2/Ar sendo a variação de massa analisada em termobalança (TGA/DSC), além de se utilizar de espectrometria de massas para análise dos gases gerados. Os diferentes transportadores de oxigênio foram testados em reator de leito fixo, sendo avaliados em diferentes condições experimentais tais como: temperaturas de operação, vazões de reagentes gasosos, concentrações de metano, adição de CO_2 e H_2O ao combustível. Os produtos da reação no reator de leito fixo foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Os resultados mostraram que; o depósito de carbono sobre o catalisador pode ser drasticamente reduzido com a adição de mistura oxidante junto ao combustível e que estes óxidos estudados têm potencial aplicação industrial, mostrando-se seletivos para reforma do metano com consecutiva produção de gás de síntese.

Palavras-chave: CLC. CLR. Transportador de oxigênio. $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Combustão catalítica. Reforma catalítica. Captura de CO_2 . Produção de hidrogênio. Gás de síntese.

ABSTRACT

BARBOSA, R. D. **Influence of the reaction parameters and composition of oxygen carriers, applicable to the processes of chemical looping combustion and chemical looping reforming of methane.** 2014. 126 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2015.

Driven by the demand for clean energy sources, arise chemical-looping combustion – CLC, and chemical-looping reforming – CLR. CLC and CLR are chemical processes for oxidation of gaseous hydrocarbons. Both of them use the action of catalysts, here called oxygen carriers (OC), which transfers oxygen from the air to the fuel (in this case methane), avoiding the direct contact between the two gases for various reasons. The OC's are composed of metal oxides in the form of fine power, circle continuously between two fluidized bed reactors (fuel reactor and air reactor), suffering successive cycles of reduction and oxidation. The two processes differ in relation to the products; the aim of CLC is generation of energy (heat), through the complete oxidation of the fuel, resulting in a mixture of CO₂ and H₂O, which can be easily separated by condensation. In the case of CLR, the oxidation occurs partially, resulting in synthesis gas, a mixture of H₂ and CO. The CLC processes shows advantages when compared to other traditional processes for capture of CO₂, because it is not necessary to use secondary processes for gas separation, saving energy, besides the fact of no NO_x is generated. This work describes the preparation of two series of materials via dry impregnation, which are composed of 2, 4 and 8% w/w niobium oxide or nickel oxide, supported on commercial alumina, with high specific surface area. The materials were characterized by the techniques of helium pycnometry, nitrogen volumetry, mercury intrusion porosimetry, DRX, MEV, TPR 5% H₂/N₂ analyzed with TCD in ChemBet, TPR 5% CH₄/Ar and TPO 5% O₂/Ar, being the changes in mass and heat analyzed in a thermogravimetric balance (TGA/DSC) coupled to a mass spectrometer permitting the analysis of the generated gases. The different oxygen carriers were tested in a fixed bed reactor, evaluated in different experimental conditions, such as operation temperature, flow rate of gaseous reactants, methane concentrations, addition of CO₂ and H₂O to the fuel. The products of the reaction in the fixed bed reactor were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. The results show that: the carbon deposits over the catalysts can be drastically reduced by addition of oxidizing mixture together to the fuel and these studied oxides have a potential industrial application, showing selectivity to reforming of methane with consecutive synthesis gas production.

Keywords: CLC. CLR. Oxygen carrier. NiO/Al₂O₃. Nb₂O₅/Al₂O₃. Catalytic combustion. Catalytic reforming. CO₂ capture. Hydrogen production. Synthesis gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de combustão CLC.....	21
Figura 2 - Diagrama esquemático do processo de combustão CLR.....	23
Figura 3 - Diagrama das transições de fases dos hidróxidos de alumínio.....	29
Figura 4 - Decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado.....	39
Figura 5 - Decomposição térmica do oxalato de nióbio amoniacal.....	41
Figura 6 - Diagrama esquemático de um Picnômetro a Hélio.....	43
Figura 7 - Funcionamento básico da espectrometria de massas.....	53
Figura 8 - Representação esquemática do reator de leito fixo.....	54
Figura 9 - Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ – Alumina NWA-155.....	59
Figura 10 - Classificação das isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	59
Figura 11 - Classificação das histereses.....	60
Figura 12 - Distribuição de volume de poros por diâmetro - NWA-155 (600°C).....	61
Figura 13 - Nova classificação de isotermas.....	61
Figura 14 - Isotermas de N ₂ – 2, 4 e 8%NiO/Al ₂ O ₃ (1000°C), respectivamente.....	62
Figura 15 - Distribuição de volume de poros por diâmetro – Série Níquel.....	62
Figura 16 - Isotermas de N ₂ – 2, 4 e 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ (1000°C), respectivamente.....	64
Figura 17 - Distribuição de volume de poros por diâmetro – Série Nióbio.....	64
Figura 18 - Porosimetria de Hg – Série Níquel.....	65
Figura 19 - Porosimetria de Hg – Série Nióbio.....	66
Figura 20 – Difratogramas de raios X - Série níquel e suporte.....	69
Figura 21 - Difratograma de raios X – Série Nióbio (1000°C) – Fase delta.....	70
Figura 22 - Imagens de MEV – Aumentos 100x e 350x, respectivamente. Superior: esquerdo - NWA155; direito - 2% NiO/Al ₂ O ₃ ; Inferior: esquerdo - 4% NiO/Al ₂ O ₃ ; direito - 8% NiO/Al ₂ O ₃ ..	71
Figura 23 - Imagens de MEV – Aumentos 1000x e 5000x, respectivamente. Superior: esquerdo - NWA155; direito - 2% NiO/Al ₂ O ₃ ; Inferior: esquerdo - 4% NiO/Al ₂ O ₃ ; direito - 8% NiO/Al ₂ O ₃ ..	71
Figura 24 - Imagens de MEV – Aumentos 100x e 350x, respectivamente. Superior: esquerdo - NWA155; direito - 2% Nb ₂ O ₅ /γAl ₂ O ₃ ; Inferior: esquerdo - 4% Nb ₂ O ₅ /γAl ₂ O ₃ ; direito - 8% Nb ₂ O ₅ /γAl ₂ O ₃	72
Figura 25 - Imagens de MEV – Aumentos 1000x e 5000x, respectivamente. Superior: esquerdo - NWA155; direito - 2% Nb ₂ O ₅ /γAl ₂ O ₃ ; Inferior: esquerdo - 4% Nb ₂ O ₅ /γAl ₂ O ₃ ; direito - 8% Nb ₂ O ₅ /γAl ₂ O ₃	72
Figura 26 – TPR 5%H ₂ – TOs da Série Níquel e NiO mássico.....	74
Figura 27 - TPR 5%H ₂ – TO 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ e Nb ₂ O ₅ mássico.....	75
Figura 28 – TPR e TPO, respectivamente - TGA/DSC e MS - 2% NiO/Al ₂ O ₃	76
Figura 29 – TPR e TPO, respectivamente - TGA/DSC e MS - 4NiO/Al ₂ O ₃	76
Figura 30 – TPR e TPO, respectivamente - TGA/DSC e MS - 8NiO/Al ₂ O ₃	76
Figura 31 – TPR e TPO, respectivamente - TGA/DSC e MS - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	78
Figura 32 - Ciclos Redox em TGA, 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 950°C.....	79
Figura 33 - Ciclos Redox em TGA, 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 850°C.....	79
Figura 34 - Ciclos Redox em TGA - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 750°C.....	79
Figura 35 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 950°C.....	80
Figura 36 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 850°C.....	80
Figura 37 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 750°C.....	80
Figura 38 - Taxas de redução e oxidação - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 950°C, respectivamente.....	82
Figura 39 - Taxas de redução e oxidação - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 850°C, respectivamente.....	82
Figura 40 - Taxas de redução oxidação - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 750°C, respectivamente.....	82

Figura 41 - Ciclos Redox em TGA - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 900°C	84
Figura 42 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 900°C	85
Figura 43 - Taxas de redução e oxidação - 8% NiO/Al ₂ O ₃ a 900°C, respectivamente	85
Figura 44 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ a 950°C	86
Figura 45 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - redução de 6 min e 3 min, respectivamente .	87
Figura 46 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - redução de 90 s e 45 s, respectivamente.....	87
Figura 47 DRX do TO 8% NiO/Al ₂ O ₃ antes e após múltiplos ciclos redox em RLF a 950°C.....	90
Figura 48 – Ciclos redox representativos em reator de leito fixo (RLF) a 950°C TO 8% NiO/Al ₂ O ₃ , ~5°, ~18° e ~30° ciclo redox, respectivamente	90
Figura 49: mecanismo reacional proposto para a reforma CLR.....	93
Figura 50 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - redução de 6 min e 3 min, respectivamente	93
Figura 51 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - redução de 90 s e 45 s, respectivamente...	93
Figura 52 - Ciclos redox - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - concentrações de 5, 10 e 20% CH ₄ , respectivamente.	95
Figura 53 - Ciclos Redox - 8%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - concentrações de 5, 10 e 20% CH ₄ , respectivamente	96
Figura 54 - Reação de hidrogenação de C ₂ H ₄ , a 110°C, sobre 5% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ submetido previamente à carburação por 2 minutos com 10% CH ₄ /Ar, a 950°C, com subsequente resfriamento sob fluxo de argônio.	98
Figura 55 Reação de hidrogenação de C ₂ H ₄ , a 110°C, sobre 5% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ submetido previamente à carburação por 2 minutos com 10% CH ₄ /Ar, a 950°C e subsequente resfriamento até 110°C sob vazão de 10% CH ₄ /Ar.....	99
Figura 56 - Ciclos Redox - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - Vazões de 50, 100 e 150 mL/min, respectivamente	100
Figura 57 - Ciclos Redox - 8%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - Vazões de 50, 100 e 150 mL/min, respectivamente	102
Figura 58 - Ciclo redox - 8% NiO/Al ₂ O ₃ – 900 e 950°C, respectivamente	103
Figura 59 - Ciclo redox - 8%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – 900 e 950°C, respectivamente	104
Figura 60 - Ciclos redox, 2, 4 e 8% NiO/Al ₂ O ₃ , respectivamente	105
Figura 61 - Ciclos redox, 2, 4 e 8%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , respectivamente.....	106
Figura 62 - Ciclos Redox - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - Adição de 0; 3,3 e 5% CO ₂ , respectivamente	107
Figura 63 - Ciclos Redox - 8%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - Adição de 3 e 5%CO ₂ , respectivamente	108
Figura 64 - Ciclos Redox - 8%NiO/Al ₂ O ₃ - Adição de 3,3 e 5%H ₂ O, respectivamente	110
Figura 65 - Ciclos Redox - 8%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - Adição de 3,3 e 5%H ₂ O, respectivamente	111
Figura 66 - Ciclo Redox - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - Adição de 3% CO ₂ + 2% H ₂ O a mistura reacional ..	112
Figura 67 - Ciclo Redox - 8%Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - Adição de 3%CO ₂ + 2%H ₂ O a mistura reacional..	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Massa Específica Média - Série Níquel.....	58
Tabela 2- Massa Específica Média - Série Nióbio.....	58
Tabela 3 - Resultados BET e BJH – Série Níquel.....	63
Tabela 4 - Resultados de BET e BJH – Série Nióbio.....	64
Tabela 5 – Resultados de ICP-AES para a série níquel.....	73
Tabela 6 – Resultados de ICP-AES para a série nióbio.....	73
Tabela 7- Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ – Variação do tempo na etapa de redução.....	89
Tabela 8 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ – Efeito da evolução estrutural do TO.....	91
Tabela 9 - Evolução da área específica (AE) e do volume de poros (VP) TO 8% NiO/Al ₂ O ₃ em função do tempo de uso.....	91
Tabela 10 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – Variação do tempo na etapa de redução ..	94
Tabela 11 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ – Efeito da variação da concentração de CH ₄	95
Tabela 12 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – Efeito da variação da concentração de CH ₄	96
Tabela 13 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ – Efeito da variação da vazão de reagentes..	100
Tabela 14 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – Efeito da variação da vazão de reagentes.....	102
Tabela 15 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ – Efeito da variação da temperatura.....	103
Tabela 16 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – Efeito da variação da temperatura.....	104
Tabela 17 - Ciclos redox em RLF – Série Níquel – Efeito da variação da concentração de óxido	105
Tabela 18 - Ciclos redox em RLF - Série Nióbio – Efeito da variação da concentração de óxido	106
Tabela 19 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ – Efeito da adição de CO ₂ ao CH ₄	108
Tabela 20 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – Efeito da adição de CO ₂ ao CH ₄	109
Tabela 21 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - Efeito da adição de H ₂ O ao CH ₄	110
Tabela 22 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - Efeito da adição de H ₂ O ao CH ₄	111
Tabela 23 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ – Efeito da adição de H ₂ O + CO ₂ ao CH ₄	112
Tabela 24 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - Efeito da adição de H ₂ O + CO ₂ ao CH ₄ ..	114

SUMÁRIO

1 - Introdução.....	15
2 - Objetivos.....	19
3 - Revisão bibliográfica.....	20
3.1 - Combustão com Recirculação Química - CLC.....	20
3.2 - Reforma com Recirculação Química - CLR.....	23
3.3 - Reatores de Leito Fluidizado.....	25
3.4 - Transportadores de oxigênio.....	26
3.5 - Transportadores suportados.....	27
3.6 - Aluminas utilizadas como suporte.....	28
3.7 – Óxido de níquel como transportador de oxigênio.....	30
3.8 – Óxido de nióbio como transportador de oxigênio.....	32
4 - Materiais e Métodos.....	35
4.1 - Materiais utilizados.....	35
4.1.1 - Líquidos.....	35
4.1.2 - Sólidos.....	35
4.1.3 - Gases.....	36
4.2 - Síntese dos transportadores de oxigênio (TOs).....	36
4.2.1 - Determinação de ponto úmido.....	36
4.2.2 - Impregnação Incipiente.....	37
4.2.3 - Impregnação com Níquel.....	38
4.2.4 - Impregnação com Nióbio.....	40
4.2.5 - Calcinação final.....	42
4.3 - Caracterizações dos transportadores de oxigênio (TOs).....	42
4.3.1 - Picnometria a gás hélio.....	42
4.3.2 - Volumetria de nitrogênio.....	43
4.3.3 - Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	45
4.3.4 - Difractometria de Raios X.....	46
4.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura MEV.....	47
4.3.6 - Espectroscopia de Emissão Atômica - ICP-AES.....	47
4.3.7 - Análises de Temperatura Programada.....	48
4.3.8 - Redução a Temperatura Programada - TPR.....	48
4.4 - Testes reacionais em microbalança termogravimétrica.....	49
4.4.1 - Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura.....	49
4.4.2 - TPR e TPO em TGA/DSC.....	50
4.4.3 - Ciclos redox dos transportadores de oxigênio (TOs) em TGA/DSC.....	51
4.4.4 - Espectrometria de Massas.....	52
4.5 – Testes reacionais em reator de leito fixo.....	53
4.5.1 - Variação do tempo na etapa de redução.....	55
4.5.2 - Variação da concentração de CH ₄	55

4.5.3 - Variação da vazão de reagentes.....	56
4.5.4 – Variação da temperatura de operação.....	56
4.5.5 – Variação da concentração de óxidos ativos.....	56
4.5.6 – Adição de CO ₂ à mistura reacional.....	56
4.5.7 – Adição de H ₂ O à mistura reacional.....	57
4.5.8 – Adição de H ₂ O e CO ₂ à mistura reacional.....	57
4.5.1 - Cromatografia Gasosa.....	57
5 - Resultados e discussões.....	58
5.1 - Caracterizações dos transportadores de oxigênio.....	58
5.1.1 - Picnometria a gás hélio.....	58
5.1.2 - Volumetria de nitrogênio.....	58
5.1.3 - Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	65
5.1.4 - Difratometria de Raios X.....	67
5.1.5 - Microscopia eletrônica de Varredura - MEV.....	70
5.1.6 – Espectroscopia de Emissão Atômica - ICP-AES.....	73
5.1.7 - <i>Redução a Temperatura Programada - TPR</i>	74
5.1.8 - TPR e TPO em TGA/DSC com MS.....	75
5.2 - Testes reacionais em termobalança - Ciclos redox TGA/DSC.....	79
5.3 – Testes reacionais em reator de leito fixo.....	87
5.3.1 – Efeito da variação da duração da etapa de redução.....	87
5.3.2 – Efeito da variação da concentração de CH ₄	95
5.3.3 – Efeito da variação da vazão de reagentes.....	100
5.3.4 – Efeito da variação da temperatura.....	103
5.3.5 – Efeito da variação da concentração dos óxidos ativos.....	105
5.3.6 – Efeito da adição de CO ₂ ao CH ₄ na mistura reacional.....	107
5.3.7 – Efeito da adição de H ₂ O ao CH ₄ na mistura reacional.....	109
5.3.8 – Efeito da adição de H ₂ O + CO ₂ ao CH ₄ na mistura reacional.....	112
6 – Conclusões e Sugestões.....	115
6.1 - Conclusões.....	115
6.2 - Sugestões para trabalhos futuros.....	117
<i>Referências</i>	<i>118</i>
<i>Anexos</i>	<i>126</i>
Anexo A - DRX - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - antes e após ciclos a 750, 850 e 950°C em TGA.....	126
Anexo B - DRX - 8% NiO/Al ₂ O ₃ - antes e após ciclos a 900 e 950°C em TGA.....	126

1 - Introdução

A sociedade moderna enfrenta grandes problemas relacionados à questão energética, entre eles o aumento da demanda ocasionada pelos crescimentos da produção industrial, dos transportes, da iluminação e dos diversos equipamentos eletrônicos considerados indispensáveis ao estilo de vida moderno. Através de cálculos baseados no atual ritmo de crescimento mundial, o Departamento de Energia Americano estima que a demanda mundial de energia cresça de 462 quatrilhões de BTU em 2005 para 690 quatrilhões de BTU em 2030 (FAN; LI, 2010).

Concomitantemente, nas últimas décadas, avanços significativos foram alcançados no que se refere ao entendimento relativo às mudanças climáticas provocadas pelo aquecimento global. Sabe-se que o crescimento pela demanda de energia e, conseqüentemente, o aumento das emissões dos gases estufa CO_2 , CO, NO_x , SO_x e CH_4 são os principais contribuidores para este aquecimento e as mudanças climáticas.

A comunidade científica mundial tem apontado para as atividades humanas, realizadas de maneira desordenada, como causa fundamental das mudanças climáticas e aquecimento global. O dióxido de carbono é um dos mais importantes gases causadores do efeito estufa, devido à enorme quantidade em que é liberado para a atmosfera, retendo uma fração do calor que normalmente voltaria para a estratosfera. O CO_2 antropogênico age na atmosfera reduzindo a eficiência de dissipação de calor para o espaço, calor este proveniente da radiação solar. A concentração de CO_2 tem aumentado significativamente desde a revolução industrial. Estima-se que a sua concentração passou de 280 ppm no período anterior à industrialização, para 390 ppm em 2011, significando um acréscimo de 40% (IPCC-ONU, 2013).

Sabe-se que a Terra passa por ciclos naturais de aquecimento e resfriamento, porém estes ciclos naturais têm-se alterado, sugerindo ser a atividade humana o fator determinante nas mudanças climáticas (MARENGO; SOARES, 2003). Com o aquecimento global, em um futuro próximo, espera-se um cenário de clima mais extremo, com secas, tempestades, inundações e ondas de calor, com intensidade e frequência aumentadas (SALATI; SANTOS; NOBRE; 2002). Esta alteração do ecossistema poderá resultar em mudanças na biodiversidade do planeta, impactando nas atividades socioeconômicas, ocasionando mudanças na produção agrícola e com conseqüente impacto sobre a humanidade.

Neste cenário sombrio, acredita-se que o hidrogênio poderá ser o principal combustível do futuro, pois sua combustão completa resulta em água, isenta de produção de gases do efeito estufa, podendo um dia ser distribuído na forma de gás ou liquefeito, por meio de dutos ou em tanques, a exemplo da atual maneira de distribuição do gás liquefeito de petróleo (ARMOR, 1999). Quando comparado a outros combustíveis, o hidrogênio apresenta a mais alta taxa de energia por unidade de peso e por esse motivo tem sido usado em missões espaciais (SANTOS; SANTOS, 2005). As células a combustível podem usar hidrogênio para gerar energia elétrica com alta eficiência e livre de emissões de gases do efeito estufa (VILLULAS; TICIANELLI; GONZÁLES, 2002). O hidrogênio é também um insumo químico necessário a uma extensa gama de processos, desde a indústria de alimentos a refinarias de petróleo. Em refinarias a demanda por hidrogênio é grande, sendo este gás usado em inúmeros processos, entre eles os hidrotratamentos (HDS, HDN, HDA, HDM etc).

Entretanto a não emissão de gases estufa dependerá da maneira como o H_2 será produzido, uma vez que uma grande parte da produção industrial do hidrogênio se dá a partir da reforma do gás natural e, neste sentido, podemos classificá-la como uma forma de armazenamento de energia e também como fonte indireta de produção de CO_2 .

No entanto, apesar dos esforços dos cientistas pela busca de combustíveis de menor impacto ambiental, a maior parte da matriz energética mundial ainda é de origem fóssil, portanto não renovável e conseqüentemente limitada. Segundo dados da BP® (BRITISH PETROLEUM, 2013) a matriz energética primária mundial é composta principalmente por petróleo (33%), carvão mineral (29%) e gás natural (23%). No Brasil, a matriz energética se diferencia da mundial, tendo como índices: petróleo (44%), hidroelétricas (35%), gás natural (9%) e carvão mineral (5%).

O gás natural é um produto abundante em todo o planeta, sua composição varia de região para região, consiste em grande parte de metano, juntamente a etano e propano; podendo-se observar também a presença de CO_2 e H_2S em algumas regiões (ARMOR, 1999). Outra importante fonte de metano é o biogás, gerado pela decomposição de matéria orgânica, o qual é composto majoritariamente por CH_4 (55-65%) e CO_2 (30-45%). Processos de conversão de metano em hidrogênio (H_2) e outros produtos químicos têm sido estudados extensivamente nos últimos anos (MIHAI; CHEN; HOLMEN; 2011).

A utilização desses combustíveis de origem fóssil resulta em uma enorme quantidade de dióxido de carbono, entre outros gases. A indiscriminada emissão de gases estufa tem sido foco de grandes discussões e tentativas de acordos em conferências

internacionais tais como: a conferência da ONU sobre o meio ambiente em Estocolmo em 1972, Suécia; ECO-92 em 1992, Brasil; Protocolo de Kyoto em 1997, Japão; Rio+20 em 2012, Brasil; e Adaptation Futures em 2014, Brasil.

Neste contexto e ciente de que os combustíveis de origem fóssil ainda serão utilizados por muito tempo, torna-se imprescindível o desenvolvimento de novos processos de combustão que possibilitem a geração de energia e/ou hidrogênio e que sejam ambientalmente corretos, ou seja, que possibilitem a captura de CO₂.

Entre os novos processos de combustão atualmente estudados, destacam-se as reações de combustão e de reforma de hidrocarbonetos conduzidas em reatores com recirculação química. Denominados Chemical Looping Combustion (CLC) e Chemical Looping Reforming (CLR), os processos visam a oxidação de um hidrocarboneto através da ação de um óxido metálico que pode atuar como um transportador de oxigênio (TO) e/ou como um catalisador. Um fluxo contínuo de TOs circula entre dois reatores, sendo responsável por transferir oxigênio do ar ao combustível, evitando o contato direto entre combustível e o ar atmosférico.

No processo CLC, objetiva-se a combustão, ou seja, a oxidação completa do combustível, produzindo energia e uma mistura gasosa de vapor d'água e dióxido de carbono. A mistura gasosa é facilmente separada; CO₂ puro é obtido condensando-se a água no efluente do reator de combustível, possibilitando o uso do dióxido de carbono como reagente industrial ou ainda a sua captura e posterior armazenamento geológico.

O processo CLR utiliza o princípio básico de funcionamento do CLC, diferenciando-se pela seletividade em função do uso de um determinado TO ou das condições de operação empregadas no reator. O processo CLR objetiva a oxidação parcial do combustível, gerando assim o gás de síntese, uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). O gás de síntese é o intermediário mais importante para produção de hidrogênio, amônia, metanol e muitos outros compostos químicos.

Quando a aplicação industrial dos processos de CLR e CLC tornarem-se realidade, será possível produzir gás de síntese e/ou energia com alta eficiência e baixo impacto ambiental.

Alinhado às questões ambientais, o grupo de catálise do LCP vem, nos últimos anos, desenvolvendo pesquisas direcionadas a novos processos de combustão e reforma de metano, como alternativa para mitigação das emissões de gases estufa. Dentre estes processos estudados pelo grupo, destacam-se a Reforma com Recirculação Química (CLR)

- *Chemical-Looping Reforming* - e a Combustão com Recirculação Química (CLC) - *Chemical-Looping Combustion*.

Abordando os processos CLC e CLR, a presente dissertação mostra-se de interesse estratégico para o país, uma vez que envolve temas de pesquisas relacionadas à produção de hidrogênio e a mitigação do efeito estufa.

O trabalho foi desenvolvido com o apoio do grupo de Catálise Ambiental, do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em Cachoeira Paulista – SP. Uma parceria entre o LCP-INPE e a EEL-USP foi estabelecida, contando com recursos e financiamento da CAPES, da PETROBRAS, do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia para Mudanças Climáticas (INCT) e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI).

A catálise tem importância vital para a economia mundial e pode ser considerada como o coração da química industrial, promovendo reações químicas para transformar matérias primas baratas em produtos com alto valor agregado.

(ERTL et al, 2008)

2 - Objetivos

O presente trabalho tem com objetivo principal avaliar a influência dos parâmetros reacionais e da composição dos transportadores de oxigênio, baseados em diferentes teores de óxido de níquel ou óxido de nióbio, dispersos em uma alumina, aplicados aos processos CLC e CLR, quando do uso de metano como combustível modelo.

São objetivos específicos do trabalho:

- Obtenção de materiais pelo método de impregnação incipiente de uma alumina com Ni, com composições iguais a 2, 4 e 8% m/m de óxido de níquel ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$);

- Obtenção de materiais pelo método de impregnação incipiente de uma alumina com Nb, com composições iguais a 2, 4 e 8% m/m de óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$);

- Caracterização dos materiais preparados com auxílio de diferentes técnicas, entre elas a volumetria de nitrogênio, a porosimetria de mercúrio, a difratometria de raios-X e a análise química elementar;

- Avaliação dos materiais em microbalança termogravimétrica, simulando as condições reacionais empregadas nos processos de combustão e reforma com recirculação química;

- Avaliação dos materiais em reator de leito fixo acoplado a um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massa, simulando as condições reacionais empregadas nos processos de combustão e reforma com recirculação química.

3 - Revisão bibliográfica

Na literatura disponível são citados vários institutos de pesquisas que desenvolvem trabalhos relacionados aos processos de combustão e reforma com recirculação química (CLC e CLR), Alguns dos centros de pesquisas que atuam na área são; a Universidade de Tecnologia Chalmers (CHALMERS), Suécia, o Instituto Real de Tecnologia, Suécia, o Instituto de Carboquímica, Conselho Nacional de Pesquisas da Espanha (ICB-CSIC), Espanha, o Instituto de Tecnologia de Tóquio (TITECH), Japão, o Instituto de Pesquisas de Energia da Coreia (KIER), Coreia, a Universidade de Tecnologia de Viena (TUWIEN) Áustria, a Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega (NTNU), Noruega e no Brasil o Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais em colaboração com a PETROBRAS. Publicações de outros países do mundo também são encontradas, como por exemplo, de institutos de pesquisa do Canadá, Estados Unidos da América, China, entre outros.

3.1 - Combustão com Recirculação Química - CLC

A Combustão com Recirculação Química (CLC, “*Chemical-Looping Combustion*”) é uma tecnologia em desenvolvimento que objetiva a oxidação completa de combustível gasoso, ou seja, a combustão e consequente geração de calor, com intrínseca separação de CO₂ (LYNGFELT; JOHANSSON; MATTISSON; 2008). O processo é baseado na transferência de oxigênio proveniente do ar para o combustível através da ação de um transportador sólido de oxigênio, evitando assim o contato direto entre o combustível e o ar por diferentes propósitos (ADANEZ *et. al.*, 2012).

O princípio de funcionamento do CLC é atribuído a Lewis e Gilliland, que patentearam um processo intitulado “Produção de Dióxido de Carbono Puro” em 1954 (LEWIS; GILLIAND; SWEENEY, 1951; LEWIS; GILLIAND, 1954). Segundo Fan e Li (2010), pouco mais tarde, em 1960, foi proposto o processo de CLC, com o objetivo de gerar calor e energia, através da oxidação irreversível de um combustível gasoso pela ação de um composto, atualmente denominado de transportador de oxigênio (TO)

Estudos realizados nas décadas de 1980 e 1990 focaram no desenvolvimento de TOs eficientes para aplicação em processos CLC usando combustíveis gasosos como o metano e gás de síntese (WOLF; ANHEDEN; YAN, 2005).

No entanto, há controvérsias com relação ao idealizador do processo CLC. Trabalhos de dois renomados grupos, um do Departamento de Engenharia e Meio Ambiente do Instituto de Carboquímica (CSIC) de Zaragoza na Espanha e outro do Departamento de Engenharia Química e Tecnologia, Instituto Real de Tecnologia de Estocolmo na Suécia, apontam para Ritcher e Knoche como pioneiros neste tipo de combustão no ano de 1983 (ABAD *et. al.*, 2007; WOLF; ANHEDEN; YAN, 2005). O artigo de Ritcher e Knoche, publicado em 1983, não foi encontrado para consulta, entretanto, FAN e LI (2010), citam o mesmo artigo quando atribui o ano de 1960 como início das pesquisas relacionadas à combustão CLC.

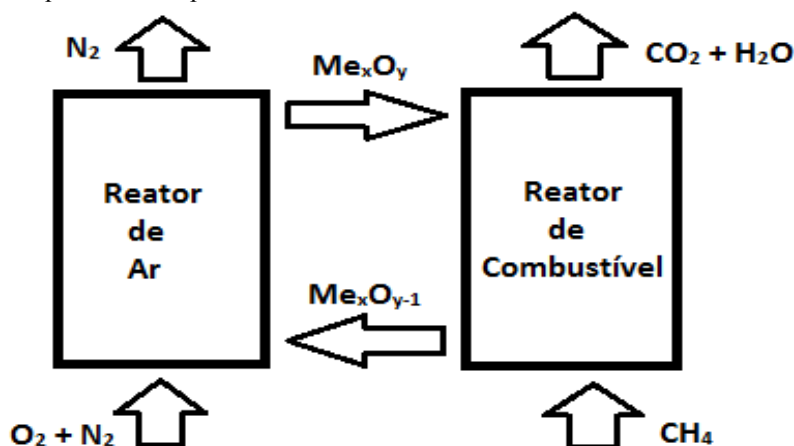
O processo configura-se pelo uso de dois reatores interconectados, o reator de ar, operando sob o regime de transporte pneumático, e o reator de combustível, operando sob o regime de leito fluidizado (HOSSAIN; LASA, 2008). O reator de combustível pode também ser classificado como sendo um reator de leito borbulhante ou leito lama.

Os transportadores de oxigênio (TOs), responsáveis pela oxidação do combustível, são compostos por óxidos metálicos na forma de grãos, podendo ser suportados ou mássicos, que circulam continuamente entre o reator de combustível e o reator de ar, sofrendo sucessivos ciclos de redução e oxidação.

Estudos preliminares de viabilidade sugerem que o CLC é um processo de combustão promissor, pois possibilita a captura e armazenamento de CO_2 de maneira eficiente e a baixo custo (HOSSAIN; LASA, 2008). Entretanto a aplicação deste processo em escala industrial depende, efetivamente, do desenvolvimento de TOs com alto desempenho e grande estabilidade (FAN; LI, 2010).

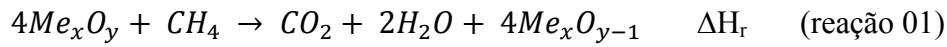
O processo de combustão CLC pode ser representado esquematicamente conforme o diagrama observado a seguir:

Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de combustão CLC.



Fonte: arquivo pessoal.

As equações seguintes representam as principais reações envolvidas no processo CLC:



A equação seguinte representa a reação de oxidação completa do metano, ou combustão, equivalente à soma das reações de CLC, sem levar em consideração o TO:



A primeira etapa do processo ocorre no reator de combustível (reação 01), onde um combustível gasoso, por exemplo o metano (CH_4), entra em contato com as partículas do TO em sua forma oxidada (Me_xO_y). Então o TO transfere oxigênio de sua estrutura ao combustível, reduzindo-se ao estado metálico (Me) ou a um estado menos oxidado (Me_xO_{y-1}); o combustível, por sua vez, oxida-se completamente, dando origem a uma mistura gasosa de CO_2 e H_2O .

O efluente do reator de combustível pode ser resfriado, condensando-se H_2O e obtendo-se CO_2 puro, que pode ser transportado e armazenado geologicamente ou ainda ser usado como reagente em outros processos industriais. Esta é a principal vantagem da combustão CLC em relação às demais tecnologias para captura de CO_2 , pois não existe a necessidade de unidades para separação, evitando-se perdas de energia e aumentos de custos de produção (ADANEZ *et. al.*, 2012).

A segunda etapa do processo ocorre no reator de ar (reação 2), onde o TO em seu estado metálico (Me) ou parcialmente reduzido (Me_xO_{y-1}) entra em contato com um fluxo de ar atmosférico ascendente. Neste momento o TO é regenerado, voltando ao seu estado mais oxidado (Me_xO_y), podendo então iniciar um novo ciclo redox. O efluente do reator de ar é constituído basicamente por N_2 e O_2 não reagido, entretanto, em alguns casos, observam-se também quantidades de CO_2 , provenientes da combustão de depósitos de carbono, acumulados no reator de combustível sobre a superfície do transportador.

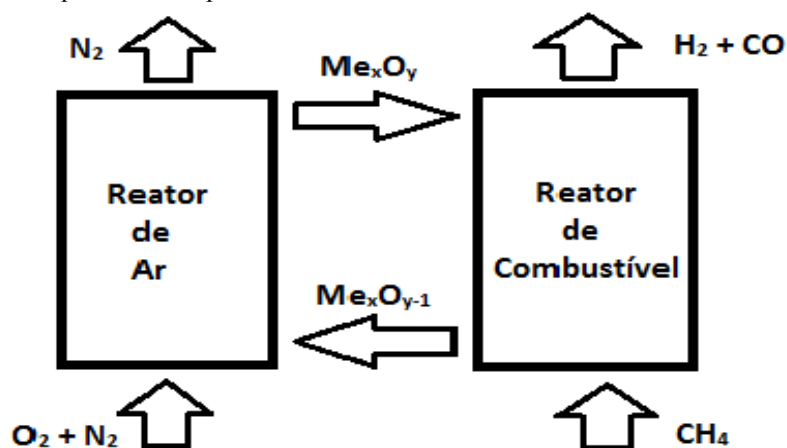
Levando-se em consideração os produtos das reações, entalpias de combustão e calor, gerados nas duas etapas do ciclo CLC, pode-se dizer que o processo é semelhante aos convencionais processos de combustão (reação 3), nos quais o combustível é queimado em contato direto com ar (ADANEZ *et. al.*, 2012; HOSSAIN; LASA, 2008).

Destaca-se entre as principais vantagens da combustão CLC, em relação aos convencionais processos de combustão e captura de carbono, a facilidade de separação de CO_2 , possibilitando economia de energia e aumento da eficiência global da ordem de 10 a 20% (GAYÁN *et. al.*, 2008). Observa-se também como vantagem deste processo de combustão, a minimização da formação do gás de efeito estufa NO_x , tendo em vista que a combustão ocorre em atmosfera isenta de nitrogênio e a reoxidação no reator de ar ocorre sem a presença de metano e em temperaturas menores (ISHIDA; JIN, 1996).

3.2 - Reforma com Recirculação Química - CLR

A Reforma com Recirculação Química (CLR, “*Chemical-Looping Reforming*”) é uma tecnologia em desenvolvimento que foi proposta em 2001 por Mattisson e Lyngfelt (RYDÉN *et. al.*, 2008; ORTIZ *et. al.*, 2012). Apesar de funcionar de maneira semelhante ao processo CLC, o processo CLR não tem como principal objetivo a geração de energia e sim a oxidação parcial do combustível com produção do gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$). O processo de reforma CLR pode ser representado esquematicamente conforme o diagrama a seguir:

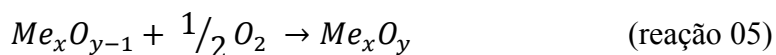
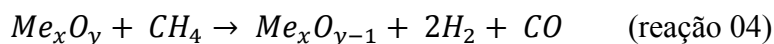
Figura 2 - Diagrama esquemático do processo de combustão CLR.



Fonte: arquivo pessoal.

Um dos fatores determinantes para escolha de determinado óxido metálico a ser usado como TO em CLC ou CLR é sua seletividade. O transportador de oxigênio ideal para CLR deve ser capaz de oxidar o combustível parcialmente, sendo seletivo para a formação do gás de síntese, com alto desempenho na conversão do combustível e mínima formação de depósito de carbono (RYDÉN *et. al.*, 2008).

As reações a seguir representam as reações envolvidas no processo de reforma CLR:



As publicações relacionadas à CLR deixam evidente que o produto do processo apresenta pequenas quantidades de CO₂ e H₂O misturadas ao gás de síntese, dependendo principalmente da seletividade do material empregado como transportador de oxigênio (TO) / catalisador e das condições de reação.

Quando se objetiva a produção de H₂ com elevada pureza, a mistura resultante do processo CLR pode então ser enviada a um reator de deslocamento gás-água (SHIFT), e através de uma reação catalítica exotérmica, CO e H₂O reagem, aumentando-se a concentração de H₂ e CO₂ (CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂). A mistura final segue para processos de purificação por adsorção a pressão modulada (PSA do inglês “*Pressure Swing Adsorption*”), destilação fracionada ou criogênica, ou ainda separação por membranas permeáveis a hidrogênio, como a membrana de paládio (NASCIMENTO, 2010).

Outra forma de obter gás de síntese com maior concentração de H₂ é adicionando-se vapor d’água ao combustível e neste caso, a reação de reforma catalítica a vapor (CH₄ + H₂O → 3H₂ + CO) e reação de deslocamento gás-água (SHIFT) alteram a composição gasosa do processo CLR. É possível, também, deslocar o equilíbrio da reação ao se adicionar CO₂ no reator de combustível e, neste caso, ocorre a reação catalítica de reforma seca (CH₄ + CO₂ → 2H₂ + 2CO). Observa-se que tanto a adição de H₂O como a de CO₂ ao combustível resulta na mitigação da formação de depósitos de carbono sobre os materiais, sejam eles transportadores de oxigênio ou catalisadores (RYDÉN *et. al.*, 2008).

Segundo Zafar e colaboradores, pode-se adaptar um processo CLC para operar em regime CLR com o mesmo TO, fornecendo menos ar na ou reduzindo o tempo de oxidação do transportador, assim forçando uma oxidação parcial (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT; 2006).

Segundo Rydén e Ramos (2012), é possível utilizar óxido de cálcio (CaO) como adsorvente em um processo cíclico do cálcio (CLP – “*Calcium Looping Process*”). O processo se baseia na reação exotérmica de formação do carbonato de cálcio, a partir da reação de CaO com CO₂ (CaO_(s) + CO_{2(g)} ↔ CaCO₃ ΔH= -172,9 KJ/mol). Desta maneira, pode-se adsorver o CO₂ da mistura resultante do processo de CLR, restando

apenas hidrogênio. Recupera-se o adsorvente através de uma calcinação e neste momento pode-se obter CO₂ puro (RYDÉN; RAMOS, 2012).

Segundo HE e colaboradores (2009), de maneira geral, pode-se comparar o processo de reforma CLR ao tradicional processo de oxidação parcial de hidrocarbonetos ($\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$). No caso do processo de oxidação parcial, uma planta para produção de oxigênio puro se faz necessária, acarretando em metade do capital investido na produção de gás de síntese (HE *et. al.*, 2009). No CLR o TO é responsável pelo fornecimento de O₂ e isso o torna favorável, eliminando custos de manutenção e energia gastos no processo de separação de O₂ (RYDÉN *et. al.*, 2008).

Podem ser observadas variações do processo de CLR, como é o caso do processo intitulado Reforma à Vapor do Metano em Duas Etapas (TSSRM - “*Two-step steam reforming of methane*”). Em ambos os processos o TO realiza a oxidação parcial do metano no reator de combustível, diferenciando-se na etapa de regeneração. No processo TSSRM, o TO é regenerado com vapor d’água, resultando na produção de hidrogênio segundo a reação de divisão da água ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y + \text{H}_2$). Apesar dos TOs apresentarem uma taxa lenta de reoxidação com vapor, quando comparado ao oxigênio do ar, esta reoxidação possibilita a fácil obtenção de hidrogênio puro, bastando para isso condensar o vapor do efluente do reator de oxidação (ZHU *et. al.*, 2010).

Kang e colaboradores (2010) apresentam um processo semelhante ao apresentado pela equipe de ZHU, entretanto, neste caso, é usado um sistema com três reatores: reator de combustível, onde ocorre o processo de oxidação completa (CLC); reator de vapor d’água, onde o TO é parcialmente oxidado com consecutiva produção de hidrogênio; e reator de ar, onde é obtida a oxidação completa do TO. Neste caso, afirma-se que o reator de ar pode aumentar a velocidade de reoxidação do TO. Neste trabalho foi realizado um estudo para seleção de transportadores favoráveis ao processo, baseando-se em dados relativos às propriedades físico-químicas e termodinâmicas (KANG *et. al.*, 2010).

3.3 - Reatores de Leito Fluidizado

Segundo a IUPAC, o reator de leito fluidizado pertence ao grupo dos reatores que operam em estado contínuo e se caracteriza através de um fenômeno físico provocado pela passagem de gás através de um sólido sob a forma de pequenas partículas, preferencialmente esferoidais. Quando um fluxo gasoso ascendente passa através de um leito dessas partículas, surgem forças contrárias à ação da gravidade. Quando esse fluxo

atinge valores críticos, o leito de partículas começa a ficar suspenso em um estado que se caracteriza por um movimento caótico intenso, expandindo e adquirindo fluidez. Os reatores de leito fluidizado apresentam vantagens como a diminuição do gradiente de concentração de reagentes e eficiência na transferência de calor, facilitando o controle de temperatura. No entanto, quando não controlado, observa-se a heterogeneidade do leito, caracterizada pela formação de bolhas que podem resultar em diminuição da seletividade do processo catalítico. Outra séria limitação é a exposição das partículas ao atrito, fenômeno que pode ocasionar a geração e o arraste de finos (IUPAC, 1995).

3.4 - Transportadores de oxigênio

Segundo Adanez *et. al.* (2012), mais de 700 materiais já foram testados como transportadores de oxigênio. A maior parte das pesquisas relacionadas aos processos CLC e CLR, observadas em literatura recente, usam TOs, suportados e mássicos, baseados principalmente nos metais Ni, Cu, Fe, Co e Mn, que têm sido investigados por diversos grupos de pesquisas por apresentarem bons resultados (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006).

Para a escolha do óxido metálico a ser utilizado como TO nos processos CLC e CLR, deve-se considerar os seguintes parâmetros (FAN; LI, 2010; KANG *et. al.*, 2010; GAYÁN *et. al.*, 2008):

- Alta capacidade de transporte de O₂;
- Tamanho de partículas adequado para fluidização;
- Resistência mecânica adequada, suficiente para suportar o stress associado à recirculação entre os dois reatores;
- Capacidade térmica e ponto de fusão adequado;
- Baixo grau de aglomeração;
- Estabilidade química e durabilidade;
- Alta eficiência de conversão e seletividade ao produto de interesse;
- Baixa formação de depósito de carbono;
- Custos e métodos de síntese adequados à escala industrial;

- Baixo impacto ambiental e à saúde.

Ressalta-se na literatura pertinente que a quantidade de material necessária para formar o leito do reator é inversamente proporcional às taxas de redução e oxidação e, desta maneira, quanto maiores as taxas, menores as quantidades necessárias para uma determinada escala de produção (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT; 2006).

Segundo García-Labiano e colaboradores (2004), durante a etapa de projeto de um sistema chemical-looping, devem-se levar em conta dois parâmetros chave: quantidade de TO e taxa de circulação do TO entre os dois reatores. Ambos os parâmetros estão diretamente interligados e dependem da capacidade de transporte de oxigênio e reatividade dos materiais.

Observou-se em literatura que os óxidos de ferro, apesar de apresentarem baixo custo, apresentam baixa taxa de redução e oxidação, sendo necessário utilizar uma grande quantidade de TO para converter o combustível. Isso demandaria grandes reatores, elevando o custo de construção e controle do processo.

Com relação ao cobre, observou-se também que o apresar de promissor pelo fato de apresentar reações exotérmicas durante as etapas de redução e oxidação e elevadas taxas de redução e oxidação. No entanto, ele apresenta baixo ponto de fusão (1080°C), ocasionando aglomeração do TO e, desta maneira, limitando a temperatura de operação.

3.5 - Transportadores suportados

Encontra-se na literatura o uso de óxidos metálicos suportados na superfície de compostos inertes; segundo Lyngfelt, Johansson e Mattisson (2008), esta metodologia, apesar de diminuir a quantidade de oxigênio livre por unidade de massa, pode ser justificada levando-se em consideração os ganhos de porosidade, reatividade, manutenção da estabilidade da microestrutura e aumento da condutividade iônica.

Salvo algumas exceções, a maioria das reações de redução dos TOs com metano são endotérmicas. Por este motivo, calor deve ser adicionado para que a reação ocorra. Observa-se também que as reações de reoxidação dos transportadores com ar são, em sua maioria, fortemente exotérmicas. Para facilitar a reação endotérmica e aumentar a cinética no reator de combustível, os TOs devem ter a capacidade de armazenar e transferir a energia gerada no reator de ar (KANG *et. al.*, 2010).

Entre os diferentes materiais inertes utilizados como suporte para os TOs, pode-se citar: Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 (pura ou estabilizada com Y_2O_3 , MgO ou CaO), bentonita, sepiolita, etc. (ADANEZ, *et. al.*, 2012).

3.6 - Aluminas utilizadas como suporte

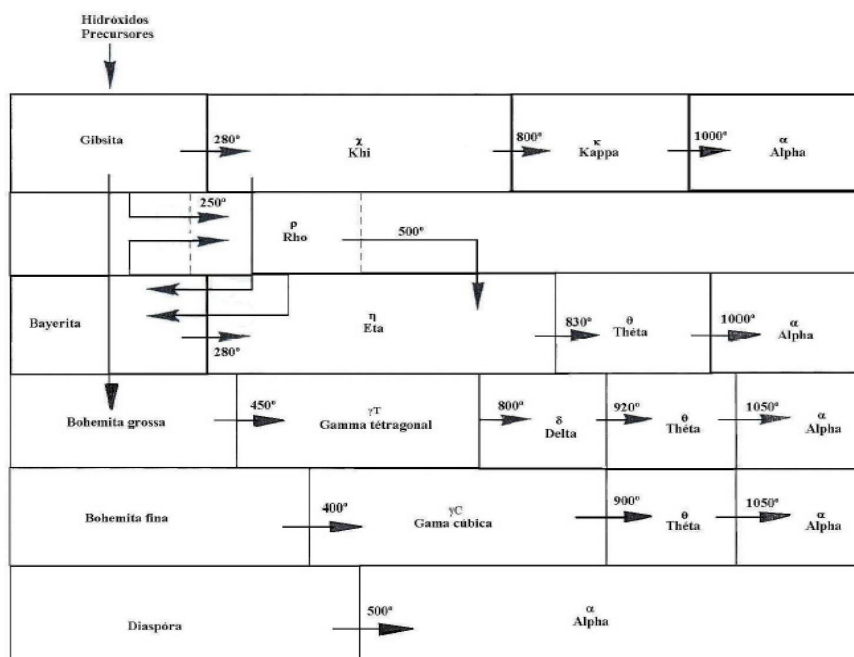
Alumina tem sido considerada, por diversos autores, como um suporte favorável, por melhorar as propriedades de fluidização e estabilidade térmica. TOs compostos por óxido de níquel suportados em aluminas apresentam o óxido (TO) altamente disperso, o que contribui para uma menor tendência à aglomeração quando o material é reduzido (HOSSAIN e DE LASA, 2008). Em comparação com TOs mássicos, ou seja, transportadores baseados apenas em óxidos metálicos capazes de transferir oxigênio, os óxidos suportados apresentam alta reatividade com combustíveis gasosos, baixos coeficientes de atrito e diminuem os depósitos de carbono (ADANEZ *et. al.*, 2012).

Observando-se os dados apresentados por Kang e colaboradores (2010), pode-se dizer que a alumina é um dos suportes mais favoráveis, considerando-se os quesitos ponto de fusão ($\text{PF}=2054^\circ\text{C}$) e capacidade calorífica, pois esta é superior às capacidades de óxidos de magnésio, silício, titânio, nióbio, zircônio e lantânio.

Alumina é a terminologia utilizada para as diferentes fases cristalinas dos óxidos de alumínio (Al_2O_3), amplamente utilizada na catálise, ciência dos materiais, cerâmica e mineralogia. É usualmente empregada na catálise como catalisador e suporte para o preparo de catalisadores, devido à sua alta estabilidade térmica após calcinação, elevada resistência mecânica, diversidade de estruturas cristalinas, que podem conferir ao material elevada porosidade e área específica, além de seu baixo custo (CAHN; HAASEN; KRAMER, 2005). Estes óxidos são sólidos metaestáveis obtidos pelo aquecimento a temperaturas elevadas dos hidróxidos precursores, entre eles o tri-hidróxido, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o oxi-hidróxido, $\text{AlO}(\text{OH})$. O tratamento térmico destes precursores, sejam eles cristalinos ou não, conduz a uma determinada fase cristalina devido à decomposição com liberação sob a forma de água, de parte dos grupos hidroxilas e prótons, resultando deste modo nas chamadas aluminas de transição ou ativas (RODRIGUES; ZACHARIAS, 1992).

Estudos revelam a existência de sete fases cristalinas das aluminas de transição [alfa (α), gama (γ), delta (δ), eta (η), teta (θ), kapa (κ), e chi (χ)], que podem ser obtidas conforme o descrito no diagrama a seguir:

Figura 3 - Diagrama das transições de fases dos hidróxidos de alumínio.



Fonte: CASTEL, 1990.

Apesar da aparente simplicidade em sua estrutura molecular, a estrutura da alumina depende sobretudo das características do precursor (tamanho e morfologia do cristal, fase cristalina, pureza, etc) e das condições de tratamento térmico (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de calcinação e atmosfera) (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Na forma alfa ou corundum, o óxido de alumínio pode apresentar propriedades como baixa reatividade química, alto isolamento térmico e elétrico, além de elevada dureza; entretanto, apresenta baixa área específica e baixo volume de poros, sendo empregado também como ferramenta abrasiva, lixas e elementos moedores.

A alumina de transição mais utilizada na catálise é a gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), que pode apresentar elevada área específica, entretanto a temperatura de trabalho deve ser mantida abaixo de 800°C, evitando-se a transformação desta fase (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Em catálise observa-se uma infinidade de combinações de materiais, onde a alumina é usada com suporte e também como fase ativa. Por exemplo, observa-se o uso de catalisadores baseados em aluminas na engenharia aeroespacial, como catalisadores Ir/ Al_2O_3 de decomposição da hidrazina em sistemas micropropulsivos empregados no controle e correção de órbita de satélites (Cruz *et. al.*, 1989).

3.7 – Óxido de níquel como transportador de oxigênio.

O níquel é um metal de transição externa, de símbolo Ni, pertencente à família VIII B, número atômico 28 e massa atômica 58,69. Observa-se a existência de níquel com diferentes estados de oxidação (0, +1, +2 e +3), sendo +2 o estado mais comum.

Na forma de óxido, são muitas vezes usados como catalisadores, em diversos processos industriais de hidrogenação e desidrogenação, como por exemplo, na indústria alimentícia onde é empregado na produção de margarina via hidrogenação de óleos vegetais. (ANDRADE; SILVA, 2004; MAGALHÃES, 2013).

Catalisadores contendo níquel suportado em alumina e sílica apresentam boas propriedades catalíticas e custo comparativamente reduzido (SAHLI *et. al.*, 2006).

Peres (2011) trabalhou na obtenção de óxidos de níquel e cobalto suportados em alumina, observando que o espinélio NiCo_2O_4 , quando calcinado a 750°C , apresenta baixo depósito de carbono, sendo apropriado para a reação de oxidação parcial do metano.

Inúmeros trabalhos utilizam compostos baseados em níquel e outros metais para produção de gás de síntese através de reações de reforma a vapor de metano (SEO *et. al.*, 2009), deslocamento gás-água (SHIFT), reforma seca (MESHKANI; REZAEI, 2011) e oxidação parcial (VELLA *et. al.*, 2011).

Também são encontradas na literatura várias publicações que utilizam compostos baseados em níquel e outros metais para produção de gás de síntese através de reações de reforma a vapor de metano (SEO *et. al.*, 2009), deslocamento gás-água (SHIFT), reforma seca (MESHKANI; REZAEI, 2011) e oxidação parcial (VELLA *et. al.*, 2011).

Nos processos CLC e CLR os TOs baseados em óxido de níquel (NiO) são os mais amplamente abordados na literatura por terem mostrado alta reatividade e alto desempenho em temperaturas elevadas, quando empregados em CLC (ADANEZ, *et. al.*, 2012). TOs baseados em níquel suportam temperaturas de trabalho na ordem de 900 a 1100°C , sendo os pontos de fusão do NiO e do Ni iguais a 1955°C e 1455°C , respectivamente. E quando operados em CLC podem atingir conversões de combustível próximas a 100% (GAYÁN *et. al.*, 2008). A elevada temperatura de fusão o faz adequado aos processos de CLC e CLR (KANG *et. al.*, 2010).

Observa-se também que o óxido de níquel possui restrições termodinâmicas e estas impedem que o combustível seja totalmente convertido em CO_2 e H_2O , resultando também em pequenas quantidades de CO e H_2 na saída do reator de combustível, quando operado em regime CLC. Acima de tudo, o uso de transportadores baseados em níquel

requer medidas de controle e segurança, devida à sua elevada toxicidade. (LYNGFELT; JOHANSSON; MATTISSON, 2008).

Outra problemática envolvida no uso deste óxido se deve ao custo, pois o óxido de níquel não figura entre os óxidos metálicos mais baratos, entretanto, este problema pode ser contornado, usando-se transportadores suportados, com baixos teores de níquel (ADANEZ *et. al.*, 2012).

Zafar *et. al.*, realizaram estudos em reator de leito fluidizado e constaram que TOs baseados em níquel são também adequados a CLR, apresentando boa seletividade e conversão do combustível com elevada taxa de reação. Por outro lado, constaram que transportadores baseados em F_2O_3 , Mn_3O_4 e CuO apresentam baixa seletividade e produzem mais CO_2 e H_2O além de CH_4 não reagido (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT; 2005).

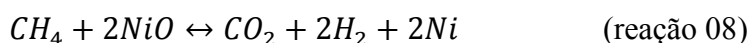
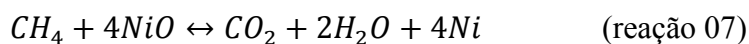
Segundo Rydén e colaboradores, os resultados obtidos para CLR com catalisadores de níquel são encorajadores. Foram testados transportadores baseados em NiO suportados em $MgAl_2O_3$, $\gamma-AL_2O_3$ e $\alpha-AL_2O_3$, em condições de CLC e CLR. Os testes foram realizados em sistema com reatores de leito fluidizado interconectados (escala de bancada), com operação contínua, variando-se as temperaturas e condições de fluxo de combustível e ar. Os resultados mostraram que altas temperaturas são favoráveis para CLC e CLR, aumentando a conversão de combustível. Observou-se a formação de depósitos de carbono em algumas condições; esta formação pode ser minimizada com adição de vapor d'água e CO_2 ao combustível (Rydén; Lyngfelt; Mattisson, 2008).

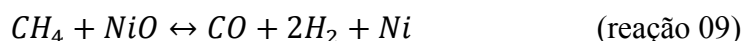
Segundo Ortiz e colaboradores, para realizar a modelagem, projeto, simulação e otimização dos processos de CLC e CLR, é necessário conhecer a cinética de todas as reações que ocorrem nos reatores de combustível e de ar (ORTIZ *et. al.*, 2012). As principais reações envolvidas nos processos de CLC e CLR utilizando-se de transportadores baseados em Ni podem ser observadas a seguir:

Reator de ar



Reator de combustível





Entre as reações citadas acima, que ocorrem no reator de combustível, observam-se as reações de transporte de oxigênio; reações de 07 a 11. Estas reações gás-sólido são as reações que caracterizam os processos CLC e CLR. Juntamente a estas, ocorrem reações catalíticas como deslocamento gás-água (SHIFT), reforma a vapor e reforma seca. As reações catalíticas alteram os perfis de concentração dos gases no reator, além de causar mudanças nas taxas de reação dos transportadores de oxigênio (ORTIZ *et. al.*, 2012).

Ortiz e colaboradores citam o trabalho de Kolbitsch, que testaram catalisadores baseados em níquel em uma planta piloto CLC de 140 KW. Foi observado por Kolbitsch e colaboradores que a atividade dos transportadores não foi constante e que depende do grau de redução do transportador. À medida que o transportador se reduz, mais níquel metálico é formado, contribuindo para um aumento na conversão do CH₄ e concentração de H₂ e CO; comprovando que o transportador também realiza a reforma do metano catalisada pelo níquel metálico formado (ORTIZ *et. al.*, 2012).

3.8 – Óxido de nióbio como transportador de oxigênio

O Nióbio (Nb) é um metal de transição externa, com estados de oxidação comuns de +3 e +5, pertencente à família VIII B na classificação periódica dos elementos, possui número atômico 41 e massa atômica 92,9.

O Brasil detém as maiores reservas mundiais de nióbio, aproximadamente 98%, seguido pelo Canadá (1,5%) e outros países. Figura também como o maior produtor mundial deste metal (90%); as principais reservas concentram-se no estado de Minas Gerais, principalmente no município de Araxá (90%), seguido por Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba (PEREIRA Jr; ROSA, 2012).

Inicialmente amorfo, começa a se cristalizar em uma estrutura chamada “T” em temperaturas de 500°C a 830°C. Em temperaturas entre 830 a 1000°C é observada a forma “M”. Esta transição continua mais rapidamente em temperaturas superiores a 1000°C quando se obtém a forma “H”. Além das formas de óxidos puros “T”, “M”, e “H”, observam-se também menções a formas “TT”, “B”, “N” e “P”. Diversos fatores

influenciam a formação das diversas fases cristalinas, entre eles a temperatura, taxa de aquecimento e tempo de calcinação, além do precursor utilizado (NOWAK; ZIOLEK, 1999; BRAYNER e BOZON-VERDURAZ, 2003; BRAGA, 2007.).

Atualmente observa-se seu uso na indústria aeroespacial, como, por exemplo, nas ligas nióbio-níquel como componentes em turbinas de aviões; ligas nióbio-titânio formam supercondutores. Também é utilizado na metalurgia, na indústria automobilística, na exploração de óleo e gás, na produção de ferramentas especiais e na preparação de catalisadores (PEREIRA Jr., 2009).

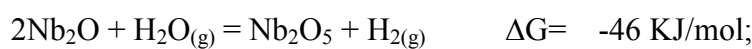
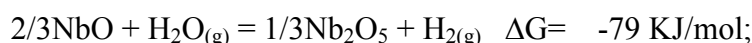
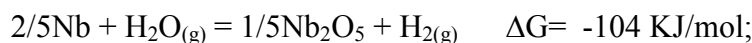
As diferenças de eletronegatividade e raio iônico entre o nióbio e os átomos vizinhos na tabela periódica é pequena, entretanto, é intrigante como as propriedades catalíticas deste metal se diferenciam dos demais compostos de sua vizinhança. Devido a este fato, intensificaram-se as pesquisas de aplicação catalítica e desenvolvimento de materiais compostos por nióbio nos últimos 20 anos (TANABE, 2003).

Em catálise, provavelmente, as propriedades mais conhecidas dos diversos compostos de nióbio (óxidos, sulfetos, fosfatos e carbetos) são: sua pronunciada superfície ácida (ABDEL-REHIM *et. al.*, 2006); propriedades redox; e fotosensibilidade (TANABE, 2003). Em particular, o pentóxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$), também conhecido como ácido nióbico, apresenta fortes propriedades ácidas de superfície, sendo utilizado como catalisador sólido de alta performance catalítica para reações de catálise ácida, onde moléculas de água participam das reações ou são liberadas (TANABE, 2003). Isto permite a aplicação deste composto, utilizado como fase ativa e também promotor, em reações catalíticas como: desidratação de alcoóis para produção de olefinas ou éteres; desidrogenação de parafinas de cadeia longa para produção de olefinas; desidrogenação oxidativa de alcanos e formação de alcenos; oxidação parcial de metano para produção de metanol ou formaldeído; reações de esterificação; hidrólise; fotocatalise; hidrotreatamento para remoção de óxidos de nitrogênio e enxofre, entre outras (TANABE, 2003; ABDEL-REHIM *et. al.*, 2006). Entretanto a aplicação industrial destes compostos de nióbio é restrita, devido ao preço da matéria prima e dificuldade no controle de suas propriedades texturais (ABDEL-REHIM *et. al.*, 2006).

Não existem na literatura publicações sobre transportadores de oxigênio baseados em nióbio. Entretanto, devido à experiência adquirida no LCP/INPE, relacionada à síntese de materiais compostos por nióbio e sua aplicação catalítica em motores de veículos de lançamento e propulsão de satélites espaciais, decidiu-se testar este material na forma de óxido nos processos CLC e CLR. Deste modo, em estudos prévios desenvolvidos no LCP-

INPE, aplicando-se óxido de nióbio mássico como TO, constatou-se que este é altamente seletivo para a reforma (CLR), apesar de apresentar baixo percentual de oxigênio disponível por unidade de massa e baixa taxa de reação no transporte de oxigênio, devido ao baixo número de sítios ativos. Desta maneira, acreditou-se que estes problemas poderiam ser contornados, isto é, que a taxa de transporte de oxigênio poderia ser maximizada, por exemplo, adicionando-se a fase ativa sobre um suporte com alta área específica.

Kang e colaboradores demonstram que óxidos de nióbio têm propriedades favoráveis para a utilização nos processos CLC e CLR, tais como as temperaturas de fusão elevadas do Nb (2477°C), do NbO (1937°C), do NbO₂ (1902°C) e Nb₂O₅ (1512°C); além de apresentarem termodinâmica favorável à produção de hidrogênio a partir de sua reoxidação com água a 600°C (KANG *et. al.*, 2010):



Observou-se também nas pesquisas preliminares realizadas no LCP-INPE, que na reação com o metano, uma quantidade considerável de carbono é formada. Acredita-se que a presença do carbono propicie a formação do carbetos de nióbio, sendo esta estrutura a responsável por exercer atividade catalítica de reforma do metano. Esta atividade foi evidenciada por testes catalíticos de hidrogenação de etileno, conduzida a 100°C e em reator de leito fixo, carregado com catalisador de nióbia sobre alumina na presença de mistura etileno e hidrogênio. A reação de hidrogenação foi comprovada pela existência de etano na mistura gasosa efluente do reator, analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Entretanto existem indícios de que estes carbetos de nióbio desativam, pois o rendimento da reação de hidrogenação do nióbio diminui com o passar do tempo.

4 - Materiais e Métodos

Os trabalhos experimentais desenvolvidos podem ser divididos nas seguintes etapas:

- Preparação dos transportadores de oxigênio, com diferentes teores de óxido de níquel ou óxido de nióbio, suportados sobre alumina;
- Caracterizações texturais, físicas e químicas dos transportadores de oxigênio;
- Avaliação reacional dos transportadores de oxigênio na reação de oxidação do metano.

4.1 - Materiais utilizados

4.1.1 - Líquidos

Para a obtenção dos transportadores de oxigênio, impregnou-se o suporte com soluções aquosas de sais solúveis. Para a preparação destas soluções utilizou-se de água deionizada. A água deionizada foi obtida através de um sistema em série composto por filtro, destilador e deionizador.

Neste sistema, a água proveniente da rede de distribuição passa por um filtro da marca JVC, sendo o elemento filtrante composto por carvão ativado e sílica. Posteriormente, a água é destilada em destilador do tipo Pilsen, da marca TECNAL e modelo TE-2801. Na etapa seguinte, a água passa por um deionizador da marca PERNUTION, modelo DE-1800, contendo uma coluna de resina de troca iônica mista, a fim de remover os sais solúveis remanescentes e, conseqüentemente, aumentando a sua pureza.

4.1.2 - Sólidos

Para a obtenção dos transportadores de oxigênio, utilizou-se dos seguintes reagentes comerciais P.A.:

- Alumina, Al_2O_3 , PURALOX NWA-155, granulometria 100 a 500 μm , marca SASOL, lote nº B20938 de 21/07/2006;
- Nitrato de níquel hexa-hidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, marca Vetec, lote nº 1107570 de 09/2011;

- Oxalato de nióbio amoniacal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$, marca CBMM, lote nº AD/2468 de 09/2002.

4.1.3 - Gases

Utilizou-se dos seguintes gases:

- Argônio 5.0 (Ar), marca Air Liquide, pureza mínima 99,999%;
- Hélio 5.0 (He), marca Air Liquide, pureza mínima 99,999%;
- Nitrogênio 5.0 (N_2), marca Air Liquide, pureza mínima 99,999%;
- Metano (CH_4), marca Air Liquide, pureza mínima 99,995%;
- Oxigênio (O_2), marca Air Liquide, pureza mínima 99,999%;
- Dióxido de Carbono (CO_2), marca Linde, pureza mínima 99,99%;
- Mistura 5% H_2/N_2 , marca Air Liquide, desvio máximo $\pm 0,05\%$;
- Mistura padrão primário, contendo 5% Metano, 1% hidrogênio, 5% dióxido de carbono, 2% monóxido de carbono, 1% oxigênio, 1% hélio, sendo o balanço em argônio, da marca Linde, desvios máximos $\pm 0,05\%$.

4.2 - Síntese dos transportadores de oxigênio (TOs)

Os TOs das séries óxido de níquel (NiO) e óxido de nióbio (Nb_2O_5), com teores de 2, 4 e 8% m/m em óxido, foram preparados através de impregnações incipientes sucessivas de uma alumina (Puralox NWA-155), empregando soluções aquosas dos respectivos precursores.

Antes da etapa de impregnação, foi necessária a determinação do volume poroso do suporte através da técnica de ponto úmido (do inglês “*wet point*”), para se definir o volume de solução a ser adicionado a uma determinada massa de suporte alumina.

4.2.1 - Determinação de ponto úmido

Através da técnica denominada “ponto úmido”, pôde-se determinar a quantidade de água que a alumina porosa, usada como suporte, é capaz de absorver. Esta quantidade está diretamente relacionada com o volume de poros intrapartícula do material.

Nesta determinação, empregou-se uma porção de aproximadamente 35 g de alumina Puralox NWA-155, previamente secada em estufa a 120°C por 2 horas. Então, foram separadas alíquotas de aproximadamente 3 g em cadinhos de porcelana e mantidas sob vácuo em dissecador, minimizando-se a absorção de umidade do ar. Com o auxílio de uma proveta de 2,0 mL, adicionou-se água à amostra, gota a gota, intercalando-se aos períodos de adição de água, períodos de homogeneização do material, operação esta realizada com o auxílio de uma espátula metálica.

No início, observou-se que após a homogeneização, o material retorna a seu estado inicial, na forma de pó fino não aglomerado. Com a evolução da adição de água, observou-se uma tendência crescente de aglomeração e dificuldade para retornar ao estado inicial, ou seja, de pó. O ponto final da análise é determinado pela presença da umidade na superfície externa do pó, caracterizado pela sua aglomeração, na espátula ou na superfície do cadinho de porcelana. Por ser uma análise pouco precisa, devido à subjetividade na avaliação de seu ponto final, o teste foi repetido 10 vezes, empregando 10 alíquotas.

Obteve-se para a alumina empregada neste trabalho (NWA-155) o volume de $0,49 \pm 0,02$ mL/g; Adotou-se durante as impregnações do suporte alumina com as soluções contendo os metais Ni e Nb o valor de 80% do volume obtido na análise de *ponto úmido*, ou seja, 0,39 mL/g.

4.2.2 - Impregnação Incipiente

A técnica de impregnação, em geral, pode ser definida como deposição de uma substância na superfície de um suporte. A técnica de impregnação incipiente, ou impregnação seca, consiste em introduzir determinada quantidade do componente ativo em solução, em um volume correspondente ao volume de poros do suporte. Após a introdução da solução com o componente ativo, deve-se evaporar o solvente e então calcinar, a fim de decompor o composto precursor, em geral sob a forma de sal, e fixando o metal em toda a superfície do suporte poroso (CIOLA, 1981). Este método é recomendado para deposição de espécies que possuem baixa interação com o suporte ou deposição de quantidades superiores ao número de sítios de adsorção da superfície do suporte (IUPAC, 1995).

4.2.3 - Impregnação com Níquel

Neste trabalho, conforme já mencionado anteriormente, decidiu-se impregnar o suporte com um volume de solução igual a 80% m/m do volume poroso determinado pela metodologia do “ponto úmido”. Esta redução no valor do volume tem como intuito evitar excesso de solução, ocasionado pela à diminuição do volume poros do suporte após cada impregnação. Este efeito de redução do volume pode resultar em um excesso de solução nas impregnações secundárias e, com isso, parte da solução pode ficar fora dos poros do suporte, diminuindo a dispersão, causando surgimento de partículas não aderidas, perda de material no cadinho e alterações dos teores finais de óxido metálico no suporte.

De posse do volume poroso do suporte, determinado por “ponto úmido”, dos teores de óxidos metálicos desejados para a fase ativa (2, 4 e 8 % m/m), da massa de suporte (15 g por unidade do teor de óxido metálico) e das solubilidades do sais precursores de nitrato de níquel hexa-hidratado ($\approx 0,98$ g/mL a 25°C), pôde-se determinar a concentração das soluções precursoras usadas nas etapas de impregnação.

Foram preparadas duas soluções aquosas de nitrato de níquel hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com as seguintes concentrações:

- Primeira - 0,2031 g/mL, suficiente para adição de 2% m/m de óxido de níquel sobre o suporte, utilizando-se de 0,39 mL de solução por grama de suporte.
- Segunda - 0,4062 g/mL, suficiente para adição de 4% m/m de óxido de níquel sobre o suporte, utilizando-se de 0,39 mL de solução por grama de suporte.

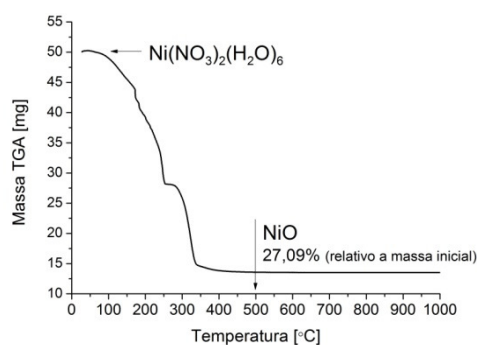
As soluções foram preparadas utilizando-se de balanças com precisão analítica, balões volumétricos calibrados e técnicas de transferência de massa quantitativas. A dissolução completa do sal de níquel foi obtida facilmente, tendo em vista que as concentrações das soluções são muito inferiores ao limite de solubilidade.

Observou-se que, durante o processo de dissolução do nitrato de níquel, a solução apresenta redução de temperatura, ou seja, a reação é endotérmica. Utilizou-se água a temperatura ambiente, inicialmente 25°C e pH igual a 6,5. Durante a preparação da solução com 0,2031 g/mL de nitrato de níquel, a temperatura variou de 25 para 21,6°C; sendo o pH da solução obtida igual a 3,6. Já com a solução com 0,4062 g/mL de nitrato de níquel, a temperatura variou de 25 para 18,7°C, apresentando após dissolução um pH igual a 3,2. Ambas as soluções apresentam coloração verde, a intensidade da cor aumentando com o aumento da concentração.

Inicialmente, impregnou-se 2% m/m de óxido de níquel. Para isso, uma alíquota de aproximadamente 50 g de alumina foi previamente secada em estufa a 120°C por 2 horas. Em seguida, após resfriamento sob vácuo em dessecador, foi pesada uma massa de 45,0087 g, à qual foi adicionado um volume de 17,60 mL da solução de nitrato de níquel, previamente preparada com concentração de 0,2030 g/mL. Esta adição foi realizada gradualmente, com o auxílio de uma bureta de 25,00 mL, intercalando-se períodos de adição da solução com períodos de homogeneização do material. O processo de adição da solução foi realizado em aproximadamente 10 minutos.

Após a adição da solução de nitrato de níquel ao suporte, realizou-se uma calcinação para decomposição do sal, fixando-se desta maneira o óxido de níquel na superfície da alumina porosa. A temperatura de decomposição do sal foi obtida através de análise termogravimétrica, resultado apresentado a seguir:

Figura 4 - Decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado.



Fonte: arquivo pessoal.

A calcinação para decomposição do sal de níquel foi realizada em forno tipo mufla da marca EDG, modelo FI-3 e programador de temperatura, marca Novus, modelo N1100. Sob um fluxo de 200 mL/min de ar, o material foi aquecido da temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) até 130°C, permanecendo neste patamar por 30 minutos para evaporação do solvente. Em seguida, elevou-se a temperatura para 550°C e manteve-se o patamar final por 30 minutos, temperatura suficiente para a formação do óxido. O processo de aquecimento foi realizado a uma taxa de 2,5°C/min. Após o resfriamento natural do forno, reservou-se um terço da massa obtida na primeira impregnação, cerca de 15,2930 g contendo aproximadamente 2% NiO/Al₂O₃. Antes da calcinação, observou-se que o material impregnado apresenta coloração verde característica do nitrato de níquel, que após a decomposição térmica do sal torna-se azul, característica de aluminato de níquel.

Gayán e colaboradores estudaram CLC utilizando-se de transportadores baseados em óxidos de níquel suportados sobre alumina Puralox NWA-155. Nesse estudo também foi realizada impregnação seca com solução de nitrato e calcinação à temperatura de 550°C com atmosfera de ar para decomposição do sal e fixação de óxido (GAYÁN *et. al.*, 2008).

A massa de 30,5872 g, equivalente a dois terços da massa obtida após a primeira etapa de impregnação, foi submetida a uma nova impregnação, adicionando-se mais 2% m/m de óxido de níquel. Utilizou-se de dois terços do volume de solução usada na primeira impregnação (11,73 mL). Os procedimentos de impregnação e posterior calcinação foram realizados da maneira descrita na primeira etapa.

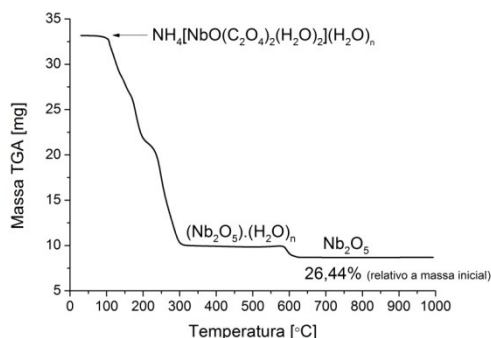
Após o tratamento térmico da segunda etapa de impregnação, reservou-se metade da massa obtida, equivalente a um terço da massa inicial somada a 4% m/m de NiO. Esta massa de 15,6060 g foi submetida a uma terceira etapa de impregnação. Ao material contendo teoricamente 4% m/m de óxido de níquel, foram adicionados 5,87 mL de uma segunda solução aquosa de nitrato de níquel, esta de concentração 0,4062 g/mL. Os procedimentos de impregnação e posterior calcinação foram realizados de maneira idêntica às duas etapas iniciais.

4.2.4 - Impregnação com Nióbio

As preparações dos materiais de óxido de nióbio suportado em alumina (2, 4 e 8% m/m de Nb₂O₅/Al₂O₃), seguiram metodologia semelhante à usada nas preparações dos materiais de óxido de níquel.

Tendo em vista que a hidratação do material varia, realizou-se a decomposição termogravimétrica com aquecimento até 1000°C, possibilitando a quantificação do percentual de óxido obtido e a sua temperatura de decomposição. Determinou-se, neste caso, que a massa do sal resulta em 26,44 % m/m de óxido de nióbio e que a temperatura de 550°C é suficiente para a decomposição térmica do sal precursor de nióbio, o oxalato de nióbio amoniacal. O resultado pode ser observado a seguir:

Figura 5 - Decomposição térmica do oxalato de nióbio amoniacal.



Fonte: arquivo pessoal.

Durante a preparação da solução precursora de nióbio, utilizou-se das mesmas técnicas descritas na preparação da solução de nitrato de níquel. Entretanto, tendo em vista que a concentração desejada está próxima ao limite de solubilidade do sal ($\approx 0,23$ g/mL a 25°C), a sua dissolução completa necessitou de um aquecimento brando, aproximadamente 50°C , para elevar a solubilidade do sal ($\approx 0,7$ g/mL). Durante o processo de dissolução a temperatura inicial, anterior ao aquecimento, variou de 25 para 20°C , caracterizando ser uma reação endotérmica. A solução final incolor apresenta pH igual a $0,7$.

Inicialmente separou-se uma alíquota de $45,0100$ g de alumina. Esta alumina foi previamente tratada termicamente para remoção de umidade a 120°C , durante 2 horas e, posteriormente resfriada em dessecador. Adicionou-se a esta alíquota de alumina um volume de solução aquosa de oxalato de nióbio amoniacal suficiente para adição de 2% m/m de óxido de nióbio ($V=17,60$ mL, $C=0,1973$ g/mL) ao suporte, seguindo-se o mesmo procedimento utilizado na impregnação com óxido níquel. Posteriormente, a amostra foi submetida a um tratamento térmico a 550°C para decomposição do sal, obtendo-se a massa de $45,9955$ com teor de 2% m/m de óxido de nióbio sobre alumina.

Na segunda etapa, adicionou-se um volume de $11,73$ mL da solução precursora, equivalente a dois terços do volume utilizado na primeira etapa de impregnação, a dois terços da massa obtida na primeira impregnação ($30,6685$ g). Os procedimentos de impregnação e posterior calcinação foram realizados da maneira descrita anteriormente.

A baixa solubilidade do sal precursor de oxalato de nióbio amoniacal impossibilitou que se impregnasse um teor de 4% m/m de óxido metálico ao suporte alumina já contendo 4% m/m, como descrito na terceira etapa da preparação do transportador de níquel. Devido a este fator limitante, utilizou-se de duas etapas consecutivas para a adição do teor restante. Na terceira etapa, foram então adicionados $5,87$ mL de solução precursora à massa de $15,95$ g, ou seja, metade da massa obtida na

segunda etapa, seguindo-se com a calcinação para decomposição do sal. Finalmente, realizou-se uma quarta etapa de impregnação, adicionando-se um volume de solução precursora igual ao usado na terceira etapa e consecutiva calcinação para decomposição do sal e fixação do óxido de nióbio ao suporte.

4.2.5 - Calcinação final

Após as etapas de impregnação, seguidas de calcinação para previa decomposição dos precursores a 550°C, os materiais passaram por um tratamento térmico final. Esta calcinação final foi realizada em forno tipo mufla da marca EDG, modelo FC-2 e programador de temperatura marca EDG e modelo 10 P-S. Sob um fluxo de 200 mL/min de ar comprimido, os materiais foram aquecidos da temperatura ambiente a 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min e mantidos neste patamar por 3 horas. Esta calcinação realizada a 1000°C foi escolhida em função da temperatura máxima de operação dos processos CLC e CLR neste trabalho ser de 950°C.

4.3 - Caracterizações dos transportadores de oxigênio (TOs)

A alumina NWA-155 e os TOs calcinados a 1000°C foram caracterizados através das seguintes técnicas:

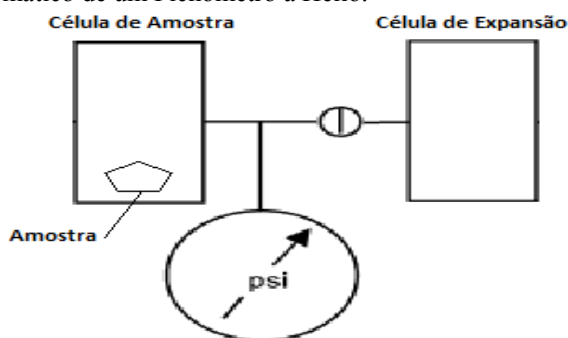
4.3.1 - Picnometria a gás hélio

A picnometria a gás hélio é uma técnica amplamente utilizada para determinação do valor de massa específica de amostras sólidas com formas regulares, irregulares, em pedaços ou em pó, porosas ou não. O hélio é o gás mais adequado para esta análise, pois o mesmo possui pequeno diâmetro, sendo capaz de penetrar até mesmo nos menores poros.

As análises foram realizadas em picnômetro automático, modelo Ultrapyc1200e, da marca Quantachrome Instruments, instalado no LCP-INPE em Cachoeira Paulista - SP. Para a realização das análises os materiais foram secados em estufa a 120°C por 2 h. O princípio de funcionamento do equipamento pode ser observado no manual do fabricante (QUANTACHROME, 2011).

O diagrama a seguir descreve, de maneira simplificada, um picnometro de gás hélio:

Figura 6 - Diagrama esquemático de um Picnômetro a Hélio.



Fonte: arquivo pessoal.

O equipamento realiza corridas sucessivas, impondo pressão à célula de amostra e em seguida expandindo o volume para a célula de expansão. A partir da variação de pressão na expansão, o equipamento calcula o volume real ocupado pela amostra e, conseqüentemente sua massa específica.

Simplificadamente o valor do volume da amostra é equivalente a:

$$V_{amostra} = V_{célula} - \frac{V_{expansão}}{\left(\frac{P_{inicial} - P_{ambiente}}{P_{final} - P_{ambiente}}\right) - 1}$$

Após a determinação do volume específico é possível a obtenção do valor de volume absoluto ou massa específica da amostra:

$$\mu = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}}$$

O resultado final expresso pelo aparelho é uma média de no mínimo 5 análises, com desvio padrão inferior a 0,005%. Quando o desvio é superior ao definido anteriormente o equipamento realiza uma média de no máximo 15 análises, conforme programação e procedimentos adotados pelo LCP-INPE.

4.3.2 - Volumetria de nitrogênio

A volumetria de nitrogênio é uma técnica de análise textural, amplamente utilizada para determinação da área específica, volume e diâmetro de poros de materiais contendo poros na faixa de microporos (menores que 2 nm) à mesoporos (entre 2 e 50 nm). Estas características texturais estão diretamente relacionadas à atividade catalítica e seletividade dos materiais (IBP, 1995). A acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e a quantidade destes sítios estão relacionadas com a área exposta e influencia na atividade

catalítica dos materiais. A técnica de volumetria de nitrogênio é baseada no fenômeno de adsorção física de nitrogênio sobre o material sólido a ser analisado (CIOLA, 1981).

As análises foram realizadas em um Analisador de Área Específica e Poros, modelo NOVA2200e, da marca Quantachrome Instruments, instalado no LCP-INPE em Cachoeira Paulista - SP. Para as análises uma massa de aproximadamente 160 mg de amostra deve ser secada a vácuo durante 2h a 120°C. O equipamento utiliza-se de um método de coleta de dados a partir de uma isoterma composta de 40 pontos.

Brunauer, Emmelt e Teller realizaram estudos aprofundados sobre o fenômeno de adsorção em múltiplas camadas, chegando a um modelo que possibilitou o surgimento da técnica atualmente conhecida como BET. Esta técnica, amplamente utilizada para determinação da área específica de sólidos porosos, foi publicada no Jornal da Sociedade Americana de Química em 1938. O método é baseado na adsorção física de gás inerte, em geral N₂, realizada a baixas temperaturas, neste caso -196°C, ou seja, na sua temperatura de condensação (Brunauer; Emmett; Teller, 1938).

A equação de BET proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação envolvida e é apresentada a seguir:

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

Onde:

V — volume de N₂ adsorvido à pressão parcial P/P₀;

V_m — volume de N₂ para cobrir o adsorbato com uma camada monomolecular;

P₀ — pressão de saturação do N₂ líquido;

C — constante na qual intervém a energia de condensação (CIOLA, 1981).

Barrett, Joyner e Holenda, desenvolveram a técnica conhecida como BJH, utilizada para determinação de distribuição, diâmetro médio e volume específico de poros de materiais porosos. É importante salientar que fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados estão relacionados com a dimensão e formato dos poros e podem influenciar na seletividade das reações catalíticas. A técnica foi desenvolvida por Barrett, Joyner e Holenda e publicada no Jornal da Sociedade Americana de Química no ano de 1951 (Barrett; Joyner; Holenda, 1951).

Maiores informações sobre o funcionamento do equipamento e preparação de amostras para análises de volumetria de nitrogênio podem ser observadas no manual do fabricante, entre outras literaturas específicas (QUANTACHROME, 2007).

4.3.3 - Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria a mercúrio ou porosimetria de alta pressão é uma técnica amplamente utilizada para se estudar materiais contendo mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (maiores que 50 nm). Através desta técnica pode-se mensurar o tamanho e distribuição de poros, volume poroso total e porosidade do material entre outros (IBP, 1995). Pode ser considerada uma técnica complementar à técnica de volumetria de nitrogênio.

As análises foram realizadas em Porosímetro de Hg, modelo PoreMaster GT series, da marca Quantachrome Instruments, instalado no LCP-INPE. Para as análises uma massa de aproximadamente 500 mg deve ser secada à 120°C por 2 h.

Na porosimetria de Hg, por ser um metal líquido que não molha o adsorvente, o mesmo não penetra espontaneamente nos poros através da ação de forças capilares. O Hg é forçado para dentro dos poros sob a ação de pressão externa com o intuito de ultrapassar o efeito da tensão de superfície que se opõe à entrada do líquido nos poros (CIOLA, 1981). Tomando-se como base um modelo de poros cilíndricos onde, a relação entre pressão e tamanho de poros é dada pela seguinte expressão (IBP, 1995):

$$d = - \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{P}$$

Onde:

d — diâmetro do poro;

γ — tensão superficial do mercúrio;

θ — ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido;

P — pressão absoluta.

Como pode ser observado na equação anterior, o tamanho dos poros é inversamente proporcional à pressão aplicada, ou seja, poros menores são preenchidos com Hg a medida que a pressão aumenta. O volume e a distribuição de poros podem ser determinados conhecendo-se o volume de mercúrio penetrado a várias pressões (IBP, 1995). Neste trabalho, o mercúrio adotou-se para o Hg a tensão superficial de 480 dinas/cm² e ângulo de contato com o sólido de 140° (CIOLA, 1981), indicando a

necessidade de uma pressão equivalente a 33000 psi para penetrar em poros de 64 Å de diâmetro.

4.3.4 - Difratomia de Raios X

A difratometria de raios X é uma técnica não destrutiva, amplamente utilizada para caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Catalisadores heterogêneos, geralmente, são compostos por misturas de fases que não podem ser separadas sem se perder as propriedades catalíticas do material. Através desta técnica, que se baseia na reflexão de ondas eletromagnéticas na faixa de raios X, segundo a lei de Bragg, podem-se obter difratogramas úteis para se determinar as fases cristalinas e parâmetros de rede em estruturas atômicas presentes nas camadas superficiais dos materiais (IMELIK; VEDRINE, 1994).

Neste trabalho, as análises foram realizadas em um difratômetro de raios X, modelo PW1830, da marca PHILIPS, que se encontra instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais LAS-INPE, em São José dos Campos - SP. Para a realização da análise foram estabelecidas as seguintes condições experimentais: radiação $CuK\alpha$, apresentando comprimento de onda equivalente a 1,54 Å, obtida a partir de tubo de raios X com anodo de cobre, tensão de 45 KV, corrente de 40 mA, filtro monocromador de níquel, varredura com passo angular de $0,02^\circ$ no intervalo de medição de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e tempo de exposição igual a 10 segundos.

As distâncias interplanares e densidades eletrônicas são características de cada substância, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado, equivalendo a uma impressão digital. O instituto ICDD (sigla inglesa para: *International Center for Diffraction Data*), sediado em USA, armazena um banco de dados atualizado, contendo as informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas; contando com mais de 70.000 compostos cristalinos (KAHN, 2013). Os dados da ICDD podem ser observados nas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*); onde podem ser obtidas informações como intensidade relativa de picos com relação ao ângulo difratado e distância interplanar para os vários planos (hkl); também se obtém informações sobre a estrutura cristalina, grupo espacial, parâmetros de rede, condições da análise, além de um ranking de classificação da qualidade dos dados.

4.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente utilizada para caracterização microestrutural de materiais sólidos. Com esta técnica é possível determinar as características texturais, morfológicas e topográficas da superfície de sólidos através de imagens fotográficas com alta resolução em altas ampliações.

O princípio de funcionamento do MEV consiste varrer a superfície a ser analisada, ponto a ponto, por um feixe de elétrons com pequeno diâmetro e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica onde a imagem é formada (MALISKA, 2013).

Neste trabalho, as análises foram realizadas sobre a forma metalizada recebendo uma cobertura nanométrica de ouro, com o intuito de se aumentar a condutividade elétrica do material. Utilizou-se voltagem de 20, 15 e 10 KV e distância de trabalho do detector igual a 9 mm. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM-5310, da marca JEOL. O equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Sensores e Materiais (LAS/INPE) em São José dos Campos - SP.

4.3.6 - Espectroscopia de Emissão Atômica - ICP-AES

A Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente ou Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido – ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) é uma técnica de análise química instrumental versátil, rápida e precisa, amplamente utilizada para determinação e quantificação de elementos em uma grande variedade de amostras com variados níveis de concentração, que podem ser em porcentagem até traços na ordem de ppm e ppb.

Amostras líquidas diluídas ou sólidas em solução são ionizadas quando introduzidas na forma de neblina no centro de uma fonte de plasma de argônio, na qual alguns elétrons são levados a estados de maior energia (excitação). Quando estes elétrons retornam ao seu estado inicial emitem radiação eletromagnética com comprimentos de ondas característicos dos elementos presentes na amostra. A radiação emitida pela amostra ionizada passa por sistemas ópticos que separam os diferentes comprimentos de onda para que regiões específicas e de interesse no espectro possam ter sua intensidade medida por um sistema de detecção. Desta maneira, podem ser correlacionados os espectros de onda emitidos pela amostra aos de padrões certificados para determinação da concentração de determinado elemento.

Para a solubilização dos materiais contendo Ni e Nb, utilizou-se aproximadamente 100mg de amostra, previamente triturada em almofariz de ágata e secada a 120°C por 12 horas. Misturou-se, em cadinho de alumina com tampa, a massa de amostra a 800mg de peróxido de sódio, previamente triturado em almofariz e a mistura foi inserida em mufla aquecida a 700°C por aproximadamente 10min. Após resfriamento à temperatura ambiente, colocou-se o cadinho sobre placa aquecida a 80°C e adicionou-se ácido clorídrico concentrado com o auxílio de um conta gotas descartável. A amostra foi solubilizada pelo ácido e transferida quantitativamente para um béquer. Para a transferência utilizou-se de aproximadamente 25mL de ácido clorídrico. O béquer foi então mantido sobre a placa aquecida até que o volume de solução fosse reduzido para 15mL. Finalmente a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 50,0 mL e avolumada com água destilada e deionizada.

Neste trabalho, as análises de ICP foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar, na Central Analítica, do Instituto de Química, da Universidade de São Paulo, em um equipamento Spectro Ciros CCD.

4.3.7 - Análises de Temperatura Programada

As metodologias de análise por temperatura programada, isto é, Redução a Temperatura Programada - TPR (*Temperature-Programmed Reduction*) e Oxidação a Temperatura Programada – TPO (*Temperature-Programmed Oxidation*), são técnicas analíticas de investigação, que relacionam algumas características e propriedades de amostras, com a temperatura e atmosfera na qual estão submetidas. Segundo DELANNAY, estas técnicas são úteis como ferramenta qualitativa e quantitativa de identificação e também para se avaliar a influência de diversos fatores sobre a reatividade de um material conhecido. Na catálise heterogênea, esta técnica auxilia na identificação de mudanças na superfície e reatividade de amostras, como resultado de variações na composição, método de preparação e na determinação da dispersão das fases ativas e das condições de ativação de catalisadores (DELANNAY, 1984).

4.3.8 - Redução a Temperatura Programada - TPR

Segundo a Quantachrome (2006), parte da caracterização de catalisadores é feita com o uso de técnicas onde se analisa a interação dos materiais com gases. No caso de

gases reativos como o hidrogênio, esta interação é maior do que com gases inertes como o nitrogênio. Observa-se também que a taxa de redução do óxido metálico é função da temperatura; e a temperatura em que a taxa máxima é observada é característica do óxido metálico, do metal e da interação entre estes e o suporte (QUANTACHROME, 2006). Segundo Delannay (1984), nesta técnica são analisadas mudanças térmicas que ocorrem dependendo da natureza da amostra, composição das fases e atmosfera redutora. Alguns fatores afetam a cinética das transformações, podendo ser considerados o fluxo de reagente gasoso, efetividade de transferência de calor e massa entre o sólido e o meio. Outros fatores podem ser considerados em relação à amostra, como por exemplo, o tamanho de partícula, estrutura de poros, estado de dispersão sobre o inerte, presença de impurezas e cristalinidade (DELANNAY, 1984).

No presente trabalho, as análises de TPR foram realizadas em equipamento de análise térmica modelo Chembet-3000 da marca Quantachrome Instruments, instalado no LCP-INPE. As principais condições empregadas nesta análise foram as seguintes: massa de 160 mg de amostra e fluxo igual a 130 mL/min de uma mistura de 5% de H₂ e balanço em N₂. O material é submetido a um aumento programado de temperatura a partir de temperatura ambiente até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A taxa de redução ou consumo de H₂ é continuamente medido através de um detector de condutividade térmica (TCD, do inglês *Thermal Conductivity Detector*) que realiza um monitoramento da composição do gás na saída do reator. O princípio básico de funcionamento de um TCD baseia-se no fato da transferência de calor a partir de um filamento aquecido para o gás que o envolve e esta transferência tem uma taxa proporcional à condutividade térmica do gás. O analisador de TCD emprega um circuito normal de uma ponte de Wheatstone.

4.4 - Testes reacionais em microbalança termogravimétrica

4.4.1 - Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura

A Termogravimetria TGA (*Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica amplamente utilizada para estudo de sistemas sólido-gás, analisando continuamente o ganho e perda de massa de determinada amostra em função da composição atmosférica e da temperatura a qual é submetida. Simultaneamente à análise de TGA a termobalança realiza a análise Calorimétrica Diferencial de Varredura – DSC (Differential Scan

Calorimetry), que analisa o calor gerado e absorvido pela amostra, sendo capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. Juntas as técnicas possibilitam um melhor entendimento dos fenômenos físicos e químicos ocorridos envolvendo variação de massa e energia (IMELIK; VEDRINE, 1994).

Os equipamentos utilizados para as análises de termogravimetria consistem basicamente em: uma microbalança, conjunto de termopares e um forno com controle de aquecimento. Os detalhes de cada sistema dependem da faixa de temperatura na qual se pretende analisar os materiais. A microbalança permite medidas contínuas de massa da amostra em função da temperatura. Termopares monitoram a temperatura do cadinho de referência e a comparam com a temperatura do cadinho da amostra (IMELIK; VEDRINE, 1994). Juntas, as técnicas de TGA e DSC são capazes de realizar medidas rápidas e precisas de fenômenos como: temperatura de fusão, transição vítrea e cristalização, bem como a habilidade de acompanhar processos de cura, degradação, redução e oxidação de materiais. Entre as vantagens da utilização desta análise, pode-se citar a pequena quantidade de amostra necessária e a variedade de informações que podem ser obtidas (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

No presente trabalho, utilizou-se de uma termobalança modelo SDT Q600 da marca TA instruments[®], instalada no LCP-INPE. O equipamento realiza análises de TGA e DSC simultaneamente. Segundo dados do fabricante, a temperatura é controlada por termopares do tipo R (platina / platina-ródio), com sensibilidade de 0,001°C. A massa é medida por um microbalança horizontal de dois braços (amostra e referência), com sensibilidade de 0,1 µg, operando partir da temperatura ambiente até 1500°C, sendo o forno posicionado paralelamente à microbalança, contando com um sistema controlador capaz de realizar aquecimento linear de temperatura.

4.4.2 - TPR e TPO em TGA/DSC

Para a análise de TPR, utilizou-se aproximadamente 50 mg de amostra (3/4 do volume do cadinho porta-amostra). Com o objetivo de eliminar a umidade da amostra, realizou-se uma secagem prévia sob fluxo de 50 mL/min de argônio, aquecendo-a, a partir da temperatura ambiente, até 1000°C, com taxa de 10 °C/min e mantida neste patamar por 30 min.

Após o resfriamento forçado sob fluxo de ar comprimido, iniciou-se a análise de TPR em TGA/DSC com o aquecimento de 25 até 600°C a uma taxa de 10 °C/min e

posteriormente até 1000°C a uma taxa de 5°C/min, sob fluxo de 80 mL/min de mistura redutora. A mistura reacional utilizada, obtida através de controladores de fluxo mássico da marca MKS, foi de 5% V/V CH₄ e 1% V/V He com balanço em argônio. As vazões dos gases foram aferidas com o auxílio de um bolhômetro. A reação de TPR em TGA foi acompanhada com o auxílio de um espectrômetro de massas. Desta maneira, pôde-se analisar o potencial de redução, a variação de massa da amostra, energia térmica envolvida e os gases gerados no processo.

Após o termino da TPR e resfriamento da TGA, foi realizada a análise de TPO. A amostra anteriormente reduzida foi aquecida a uma taxa de 10°C da temperatura de 25 a 1000°C, utilizando uma mistura oxidante de concentração aproximada de 5% V/V O₂ e 1% He com balanço em argônio. A reação de TPO em TGA foi acompanhada com o auxílio de um espectrômetro de massas. Desta maneira pôde-se avaliar o potencial de oxidação em função da temperatura, determinar as temperaturas de oxidação do material e da combustão do carbono formado na etapa de redução com metano, além da energia térmica envolvida e gases gerados no processo.

4.4.3 - Ciclos redox dos transportadores de oxigênio (TOs) em TGA/DSC

Os transportadores de oxigênio foram submetidos a ciclos redox em TGA, constituídos por um período de redução (1,5 min) e outro de oxidação (3 min), separados por um período sob gás inerte. Esta precaução foi tomada para se evitar a mistura dos gases metano e oxigênio, o que em temperaturas elevadas poderia acarretar em acidentes. Utilizou-se aproximadamente 50 mg de amostra (3/4 do volume do cadinho, porta-amostra), com fluxo de aproximadamente 300 mL/min de mistura reacional composta por 10% V/V CH₄ e 1% V/V He com balanço em argônio (redução) e 20% V/V O₂ e 1% V/V He com balanço em argônio (reoxidação). Desta maneira foi possível quantificar nos ciclos redox a variação de massa e a velocidade de transporte de oxigênio, em função das condições nas quais os materiais foram submetidos. Os testes foram realizados em isoterma nas temperaturas de 950, 900, 850 e 750°C. A reatividade de cada material foi avaliada e comparada, levando-se em consideração os vários teores de óxidos metálicos contidos nos transportadores de oxigênio e que estes podem ser reduzidos a diferentes estados de oxidação. Em função dos testes em TGA acompanharem a variação de massa, calculou-se a conversão Omega (GD), baseada na razão entre massa no instante “t” e a massa do transportador totalmente oxidado. Para estes cálculos foi desprezada a massa de

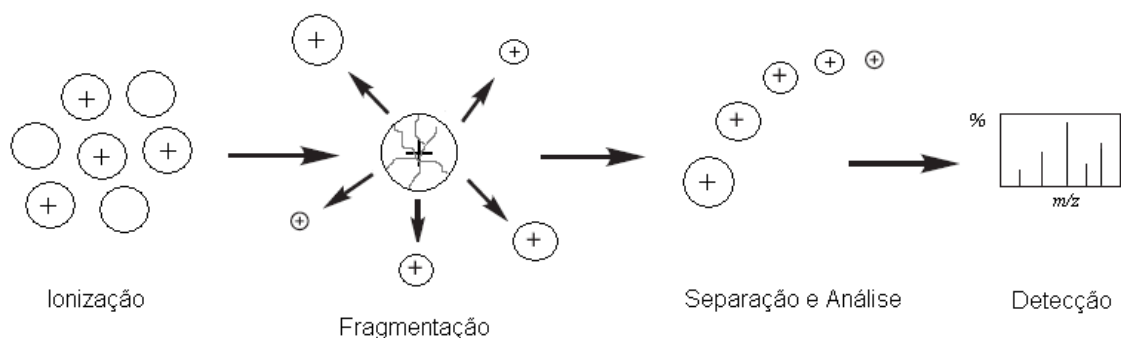
carbono depositada na superfície do transportador. Quando se calcula a variação da conversão \mathcal{C} pelo tempo tem-se a taxa de variação de massa ($d\mathcal{C}/dt$). A teoria relativa às conversões pode ser observada nos trabalhos de Zafar e colaboradores (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2005, 2006). Os produtos gasosos provenientes das reações dos ciclos redox realizados em TGA foram analisados por espectrometria de massas.

4.4.4 - Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas (MS, “*mass spectrometry*”) constitui uma importante ferramenta de análise, cujo propósito central é converter uma substância em fragmentos moleculares mensuráveis, indicativos da estrutura molecular original (PIZZOLATTI, 2010). Desta maneira, esta técnica de análise molecular pode ser útil tanto como análise qualitativa, quanto como análise semiquantitativa, capaz de discriminar e quantificar massas através de fragmentação.

No espectrômetro de massas as moléculas na fase gasosa são ionizadas em um filamento metálico por onde flui corrente elétrica. Desta maneira são formadas espécies altamente energéticas, que posteriormente se degradam dando origem a cátions, ânions, radicais e pequenas moléculas neutras (IMELIK; VEDRINE, 1994). Quadrupolos magnéticos de força variável são responsáveis por acelerar e desviar as trajetórias dos íons através de um tubo curvo e em uma trajetória semicircular, antes que estes se choquem contra um analisador coletor de íons, onde sua intensidade é registrada eletronicamente. O analisador de íons do espectrômetro de massas mede a razão massa/carga (m/z) das moléculas iônicas formadas durante o processo de fragmentação. As mudanças de trajetória ocorrem de acordo com leis da física e dependem da força do campo magnético e da massa do fragmento. Desta maneira, os diferentes fragmentos atingem diferentes partes do coletor de íons, onde as massas iônicas separadas são medidas e amplificadas para poderem ser exibidas na forma de espectro de massas (IMELIK; VEDRINE, 1994). Abaixo pode ser observado um esquema que explica o funcionamento das quatro etapas básicas na análise por espectrometria de massas.

Figura 7 - Funcionamento básico da espectrometria de massas.



Fonte: PIZZOLATTI, 2010.

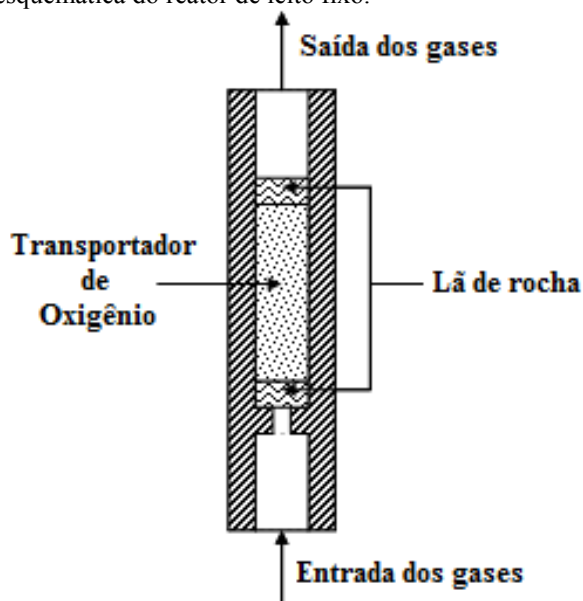
O resultado de espectrometria de massas de determinado composto consiste de uma série de picos para o íon molecular e seus fragmentos, sendo o padrão de fragmentação e a abundância relativa dos picos, únicos para cada substância e característica desta (IMELIK; VEDRINE, 1994). Os espectros de massas de cada substância podem ser obtidos em bibliotecas digitais mantidas por institutos como a NIST (“National Institute of Standards and Technology”), entre outros. Pode-se dizer que a espectrometria de massas se constitui em uma excelente ferramenta na determinação da composição de atmosferas gasosas.

Para as análises de espectrometria de massas utilizou-se de um espectrômetro de massas modelo e-Vision⁺ da marca MKS Instruments[®], com ionização por elétrons utilizando-se filamento de tungstênio, instalado no LCP-INPE. O espectrômetro de massas funciona acoplado a uma câmara de vácuo. O vácuo é provido por duas bombas, sendo uma mecânica, responsável pelo vácuo primário, que reduz a pressão a valores próximos a 10^{-2} mBar; e outra secundária, turbomolecular, que pode reduzir a pressão a valores próximos a 10^{-7} mBar; sendo as análises realizadas sob pressão de 4×10^{-6} mBar.

4.5 – Testes reacionais em reator de leito fixo

Objetivando-se analisar a reatividade dos materiais e principalmente a seletividade a CLC ou CLR, foram realizados ciclos redox em reator de leito fixo, constituídos por um período de redução e outro de oxidação dos transportadores, separados por um período de inerte. Neste trabalho, utilizou-se de um reator tubular constituído de liga metálica INCONEL 601 (Níquel-Cromo-Ferro), onde aproximadamente 1g de amostra foi imobilizada entre duas porções de lã de rocha, conforme esquema mostrado na figura a seguir.

Figura 8 - Representação esquemática do reator de leito fixo.



Fonte: arquivo pessoal.

O reator foi posicionado concentricamente no interior de um forno tubular da marca CARBOLITE, modelo MTF 12/38/250. Este reator metálico, apesar de apresentar pequena conversão do combustível, observada e quantificada durante os ensaios em branco, apresenta a vantagem de ser mais resistente mecanicamente do que reatores em quartzo. A temperatura foi monitorada com o auxílio de termopar do tipo K (Kromel-Alumel). A mistura dos gases foi realizada por um sistema de controladores de fluxo mássico da marca MKS. As concentrações de reagentes e produtos foram analisadas por um cromatógrafo gasoso e o andamento da reação foi acompanhado instantaneamente por um espectrômetro de massas.

A adição de água à mistura reacional foi realizada com o auxílio de um sistema composto por um borbulhador ligado em série a um condensador. Pela camisa do condensador flui continuamente água, com temperatura próxima à temperatura calculada para se atingir a pressão de vapor desejada. No borbulhador, o fluxo de gás flui através de uma porção de água destilada e deionizada, mantida a uma temperatura de 3 a 5 °C superior à temperatura necessária para se atingir a pressão de vapor desejada.

Para possibilitar a análise semi-quantitativa de alguns parâmetros, tais como disponibilização de oxigênio, carbono depositado sobre o material e seletividade a CLC ou CLR, assumiu-se as seguintes hipóteses simplificadoras:

- A vazão de gás é constante durante os testes;
- Os gases têm comportamento de gás ideal na temperatura de trabalho;

- Apesar de mínimas variações, a temperatura e a pressão atmosférica (1 atm) foram consideradas constante durante os testes;

A partir das hipóteses simplificadoras adotadas, realizou-se uma transformação do sinal de espectrometria de massas em concentração, sendo esta aferida por cromatografia gasosa. Realizou-se previamente a calibração do espectrômetro de massas considerando proporcionalidade entre o sinal do EM e concentração da espécie gasosa. Utilizou-se para isso o gás hélio, com vazão constante durante o período de análise, como referência à concentração de cada gás. A integração da área sob a curva de concentração por tempo, nos diferentes testes reacionais, possibilitou a quantificação de cada espécie gasosa analisada.

Os materiais foram avaliados em diferentes condições reacionais descritas nos itens a seguir.

4.5.1 - Variação do tempo na etapa de redução

Os materiais (TOs) foram submetidos a ciclos redox, compostos por um período de mistura redutora e outro de mistura oxidante, separados por um período sob gás inerte. Utilizou-se tempos de redução iguais a 6 min, 3 min, 90 s e 45 s. A uma temperatura de aproximadamente 950°C e vazão de 50 mL/min, utilizou-se de mistura reacional padrão para todos os ensaios, composta por 10% (V/V) de CH₄ e 1% (V/V) de He, com balanço em argônio; e mistura simulando ar atmosférico, composta por 20% (V/V) de O₂ e 1% (V/V) de He, com balanço em argônio. O gás Hélio foi utilizado em todos os experimentos, com concentração aproximada de 1%, necessário como linha de base para os cálculos de concentração dos gases a partir dos sinais de espectrometria de massas.

4.5.2 - Variação da concentração de CH₄

Os materiais (TOs) foram submetidos a ciclos redox nos quatro tempos descritos anteriormente, na temperatura de 950°C, com vazão de 50 mL/min, utilizando-se de misturas redutoras compostas por 5, 10 e 20% CH₄/Ar.

4.5.3 - Variação da vazão de reagentes

Os materiais (TOs) foram submetidos a ciclos redox nos quatros tempos descritos anteriormente, na temperatura de 950°C, com vazões de 50, 100 e 150 mL/min, utilizando-se mistura redutora composta por 10%CH₄/Ar.

4.5.4 – Variação da temperatura de operação

Os materiais (TOs) foram submetidos a ciclos redox nos quatros tempos descritos anteriormente, nas temperaturas de 900 e 950°C, com vazão de 50 mL/min, utilizando-se de mistura redutora composta por 10%CH₄/Ar.

4.5.5 – Variação da concentração de óxidos ativos

Os materiais (TOs,) contendo 2, 4 e 8% m/m de óxido de níquel ou de nióbio no suporte alumina, foram submetidos a ciclos redox nos quatros tempos descritos anteriormente, na temperatura de 950°C, com vazão de 50 mL/min, utilizando-se mistura redutora composta por 10%CH₄/Ar.

4.5.6 – Adição de CO₂ à mistura reacional

Os materiais (TOs) foram submetidos a ciclos redox nos quatros tempos descritos anteriormente, na temperatura de 950°C, com vazão de 50 mL/min, utilizando-se misturas redutoras compostas por:

- 3,3% CO₂ e 10%CH₄, com balanço em argônio.
- 5% CO₂ e 10% CH₄, com balanço em argônio.

4.5.7 – Adição de H₂O à mistura reacional

Os materiais (TOs) foram submetidos a ciclos redox nos quatro tempos descritos anteriormente, na temperatura de 950°C, com vazão de 50 mL/min, utilizando-se misturas redutoras compostas por:

- 3,3% H₂O e 10%CH₄, com balanço em argônio.
- 5% H₂O e 10% CH₄, com balanço em argônio.

4.5.8 – Adição de H₂O e CO₂ à mistura reacional

Os matérias (TOs) foram submetidos a ciclos redox nos quatro tempos descritos anteriormente, na temperatura de 950°C, com vazão de 50 mL/min, utilizando-se de mistura redutora composta por 3%CO₂, 2% H₂O e 10% CH₄, com balanço em argônio.

4.5.1 - Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica de análise instrumental amplamente utilizada para identificação e quantificação dos componentes em uma mistura gasosa. O princípio da técnica baseia-se nos fenômenos físico-químicos de adsorção/dessorção dos gases presentes na amostra sobre a fase sólida contida na coluna cromatográfica. Os produtos gasosos apresentam diferentes interações com a coluna, dependendo também das condições de trabalho desta, resultando em diferentes tempos de retenção, o que possibilita a identificação e quantificação eletrônica das fases presentes em uma amostra.

O equipamento utilizado foi um CG da marca Varian, modelo CP 3800, utilizando-se de uma coluna modelo Carboxen-1000, da marca Sigma-Aldrich, comprimento de 4,6m (15 pés) e diâmetro de 1/8 de polegada, sendo a fase estacionária composta por carvões ativos grafitados.

O equipamento usado trabalha com um detector de condutividade térmica (TCD) para quantificação dos analitos, uma válvula de seis vias com acionamento pneumático para injeção de amostras e faz uso de argônio como gás de arraste.

Foram realizadas calibrações periódicas, utilizando-se uma mistura padrão primário da marca Linde, cuja composição é descrita no item 4.1.3.

5 - Resultados e discussões

5.1 - Caracterizações dos transportadores de oxigênio

A seguir, são apresentados os resultados de caracterização obtidos com o emprego das diferentes técnicas utilizadas.

5.1.1 - Picnometria a gás hélio

Os resultados de picnometria a gás hélio obtidos para os TOs da série óxido de níquel/alumina podem ser observados na tabela a seguir:

Tabela 1- Massa Específica Média - Série Níquel.

Amostra	NWa - 155	2% NiO/Al ₂ O ₃	4% NiO/Al ₂ O ₃	8% NiO/Al ₂ O ₃
Massa Específica Média [g/cm ³]	3.26	3.46	3.50	3.55

Pode-se observar que a massa específica dos materiais aumenta gradativamente à medida que se adiciona óxido de níquel sobre a alumina, o material tornando-se mais denso com o aumento do teor de óxido.

Os resultados de picnometria de gás hélio obtidos para os TOs da série óxido de nióbio/alumina podem ser observados na tabela a seguir:

Tabela 2- Massa Específica Média - Série Nióbio.

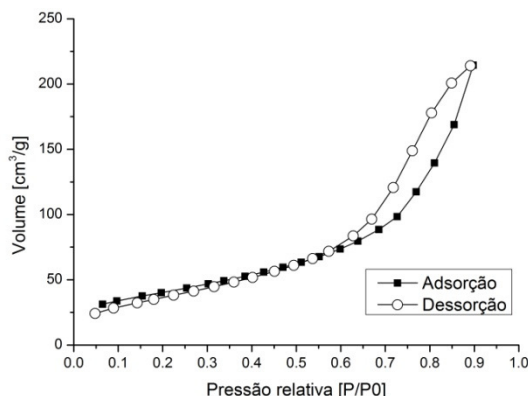
Amostra	NWa - 155	2% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	4% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃
Massa Específica Média [g/cm ³]	3.26	3.45	3.49	3.56

Semelhante ao observado na série de materiais baseados em óxido de níquel/alumina, os materiais da série nióbia/alumina ficam mais densos à medida que se adiciona óxido de nióbio sobre a alumina.

5.1.2 - Volumetria de nitrogênio

A isoterma de adsorção-dessorção obtida por volumetria de nitrogênio, para a alumina NWa-155 (calcinação a 600°C pelo fabricante), pode ser observada a seguir:

Figura 9 - Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ – Alumina NWa-155

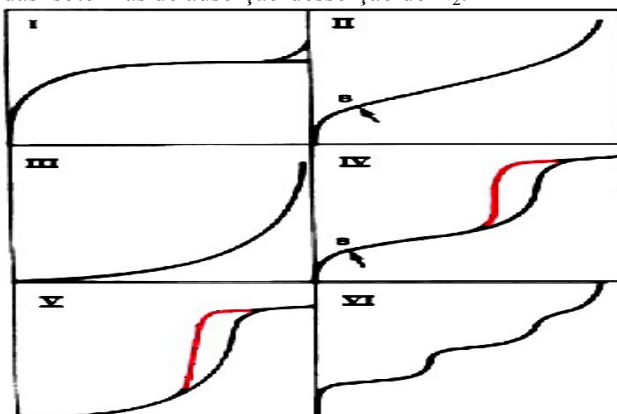


Fonte: arquivo pessoal.

Segundo Lowell e colaboradores (2006), o formato da isoterma de adsorção de N₂ (-196°C) sobre superfícies planas e materiais porosos depende das forças de interação entre o N₂ e a superfície e entre as camadas de fluido, além do efeito que o formato dos poros imprime sobre a estabilidade termodinâmica do fluido quando este está confinado em poros estreitos (LOWELL *et. al.*, 2006).

A IUPAC classifica o comportamento das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ em seis classes. As isotermas do tipo I são características de materiais microporosos com baixa área específica; as do tipo II são características de materiais macroporosos e não porosos; as dos tipos III são incomuns e apresentam fraca interação adsorvente-adsorbato; as do tipo IV são características de materiais mesoporosos e apresentam histerese, isto é, saturação dos poros; as do tipo V são incomuns e apresentam fraca interação adsorvente-adsorbato em materiais porosos; as do tipo VI são características de superfícies não porosas (IUPAC, 1982). Os seis diferentes formatos de isoterma podem ser observados na figura a seguir:

Figura 10 - Classificação das isotermas de adsorção-dessorção de N₂.

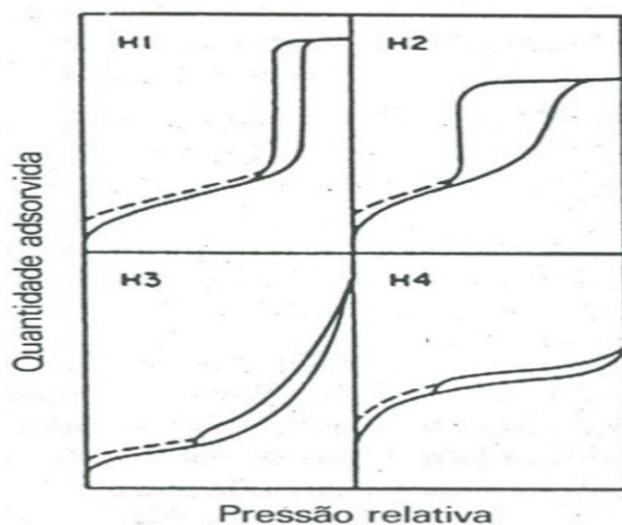


Fonte: IUPAC, 1982.

A isoterma obtida para a alumina N_Wa-155 pode ser classificada como sendo do tipo IV. As isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos e apresentam saturação dos poros, isto é, a quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao preenchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

O fenômeno de condensação de N₂ nos poros é conhecido como histerese; durante a adsorção existe a formação de multicamadas e condensação de N₂ no interior dos poros, sendo que o ramo inferior das isotermas representa a quantidade de N₂ adsorvida, enquanto o ramo superior, a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. A curva de dessorção descendente não é igual à curva de adsorção ascendente, justamente porque o gás condensado nos poros não evapora facilmente, devido à recondensação ocasionada pela formação de meniscos nos capilares (SCHMAL, 2011). A IUPAC classifica os quatro principais tipos de histereses observadas conforme a figura a seguir:

Figura 11 - Classificação das histereses.



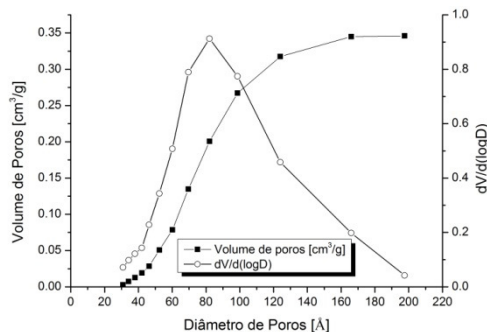
Fonte: IUPAC, 1982.

Analisando-se a histerese observada para a amostra de alumina N_Wa-155 (Figura 9) e comparando-a com a classificação de histereses segundo a IUPAC, pode-se caracterizá-la como sendo uma histerese do tipo H1.

A histerese do tipo H1 se caracteriza por apresentar dois ramos das isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensão de valores da ordenada (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Este tipo de isoterma está associado a materiais porosos, constituídos por aglomerados rígidos de partículas com poros esféricos de tamanho uniforme e ordenados regularmente. Resultam em distribuições apertadas dos tamanhos dos poros, tornando aceitável usar o modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição de tamanho

de poros (IUPAC, 1982). O resultado de distribuição de volume de poros pode comprovar a presença dos mesoporos e pode ser observado a seguir:

Figura 12 - Distribuição de volume de poros por diâmetro - Nwa-155 (600°C)

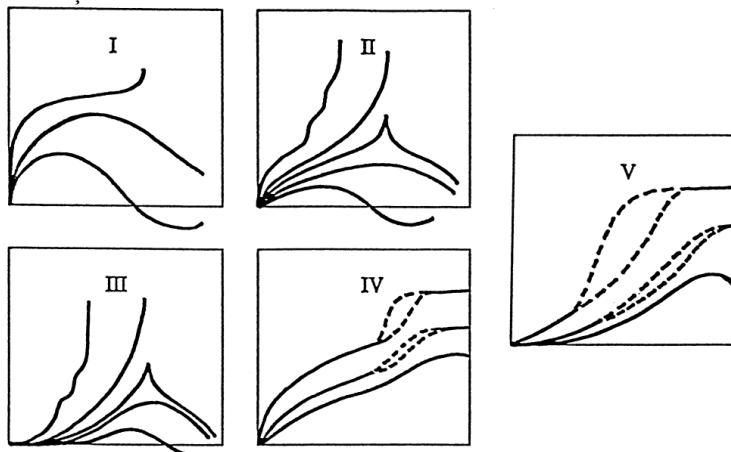


Fonte: arquivo pessoal.

Alguns autores consideram os métodos de BET e BJH obsoletos, acreditando que os fenômenos de adsorção não funcionem, para todos os materiais com diferentes tamanhos de poros, da maneira prevista nestas teorias (SING, 2001; DONOHUE; ARANOVICH, 1998; DONOHUE; ARANOVICH, 1999). Apesar dos métodos de BET e BJH serem os mais utilizados e considerados por muitos como o primeiro estágio de caracterização de materiais micro e mesoporosos, não se deve esperar mais do que resultados semiquantitativos na avaliação de distribuição de microporos (SING, 2001).

Os recentes avanços no desenvolvimento de modelagem e simulação computacional, além de novas teorias e modelos de adsorção, resultaram em uma nova classificação das isotermas de adsorção-dessorção, baseadas nas energias de Gibbs relacionadas às interações de adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente. Esta nova classificação ainda não é reconhecida pela IUPAC e pode ser observada na figura a seguir:

Figura 13 - Nova classificação de isotermas.



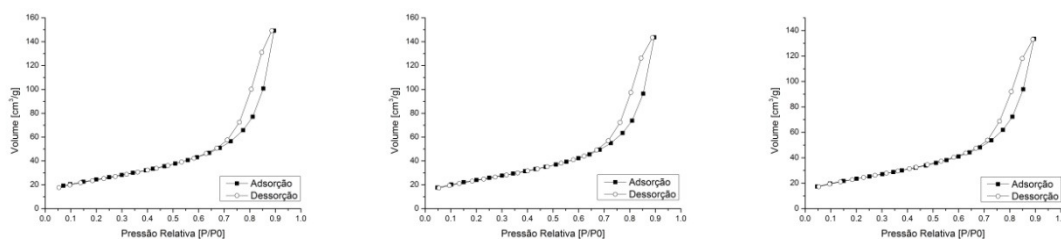
Fonte: DONOHUE; ARANOVICH, 1999.

Comparando-se a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para a amostra de alumina NWa-155 com a nova classificação de isotermas segundo forças de Gibbs, pode-se dizer que a alumina NWa-155 se enquadra na isoterma do tipo IV. As isotermas do tipo IV apresentam histereses e são características de materiais mesoporosos com forte afinidade e interação adsorvente-adsorvato (DONOHUE; ARANOVICH, 1999; DONOHUE; ARANOVICH, 1998).

A alumina NWa-155 foi classificada como sendo do tipo IV nos dois modelos de classificação; entretanto, pode-se observar maior semelhança com a nova classificação. Isto é um forte indício que a atual classificação da IUPAC, baseada na teoria de Brunauer sobre adsorção de gases em sólidos, está obsoleta ou no mínimo incompleta, não contemplando todos os formatos de isotermas para os materiais existentes e em desenvolvimento.

As isotermas de adsorção-dessorção, obtidas através de volumetria de nitrogênio para os TOs da série níquel, podem ser observadas a seguir:

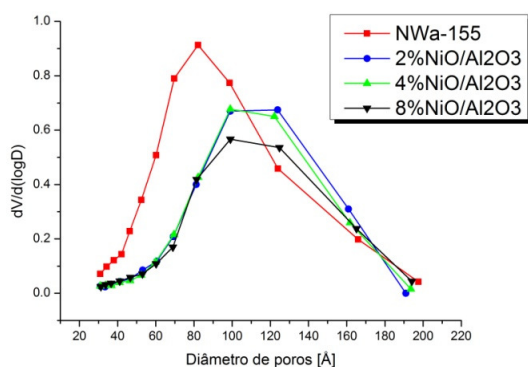
Figura 14 - Isotermas de N_2 – 2, 4 e 8%NiO/ Al_2O_3 (1000°C), respectivamente.



Fonte: arquivo pessoal.

Como é possível observar, os transportadores da série de níquel, assim como o suporte, apresentam isotermas do tipo IV e histereses do tipo H1. As distribuições de volume de poros por diâmetro, obtidas através de volumetria de nitrogênio para os TOs da série de níquel, podem ser observadas a seguir:

Figura 15 - Distribuição de volume de poros por diâmetro – Série Níquel.



Fonte: arquivo pessoal.

As distribuições de volume de poros por diâmetro são muito semelhantes entre si, entretanto podem ser observadas variações entre os TOs com diferentes concentrações de NiO. Os resultados de diâmetro médio de poros (DM), volume de poros (VP) e área específica (AE), obtidos através das técnicas de BET e BJH, podem ser observados na tabela a seguir:

Tabela 3 - Resultados BET e BJH – Série Níquel.

Amostra	NWa-155	NWa-155	2% NiO/Al ₂ O ₃	4% NiO/Al ₂ O ₃	8% NiO/Al ₂ O ₃
	Calc. 600°C	Calc. 1000°C	Calc. 1000°C	Calc. 1000°C	Calc. 1000°C
AE (BET) [m ² /g]	146	80	88	87	84
VP (BJH) [cm ³ /g]	0,35	0,19	0,23	0,22	0,20
DM (BJH) [Å]	70	98	99	99	99
DM (4V _{Liq} /AE) [Å]	91	95	104	103	98

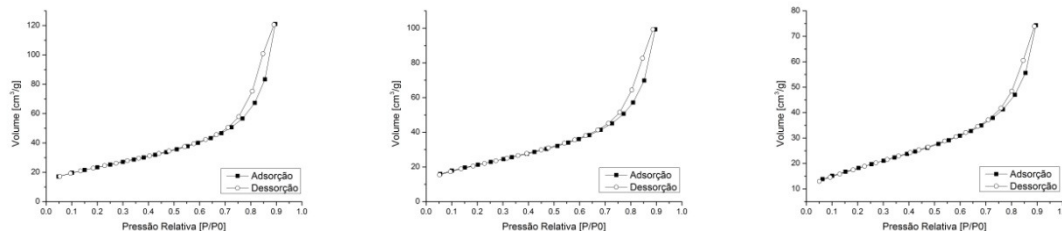
Fonte: arquivo pessoal.

As variações mais significativas ocorreram entre o suporte e o transportador com 2% NiO, podendo ser atribuídas, em parte, ao processo de calcinação. Entre a NWa-155 calcinada a 1000°C e o transportador 2% NiO, podem ser observadas variações de menor intensidade. No geral, partindo-se do suporte NWa-155 pré-calcinado pelo fabricante a 600°C, e seguindo pelos transportadores com 2, 4 e 8% m/m NiO, as evoluções dos parâmetros seguem os seguintes índices percentuais em relação ao suporte: diminuição da AE (BET) de 39,7%, 40,4% e 42,5%; diminuição do VP (BJH) de 34%, 37% e 43%; aumento do DM (BJH) de 41% para todos os TOs da série níquel e para DM (4V_L/AE), considerando poros cilíndricos, calculado a partir do volume líquido de nitrogênio adsorvido e da área específica obtida por BET, aumento de 14%, 13% e 8%.

Em parte, estas variações de DM, VP e AE podem ser atribuídas ao processo de impregnação, onde o precursor da fase ativa recobriu a superfície do suporte, preenchendo e obstruindo parcialmente os poros. Ainda no processo de síntese, o material foi exposto ao pH ácido da solução de impregnação (pH's iguais a 3,6 e 3,2). Posteriormente, durante a calcinação para decomposição do sal precursor, foram gerados gases que podem ter rompido algumas paredes dos poros. Na calcinação final, são geradas significativas alterações da estrutura cristalina e conseqüentemente das propriedades texturais, causadas pela exposição à alta temperatura, uma vez que o suporte foi calcinado a 600°C pelo fabricante e a 1000°C na preparação dos TOs.

As isotermas de adsorção-dessorção, obtidas por volumetria de nitrogênio, para os TOs da série de nióbio, podem ser observadas a seguir:

Figura 16 - Isotermas de N_2 – 2, 4 e 8% Nb_2O_5/Al_2O_3 (1000°C), respectivamente.

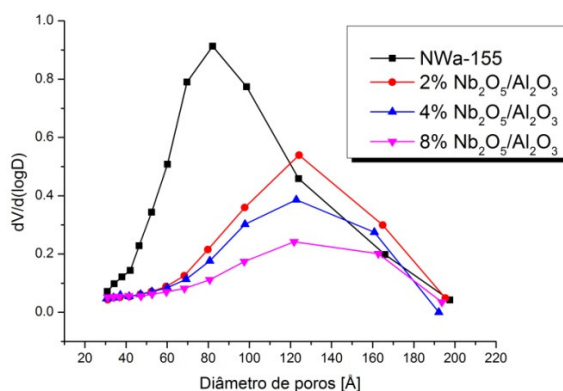


Fonte: arquivo pessoal.

Como observado nas figuras de isoterma, os transportadores da série de nióbio, assim como o suporte, apresentam isotermas do tipo IV e histereses do tipo H1.

A seguir são apresentados os resultados de distribuição de volume de poros obtidos para as amostras da série de nióbio:

Figura 17 - Distribuição de volume de poros por diâmetro – Série Nióbio.



Fonte: arquivo pessoal.

A tabela a seguir mostra os resultados de DM, VP e AE, obtidos por volumetria de nitrogênio para os TOs da série nióbio:

Tabela 4 - Resultados de BET e BJH – Série Nióbio.

Amostra	NWa-155	NWa-155	2% Nb_2O_5/Al_2O_3	4% Nb_2O_5/Al_2O_3	8% Nb_2O_5/Al_2O_3
	Calc. 600°C	Calc. 1000°C	Calc. 1000°C	Calc. 1000°C	Calc. 1000°C
AE (BET) [m^2/g]	146	80	85	76	66
VP (BJH) [cm^3/g]	0,35	0,19	0,18	0,14	0,10
DM (BJH) [Å]	70	98	124	123	122
DM (4V _{Liq} /AE) [Å]	91	95	89	81	70

Fonte: arquivo pessoal.

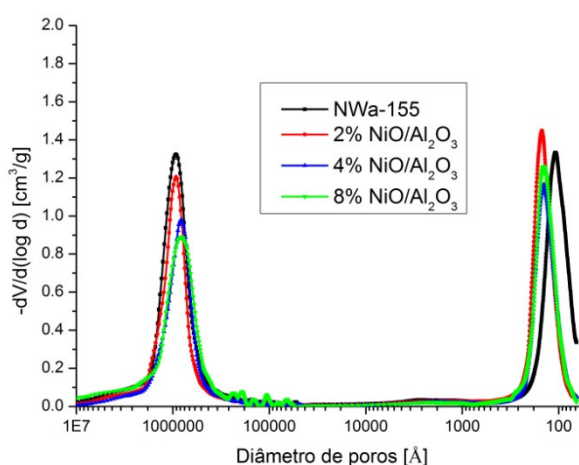
Podem ser observadas variações dos parâmetros AE, VP e DM entre os diferentes transportadores da série nióbio. No geral, os transportadores com teores de 2, 4 e 8% m/m Nb_2O_5 sofrem as seguintes variações percentuais com relação ao suporte: diminuição de AE (BET) 41,8%, 47,9% e 54,8%; diminuição de VP (BJH) 48,6%, 60% e 71,4% e aumento de DM (BJH) 77%, 75,7% e 74,3% e para DM ($4V_1/AE$) diminuição de 2,2%, 11% e 23%.

As variações para a série nióbio são mais significativas do que as observadas na série níquel, possivelmente, por estarem associadas à obturação de parte dos poros por óxido de nióbio, uma vez que as moléculas de óxido de nióbio são mais volumosas do que as de óxido de níquel. Mais provavelmente, estas variações podem também estar associadas ao forte ataque ácido provocado pela exposição à solução de impregnação ($\text{pH} = 0,7$), não se descartando o efeito dos gases gerados na decomposição do sal precursor e o efeito da calcinação final a 1000°C , que também podem provocar significativas mudanças na estrutura cristalina.

5.1.3 - Porosimetria por intrusão de mercúrio

A figura a seguir apresenta os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio para a série de TOs baseados em óxido de níquel suportado sobre alumina.

Figura 18 - Porosimetria de Hg – Série Níquel.



Fonte: arquivo pessoal.

É possível observar, para cada material, duas modas de poros distintas, equivalentes aos poros intrapartículas e interpartículas. A moda de poros da direita corresponde aos poros da superfície material, poros intrapartículas, na faixa de mesoporos,

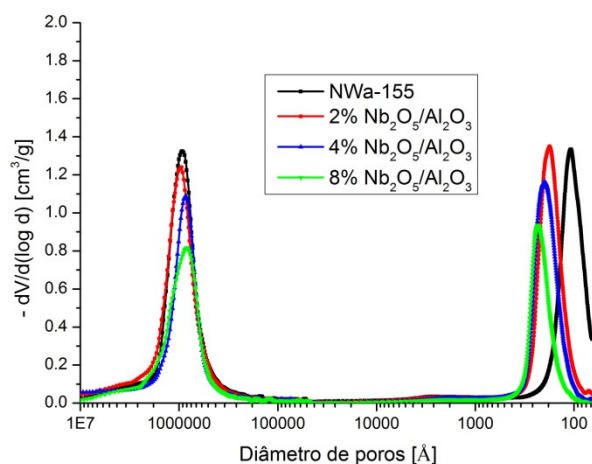
que compreendem ao intervalo de 500 a 50Å. A moda de poros da esquerda corresponde aos poros formados pelo leito de partículas, poros interpartículas, na faixa de macroporos, que compreendem o intervalo de 10^7 a 10^5 Å.

Na moda de poros intrapartículas, observa-se um comportamento semelhante ao observado na volumetria de nitrogênio, aumento do DM partindo-se do suporte para o material com 2% de óxido de níquel. Seguido por uma diminuição nos materiais com maior teor de óxido de níquel. Estas Alterações podem ser atribuídas ao preenchimento dos poros pelo óxido de níquel adicionado, ao ataque ácido da solução de impregnação, ao processo de decomposição do sal de impregnação e a calcinação final.

Observa-se também a tendência de diminuição na moda de diâmetro de poros interpartículas (10^7 a 10^5 Å). Este deslocamento acompanha o aumento do teor de óxido de níquel; quanto maior o teor, menor o valor da moda de diâmetro de poros interpartículas. Este fenômeno pode ser atribuído à diminuição do tamanho de partículas, causado pelas sucessivas exposições a solução de impregnação com pH ácido.

A Figura a seguir apresenta os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio para a série de TOs baseados em óxido nióbio sobre alumina.

Figura 19 - Porosimetria de Hg – Série Nióbio.



Fonte: arquivo pessoal.

Os resultados para a série de nióbio mostram um deslocamento, tendendo ao aumento dos valores das modas de diâmetros de poros intrapartículas (500 a 50 Å). Este aumento acompanha o aumento no teor de óxido de nióbio sobre alumina. Mais uma vez, é possível que este fenômeno tenha sido causado pelo entupimento dos poros e pela exposição à acidez da solução precursora usada na impregnação (pH = 0,7). Quanto maior o teor de óxido de nióbio, maior o tempo em que a alumina ficou exposta a ação da solução

ácida, devido às sucessivas impregnações necessárias para se obter os teores de óxido desejados.

Comparando-se estes resultados com os obtidos por volumetria de nitrogênio, observa-se uma contradição. Na volumetria de nitrogênio observou-se uma diminuição progressiva do volume e diâmetro de poros com o aumento do teor de óxido de nióbio impregnado. Na porosimetria de Hg também é observada a diminuição do volume de poros, entretanto, observa-se um deslocamento na moda de poros intrapartículas para valores maiores. Assim, supõe-se que poros menores foram preenchidos ou obstruídos por moléculas de Nb₂O₅, ou ainda que o ataque ácido possibilitou o surgimento de poros maiores, ainda na faixa de mesoporos.

Por outro lado, observou-se também uma tendência para uma diminuição da moda de diâmetro de poros interpartículas (10⁷ a 10⁵Å). Este deslocamento da moda, também acompanhou o aumento do teor de óxido de nióbio; quanto maior o teor, menor o valor da moda de diâmetro de poros interpartículas. Este fenômeno também pode ser atribuído às sucessivas impregnações com solução precursora de pH ácido que pode ter afetado o tamanho das partículas.

Djega (2013) acredita que Ni e Nb apresentem diferentes tendências a aglomeração; o Ni se espalha sobre toda a superfície, interna e externa, do suporte; o Nb por sua vez, é mais tendencioso a se depositar no interior dos poros, obturando-os (informação verbal). Isto explicaria em parte, porque a redução de volume de poros e as alterações da distribuição destes, observadas nas caracterizações por volumetria de nitrogênio e porosimetria de mercúrio, são mais intensas entre os TOs compostos por nióbia.

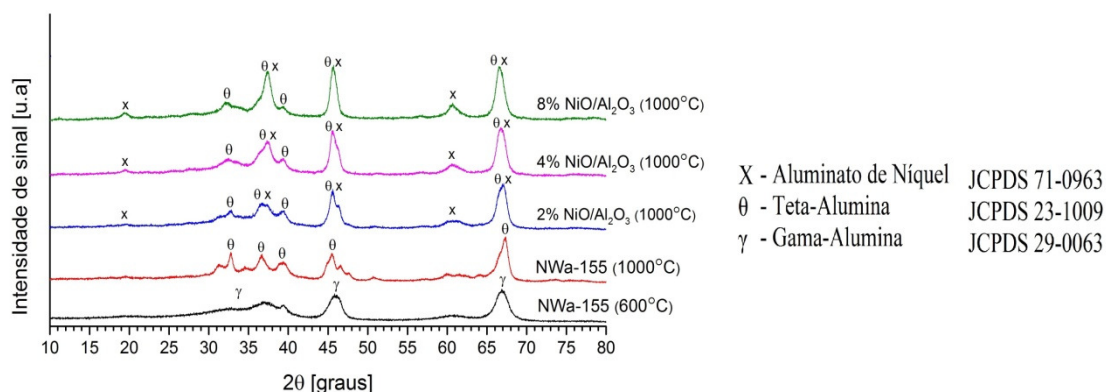
5.1.4 - Difratomia de Raios X

Para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, a partir dos resultados das análises de difratometria de Raios X, utilizou-se do software Graph Analyzer 2. Este recurso computacional encontra-se disponível no LCP-INPE, onde foi desenvolvido por colaboradores, para sobrepor os dados obtidos por difratometria de raios-X aos dados oriundos de um banco de dados. Neste banco de dados encontram-se cadastradas as fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), com valores de intensidade relativa de picos e ângulo de reflexão 2θ dos padrões catalogados.

Durante a identificação das fases cristalinas contidas na Alumina Puralox NWA-155, observou-se a predominância da fase Gama Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este resultado está de acordo com o esperado, em função dos dados fornecidos pelo fabricante, uma vez que o precursor usado para a produção desta alumina é uma Bohemita e esta foi submetida ao processo de calcinação a 600°C . De acordo com a JCPDS 29-0063, os óxidos de alumínio pertencentes à fase gama apresentam estrutura cúbica de face centrada e pertencem ao grupo espacial $Fd3m$ n.º. 227. O livro Pearson's Handbook confirma que a gama alumina pertence a este grupo espacial $Fd3m$ no. 227 e mostra que este grupo apresenta estrutura do tipo Espinélio " MgAl_2O_4 " (VILLARS, 1996; VILLARS, 1997). O Espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde "A" normalmente representa um cátion metálico divalente que ocupa o sítio tetraédrico e "B" normalmente representa um cátion metálico trivalente ocupando o sítio octaédrico do cristal (HECK *et. al.*, 2005).

Durante a identificação das fases cristalinas contidas nos TOs 2, 4 e 8% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinados a 1000°C , observou-se a presença de duas fases cristalinas, fase teta alumina e fase aluminato de níquel. A fase teta alumina ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi atribuída à ficha JCPDS 23-1009. Os óxidos de alumínio pertencentes à fase teta apresentam estrutura monoclinica de corpo centrado e pertencem ao grupo espacial $C2/m$ n.º. 12. A evolução de fase do suporte, de gama para teta, era esperada, observa-se na literatura existente sobre o assunto que a fase teta é obtida a partir da calcinação de gama cúbica em temperaturas de 900 a 1050°C e, finalmente em temperaturas acima de 1050°C observa-se a fase alfa. Gayan *et. al.* observaram ser necessária calcinação a 1150°C para a obtenção da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, quando da utilização da alumina NWA-155 (GAYAN *et. al.*, 2008). Para verificar a correção sobre a presença da fase teta alumina, resolveu-se realizar uma contraprova, que consistiu em submeter a DRX uma amostra da alumina NWA-155 calcinada a 1000°C por 3 horas, e então analisar o difratograma obtido. Os difratogramas de raios-X obtidos para os TOs da série níquel (calcinados a 1000°C), juntamente com o suporte (NWA-155, calcinada a 600 e 1000°C), associados as fichas JCPDS correspondentes, podem ser observados a seguir:

Figura 20 – Difratomogramas de raios X - Série níquel e suporte

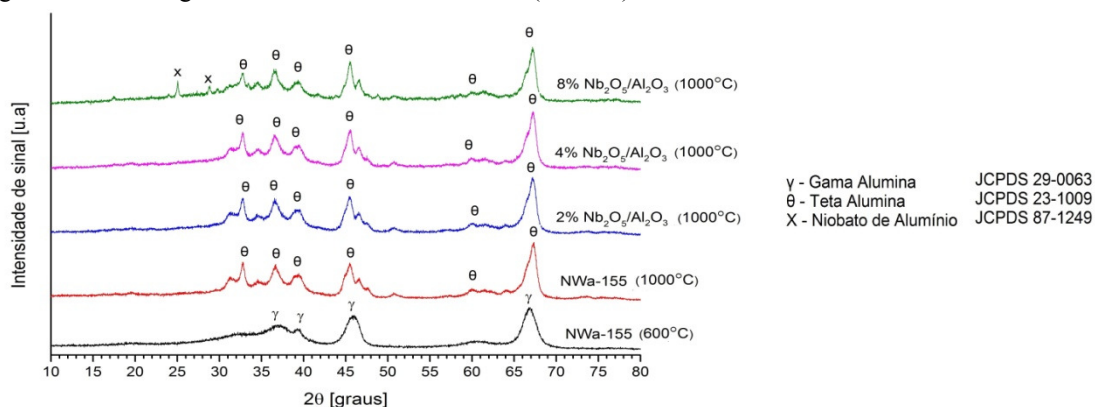


Fonte: arquivo pessoal.

A fase aluminato de níquel ou óxido de alumínio e níquel apresentou intensidade de picos aumentada quanto maior o teor de óxido de níquel sobre o suporte. Esta fase aluminato de níquel estava prevista, tendo em vista que o material usado como suporte era uma gama alumina e, portanto, uma alumina reativa. Li e Chen (1995) observam que γ - Al_2O_3 é caracterizada pela estrutura cristalina de espinélio e apresenta déficit de cátions, facilitando a difusão dos íons de níquel nas camadas superficiais do suporte, durante a calcinação (LI; CHEN, 1995). De acordo com a ficha JCPDS 71-0963, o óxido de alumínio e níquel apresenta estrutura cúbica de face centrada e pertence ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ n.º. 227. Conforme descrito na identificação de fases por DRX para a alumina NWa-155 (calcinação a 600°C), o grupo 227 apresenta estrutura do tipo espinélio. Segundo Nazemi e colaboradores, NiAl_2O_4 caracteriza-se por ser um espinélio parcialmente invertido, apresentando íons níquel nas posições octaédricas e íons alumínio nas posições tetragonais. Devido ao seu alto ponto de fusão e atividade catalítica, este aluminato tem sido utilizado em diversas aplicações. Observou-se também que a formação do aluminato ocorre devido à sinterização da mistura dos óxidos metálicos a alta temperatura, de acordo com a reação de estado sólido: $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (NAZEMI *et. al.*, 2012).

Durante a identificação das fases cristalinas contidas nos TOs baseados em óxido de nióbio sobre gama alumina, com composição de 2, 4 e 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinados a 1000°C , observou-se a mesma tendência observada na série níquel, isto é, presença de duas fases cristalinas distintas e diferentes da fase observada no suporte antes da calcinação. Na figura a seguir, podem ser observados os difratogramas de raios-X obtidos para os TOs da série nióbio (calcinação a 1000°C), juntamente com o suporte (NWa-155, calcinação a 600 e 1000°C), indexados às fichas JCPDS correspondentes:

Figura 21 - Difratoograma de raios X – Série Nióbio (1000°C) – Fase delta.



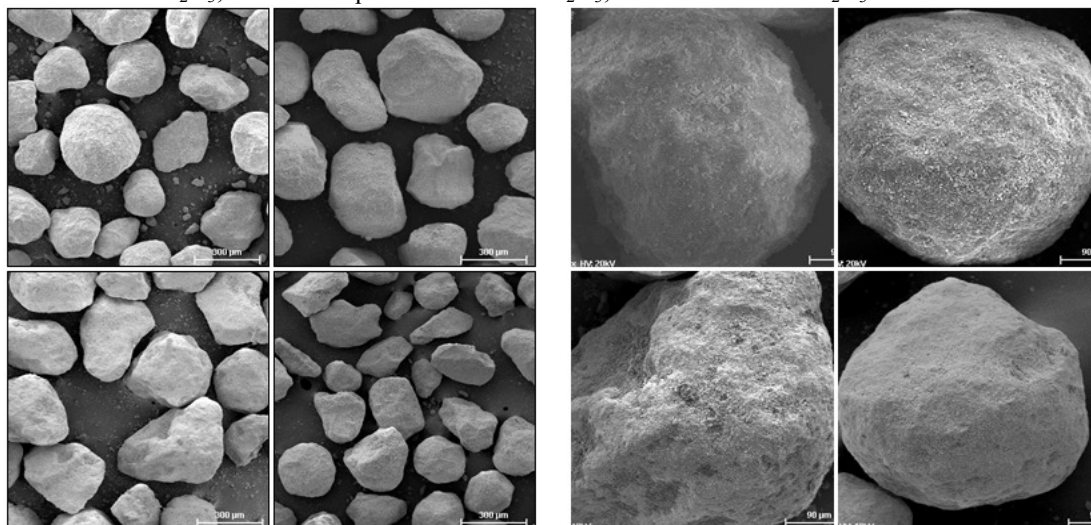
Fonte: arquivo pessoal.

Observa-se novamente a evolução da estrutura do suporte, que passa de gama para teta, e também a presença da fase óxido de alumínio e nióbio (AlNbO_4) ou niobato de alumínio. Esta fase só foi observada no material 8% m/m $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. A não observação de niobato de alumínio ou niobia nos TOs com 2 e 4% de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, pode ser atribuída a uma alta dispersão da nióbia e do niobato de alumínio sobre o suporte, invisíveis ao DRX. De acordo com a ficha JCPDS 87-1249 este óxido misto apresenta estrutura monoclinica de corpo centrado e pertencente ao grupo espacial $C2/m$ n°. 12. Esta fase de óxido misto estava prevista, tendo em vista que o material usado como suporte era uma gama alumina e, portanto, uma alumina reativa.

5.1.5 - Microscopia eletrônica de Varredura - MEV

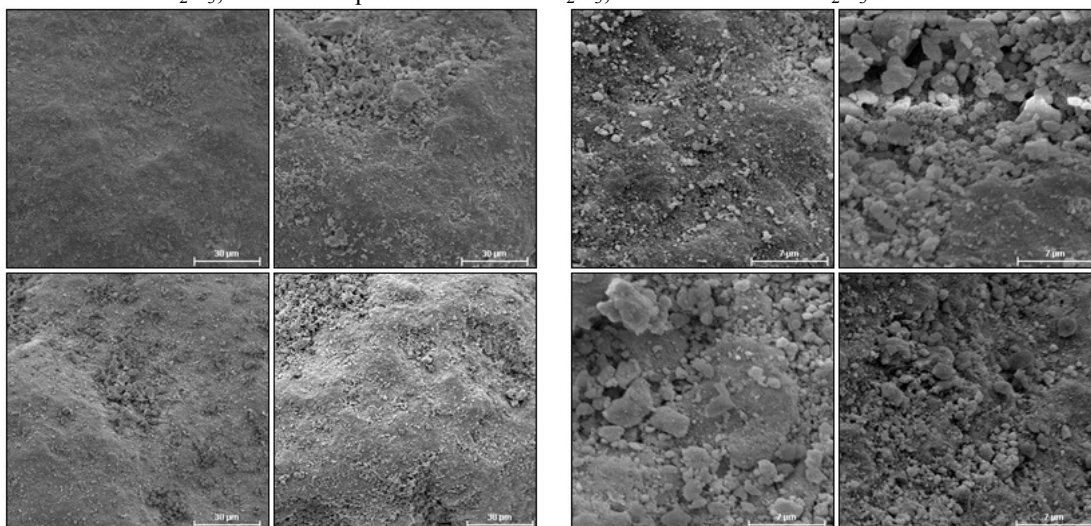
A seguir, podem ser observadas imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura, para os TOs da série níquel, com intensidades de imagens a partir de 100 até 5000 vezes:

Figura 22 - Imagens de MEV – Aumentos 100x e 350x, respectivamente. Superior: esquerdo - Nwa155; direito - 2% NiO/Al₂O₃; Inferior: esquerdo - 4% NiO/Al₂O₃; direito - 8% NiO/Al₂O₃.



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 23 - Imagens de MEV – Aumentos 1000x e 5000x, respectivamente. Superior: esquerdo - Nwa155; direito - 2% NiO/Al₂O₃; Inferior: esquerdo - 4% NiO/Al₂O₃; direito - 8% NiO/Al₂O₃.

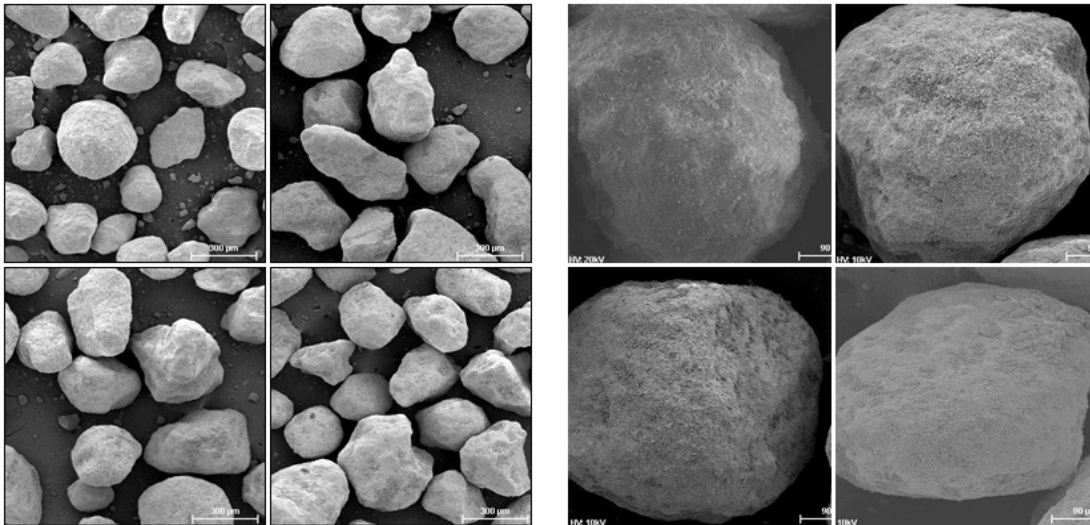


Fonte: arquivo pessoal.

Analisando-se as figuras observou-se que as partículas apresentaram formas relativamente esféricas, com granulometria variada, características do suporte, possivelmente devido à etapa de conformação e calcinação industriais por SPRAY DRY. A adição de níquel sobre o suporte não causou grandes alterações na textura superficial dos materiais. As superfícies dos materiais apresentaram regiões mais rugosas e porosas do que outras, com aglomerados consideravelmente esféricos, conforme previsto na classificação de histerese H1.

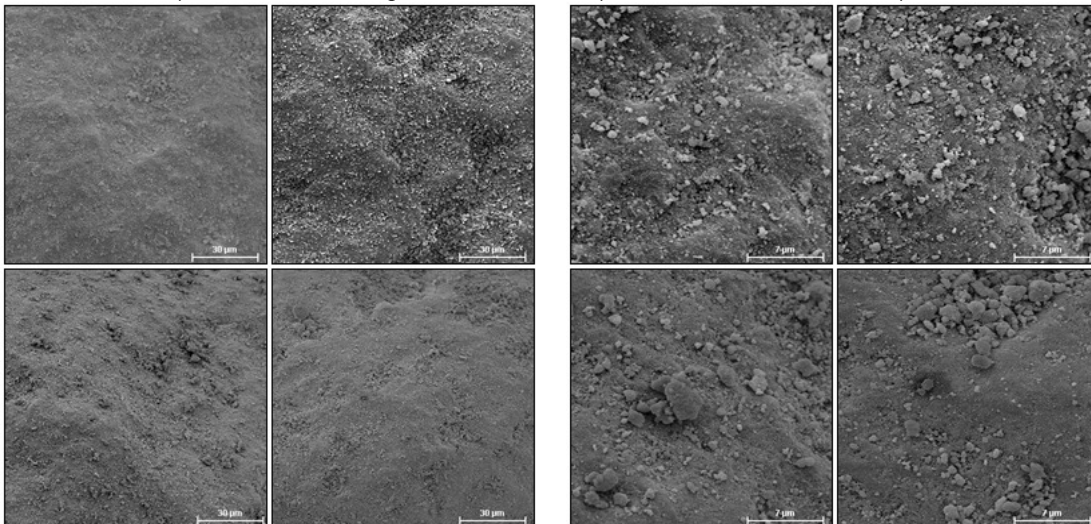
A seguir, podem ser observadas imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura, para os TOs da série óxido de nióbio, com intensidades de imagens a partir de 100 até 5000 vezes.

Figura 24 - Imagens de MEV – Aumentos 100x e 350x, respectivamente. Superior: esquerdo - NWA155; direito - 2% Nb₂O₅/γAl₂O₃; Inferior: esquerdo - 4% Nb₂O₅/γAl₂O₃; direito - 8% Nb₂O₅/γAl₂O₃.



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 25 - Imagens de MEV – Aumentos 1000x e 5000x, respectivamente. Superior: esquerdo - NWA155; direito - 2% Nb₂O₅/γAl₂O₃; Inferior: esquerdo - 4% Nb₂O₅/γAl₂O₃; direito - 8% Nb₂O₅/γAl₂O₃.



Fonte: arquivo pessoal.

Analisando-se as imagens da série nióbio observaram-se características semelhantes às observadas na série níquel, isto é, partículas relativamente esféricas, com granulometria variada. A adição do óxido ativo, nióbia, sobre o suporte não causou grandes alterações na textura superficial. As superfícies dos materiais apresentam aglomerados, consideravelmente esféricos, conforme previsto na classificação de histerese H1.

5.1.6 – Espectroscopia de Emissão Atômica - ICP-AES

Os resultados de ICP-AES para os TOs da série níquel podem ser observados na tabela a seguir:

Tabela 5 – Resultados de ICP-AES para a série níquel

% m/m NiO (teórico)	% m/m O disponível (teórico) *	Resultado ICP Ni (ppm)	% m/m NiO **	% m/m O disponível *
2,0	0,43	30,47	1,9	0,41
4,0	0,86	60,79	3,8	0,81
8,0	1,71	116,5	7,3	1,56

*Valores determinados considerando-se 1 oxigênio ativo por unidade de NiO

**Valores determinados considerando-se exclusivamente a fase NiO

Fonte: arquivo pessoal.

Os resultados de ICP-AES para os TOs da série nióbio podem ser observados na tabela a seguir:

Tabela 6 – Resultados de ICP-AES para a série nióbio

% m/m Nb₂O₅ (teórico)	% m/m O disponível (teórico)*	Resultado ICP Nb (ppm)	% m/m Nb₂O₅ **	% m/m O disponível *
2,0	0,12	23,39	1,6	0,10
4,0	0,24	56,59	3,7	0,22
8,0	0,48	112,58	7,8	0,47

*Valores determinados considerando-se 1 oxigênio ativo por unidade de Nb₂O₅

**Valores determinados considerando-se exclusivamente a fase Nb₂O₅

Fonte: arquivo pessoal.

Os resultados mostram que o método de impregnação foi relativamente eficiente e as concentrações de óxido de níquel e de óxido de nióbio obtidas foram próximas às esperadas. A diferença entre a concentração teórica e a real pode ser atribuída ao comportamento higroscópico do nitrato de níquel e do oxalato de nióbio, que pode ter acarretado em erro na pesagem. Outro fator seria a redução do volume de poros entre as etapas de impregnação que pode ter causado heterogeneidade do material obtido, além de possíveis perdas de amostra durante o processo de abertura para a análise de ICP-AES.

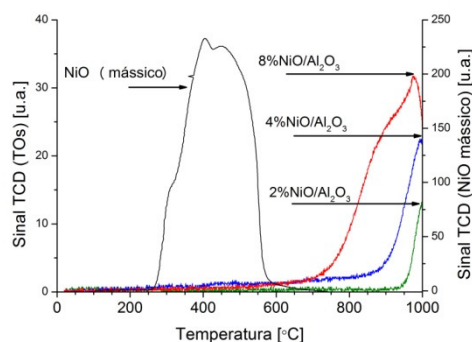
Djega (2013) observa que, em função das hipóteses apresentadas e dos resultados de composição, é possível supor que os materiais constituídos por Ni apresentem de 3 a 4

vezes mais oxigênios ativos por unidade de massa, do que os constituídos por Nb (informação verbal).

5.1.7 - Redução a Temperatura Programada - TPR

Os resultados de TPR obtidos para os TOs baseados em óxido de níquel sobre alumina e óxido de níquel mássico encontram-se representados na figura a seguir.

Figura 26 – TPR 5%H₂ – TOs da Série Níquel e NiO mássico



Fonte: arquivo pessoal.

Observa-se que a redução dos TOs da série níquel ocorre em temperaturas mais elevadas quando comparada ao NiO mássico. O TO com 2% NiO inicia sua redução próximo a 950°C e quanto maior o teor de níquel, menor a temperatura em que se inicia a redução, mais largo o pico e maior a intensidade de sinal. O NiO mássico, obtido pela calcinação do nitrato de níquel a 1000°C, apresenta redução de 260 a 560°C, com máximo em 400°C.

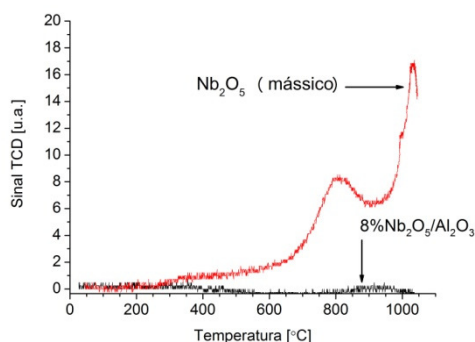
Li e Chen (1995) realizaram estudos de TPR com NiO, NiAl₂O₄ e NiO/Al₂O₃, mostrando que NiO mássico apresenta redução próximo à temperatura de 220°C e que NiAl₂O₄ mássico próximo a 790°C. Observaram ainda que mesmo quando suportados sobre alumina, diferentes teores de NiO apresentam reduções em temperaturas inferiores a 700°C (LI; CHEN; 1995). A diferença entre a temperatura de redução do NiO, observada na literatura (220°C) e a constatada no ensaio realizado (de 260 a 560°C, com máximo em 400°C), pode ser atribuída à diferença de temperatura de calcinação, quantidade de amostra e vazão da mistura redutora, entre outros.

Comparando-se os resultados é razoável afirmar que, para todos os TOs da série níquel, existe a presença da fase NiAl₂O₄ superficial, indicando também não possuem a fase NiO segregada. Quanto menor o teor de NiAl₂O₄ sobre a alumina menor a sua redutibilidade, mais dispersos os cristais de NiAl₂O₄ e mais forte a interação destes com o

suporte. Djega (2013) observa ainda que fatores como o tamanho dos cristais pode interferir na temperatura de início da redução por TPR (informação verbal).

Os resultados de TPR obtidos para o TO 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ e para a nióbia mássica (obtida pela calcinação do oxalato de nióbio amoniacal a 1000°C) são apresentados na figura a seguir.

Figura 27 - TPR 5%H₂ – TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ e Nb₂O₅ mássico



Fonte: arquivo pessoal.

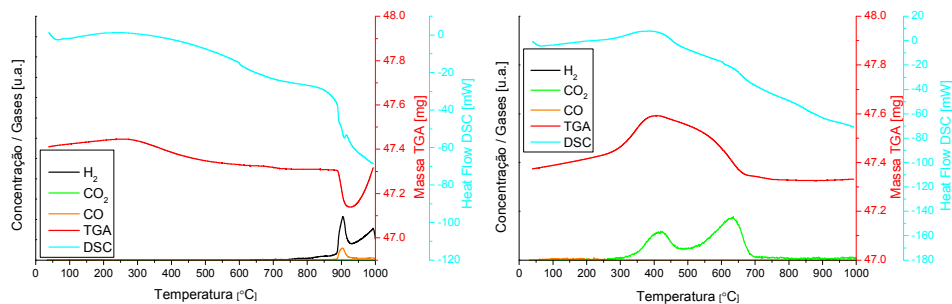
É possível observar que o TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ não apresenta tendência de redução com a mistura redutora (5% H₂/N₂), nas condições padrão: massa de amostra (M=0,16 g), atenuação (A=16), fluxo de mistura (F=130 u.a.) e faixa de temperatura estudada (25 a 1000°C). A linha de sinal tem pequenas oscilações que apenas representam o ruído do equipamento. Foram realizadas análises secundárias, com o intuito de se observar picos de redução, utilizaram-se menores valores de atenuação, menores vazões de mistura redutora e maior quantidade de amostra. Contudo não foram observados picos de redução até a temperatura de 1000°C. No TPR de Nb₂O₅ mássico, observou-se uma pequena redução iniciada em 300°C com máximo em 820°C, sendo que a uma temperatura próxima a 1000°C observa-se novo pico de redução.

Os resultados levam a acreditar que as amostras da série nióbio não apresentam a fase óxido de nióbio segregada, permitindo supor a existência da fase niobato de alumínio e/ou ainda que a interação da nióbia com a alumina eleva a temperatura de redução da nióbia.

5.1.8 - TPR e TPO em TGA/DSC com MS

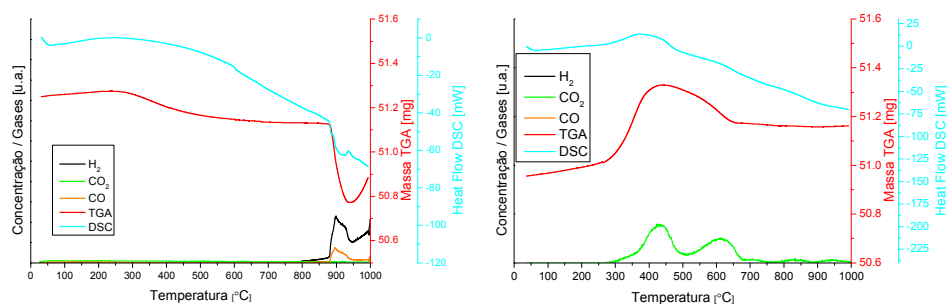
A seguir, são apresentados os resultados de TPR 5%CH₄/Ar e TPO 5%O₂/Ar, realizados em TGA/DSC, acompanhados por MS, segundo as condições descritas no item 4.4.2, para os TOs com 2, 4 e 8% NiO/Al₂O₃, respectivamente.

Figura 28 – TPR e TPO, respectivamente - TGA/DSC e MS - 2% NiO/Al₂O₃.



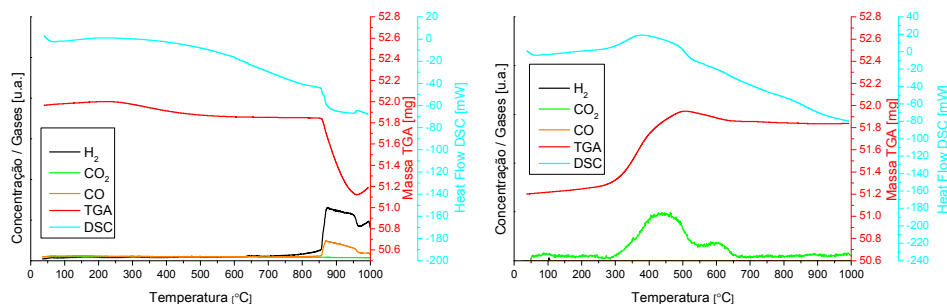
Fonte: arquivo pessoal.

Figura 29 – TPR e TPO, respectivamente - TGA/DSC e MS - 4NiO/Al₂O₃.



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 30 – TPR e TPO, respectivamente - TGA/DSC e MS - 8NiO/Al₂O₃.



Fonte: arquivo pessoal.

Djega (2013) observou, ao analisar os resultados, que o pequeno ganho de massa inicial observado pode estar associado à adsorção de metano, este fenômeno pode ser evidenciado pelo fluxo de calor positivo constatado durante o ganho de massa inicial (informação verbal).

Comparando-se os três perfis de TPR, é visível que a temperatura em que se inicia a redução é menor para teores maiores de óxido de níquel, sendo 850°C para 8% NiO, 880°C para 4% NiO e 950°C para 2% NiO. Observa-se também que o fluxo de calor durante as reduções é negativo, caracterizando este processo como uma reação endotérmica. Os materiais apresentam perda de massa com grandezas percentuais próximas à quantidade de oxigênio teoricamente disponível.

Observa-se um ganho de massa após a redução, este fenômeno estando relacionado ao depósito de carbono, proveniente da decomposição do metano sobre os sítios metálicos expostos pela redução dos óxidos. Estes depósitos de carbono se iniciam mais rapidamente, isto é, em temperaturas menores e apresentam maior intensidade quanto menor o teor de óxido de níquel, sendo a temperatura de 930°C para 2% NiO, 940°C para 4% NiO e 960°C para 8% NiO. Este fenômeno pode estar ligado ao fato de materiais com menor teor de NiO apresentarem partículas deste óxido com menores dimensões e menores teores de oxigênio disponível, tornando mais rápida a formação de Ni metálico durante a redução e, conseqüentemente, a formação de depósito de carbono.

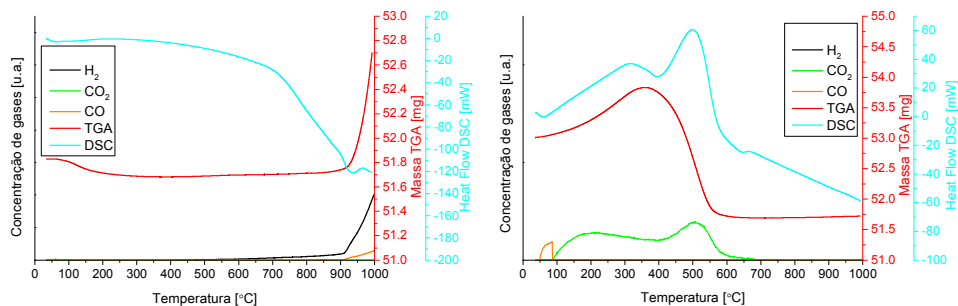
O espectrômetro de massas, neste caso, foi usado como uma ferramenta qualitativa de análise gasosa. Através do MS pode ser observado que existe a produção de CO e H₂ durante o período de perda de massa. Indicando que estes transportadores de oxigênio baseados em óxido de níquel sobre alumina são seletivos para CLR. No momento em que se inicia o ganho de massa, após a redução, existe um novo pico de H₂ que desta vez encontra-se desacompanhado de CO, caracterizando a decomposição térmica do CH₄ e formação de depósito de carbono.

È possível que o fenômeno de deposição de carbono sobre a superfície do material ocorra imediatamente após a formação de sítios catalíticos, ou seja, desde o início da redução, desta maneira parte da massa de oxigênio disponibilizada não pôde ser contabilizada.

Nas figuras de TPO, pode-se observar ganhos de massa devido à reoxidação das estruturas, o fluxo de calor neste caso é positivo, a reação de reoxidação é exotérmica. Com a evolução da análise, em temperaturas superiores a 350 e inferiores a 600°C, pode-se observar uma perda de massa devido à combustão dos depósitos de carbono, comprovada pelo sinal de CO₂ no espectrômetro de massas. Observou-se também dois picos de CO₂, em temperaturas próximas de 350 e 600°C.

A seguir os resultados de TPR 5%CH₄/Ar e TPO 5%O₂/Ar, realizados em TGA/DSC, acompanhados por MS, segundo as condições descritas no item 4.4.2, para o TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃.

Figura 31 – TPR e TPO, respectivamente - TGA/DSC e MS - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃.



Fonte: arquivo pessoal.

Durante a análise do TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ fica mais nítida a perda de massa relacionada ao fenômeno de dessorção de metano até a temperatura de 200°C em relação aos TOs da série níquel. A partir de 600°C é observado ganho de massa e produção de H₂, indicando a reação de descarbonização do metano. Observou-se a presença de CO em temperaturas superiores a 900°C com pronunciada formação de H₂. Observa-se também um pequeno pico positivo no Heat Flow, caracterizando reação exotérmica a 950°C.

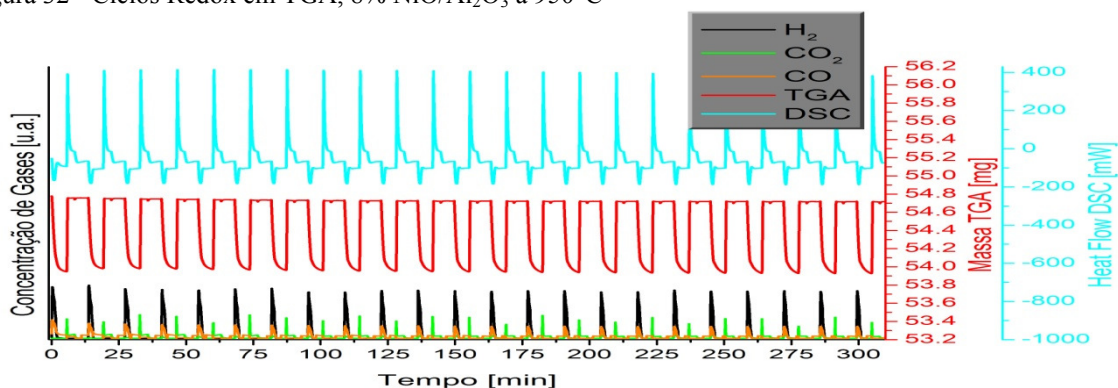
A perda de massa por transporte de oxigênio não pôde ser percebida, pois está influenciada pelo ganho de massa relacionado ao depósito de carbono. O sinal de H₂ aumenta após 900°C, neste momento a massa da amostra também tem significativo acréscimo. Este fenômeno está relacionado com depósitos de carbono, podendo existir formação de estruturas de carvão de nióbio, o que pode estar catalisando a produção de H₂.

Foi observado, no momento da abertura do O₂, uma pequena perda de massa. Provavelmente esteja ligada à oxidação de estruturas instáveis de carbono formadas durante o TPR. O TPO 5%O₂ v/v para o transportador 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ mostra que a massa final é menor do que a inicial, ou seja, grande quantidade de carbono estava depositada sobre a superfície. Observa-se ganho de massa com reação exotérmica e pico em torno de 350°C. Com a evolução da análise, em temperaturas superiores a 350 e inferiores a 600°C, pode-se observar perda de massa. Analisando-se o sinal de MS, observa-se que em baixas temperaturas a combustão dos depósitos resultou em CO. Na faixa de temperatura que vai de 100 a 600°C observou-se CO₂, em dois picos distintos, provavelmente por estar ocorrendo combustão dos depósitos de carbono e que estes possuam diferentes estruturas. Os resultados de TPR com 5%CH₄/Ar e TPO com 5%O₂/Ar, realizados em TGA/DSC para os TOs com 2% e 4% Nb₂O₅/Al₂O₃, apresentaram resultados semelhantes aos obtidos para o TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ e não estão apresentados neste trabalho.

5.2 - Testes reacionais em termobalança - Ciclos redox TGA/DSC

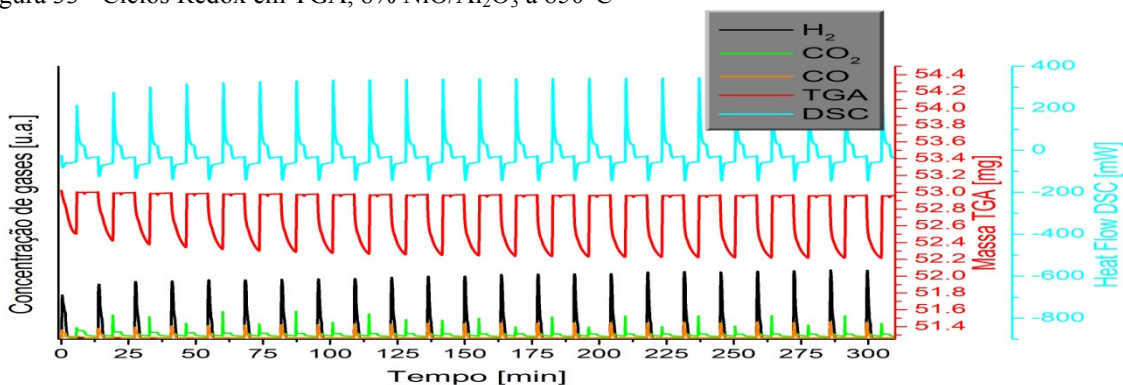
A seguir, podem ser observados os resultados dos ciclos redox, obtidos por TGA/DSC acompanhados por MS, para o TO 8%NiO/Al₂O₃, nas condições descritas no item 4.4.3 e com temperaturas de 950°C, 850°C e 750°C, respectivamente:

Figura 32 - Ciclos Redox em TGA, 8% NiO/Al₂O₃ a 950°C



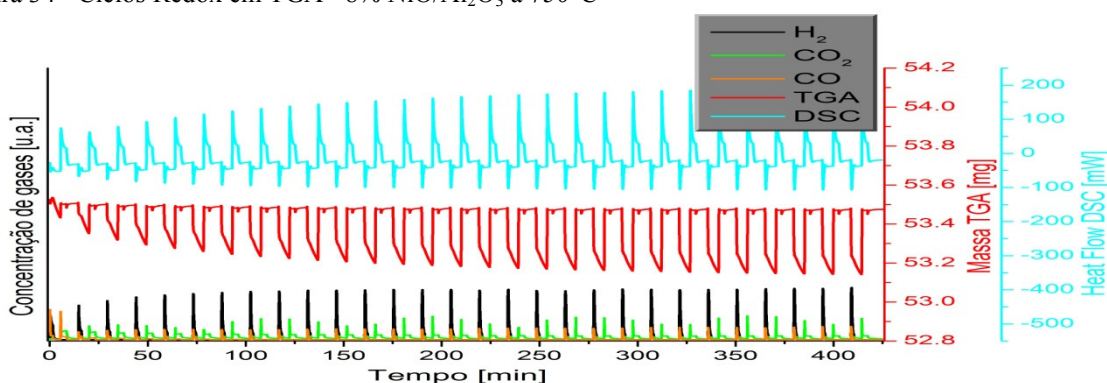
Fonte: arquivo pessoal.

Figura 33 - Ciclos Redox em TGA, 8% NiO/Al₂O₃ a 850°C



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 34 - Ciclos Redox em TGA - 8% NiO/Al₂O₃ a 750°C



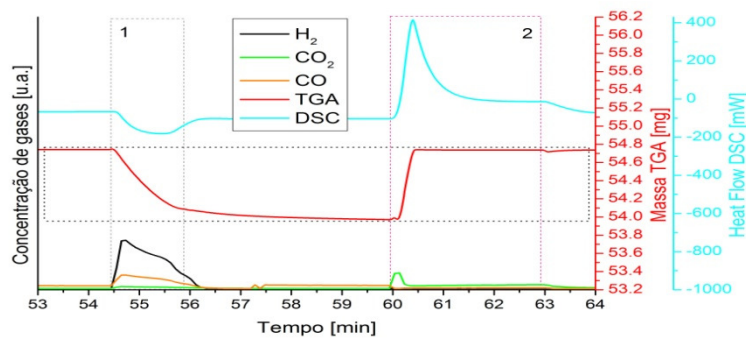
Fonte: arquivo pessoal.

As variações de massa do transportador são equivalentes ao oxigênio disponibilizado, comprovado pelo sinal de MS na forma de CO, CO₂ e H₂O. Existe relativa estabilidade entre as variações de massa e calor, desde os primeiros ciclos, quando

utilizada a temperatura de 950°C. Entretanto quando utilizadas temperaturas menores (750 e 850°C) as variações de massa são diferentes entre cada ciclo redox, aumentam com o passar dos ciclos, tendendo a atingir estabilidade. O mesmo comportamento foi observado no fluxo de calor, sendo as variações progressivamente maiores quanto menor a temperatura utilizada.

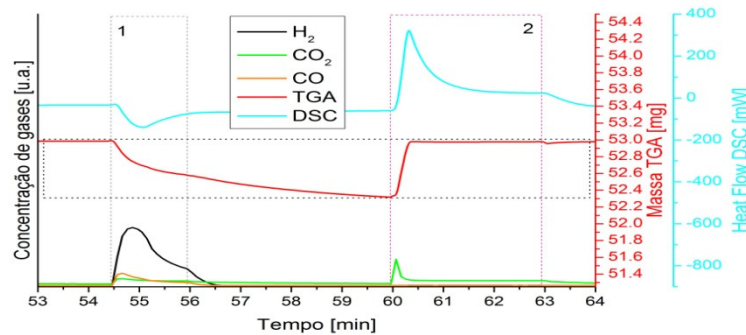
A seguir podem ser observadas as ampliações do 5º ciclo redox, nas temperaturas de 950, 850 e 750°C respectivamente, tal ciclo sendo considerado representativo dos demais, por já ter sido atingido um estado relativamente estável:

Figura 35 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% NiO/Al₂O₃ a 950°C



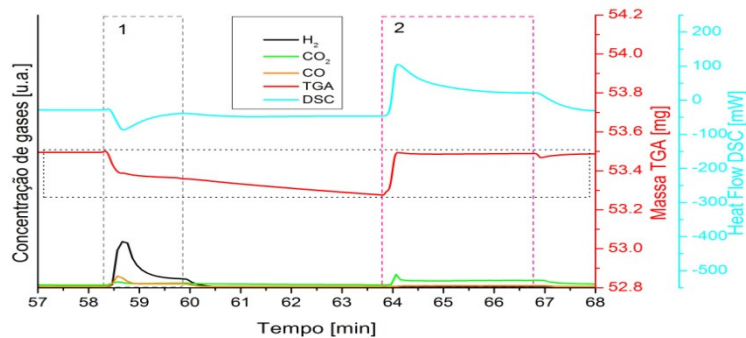
Fonte: arquivo pessoal.

Figura 36 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% NiO/Al₂O₃ a 850°C



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 37 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% NiO/Al₂O₃ a 750°C



Fonte: arquivo pessoal.

A 950°C, observou-se no 5º ciclo uma perda de 1,41% da massa do transportador, cerca de 90% da massa de oxigênio teoricamente disponível. Esta variação de massa aumentou para 1,45 % no ultimo ciclo realizado (ciclo 23). Durante a redução do transportador, etapa 1, foi observado um fluxo de calor negativo, caracterizando reação endotérmica. No resultado qualitativo de MS (concentração de gases com unidades arbitrárias) é observada seletividade a CLR. Durante a etapa 2, o material é oxidado e recupera sua massa inicial, o fluxo de calor é positivo, caracterizando reação exotérmica. Observa-se a presença de CO₂ proveniente da combustão de depósitos de carbono, formados pela descarbonização do metano durante a etapa de redução. O balanço energético nesta condição de reação é positivo, o que favorece a viabilidade industrial do processo.

A 850°C a perda de massa foi de 1,26%, cerca de 81% do oxigênio disponível, portanto, menor do que na condição a 950°C. A variação da massa aumentou com o passar do tempo, chegando a 1,41% no último ciclo realizado (23º ciclo). A seletividade para CLR foi mantida, assim como a formação de depósitos de carbono. A reação de redução permanece endotérmica e a oxidação permanece exotérmica. No geral o balanço energético é exotérmico.

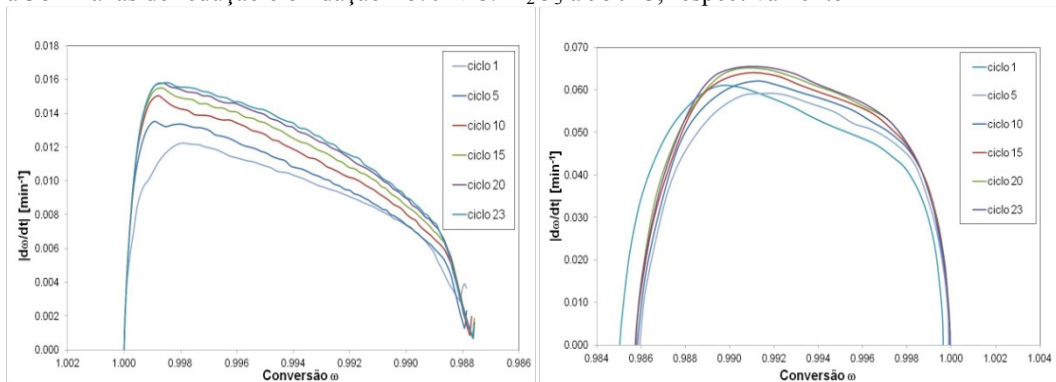
A 750°C as variações da massa e energia, entre os ciclos, são ainda mais intensas do que as observadas nos ciclos a 850 e 950°C. Na etapa 1 observou-se uma perda de massa de 0,41%, cerca de 26% do oxigênio disponível. A variação da massa aumentou com o passar do tempo, chegando a 0,62% no último ciclo realizado (29º ciclo). A seletividade para CLR foi mantida, assim como a formação de depósitos de carbono. A reação de redução permanece endotérmica e a oxidação permanece exotérmica. No geral o balanço energético é exotérmico.

Mattisson, Jardnas e Lyngfelt realizaram experimentos em TGA com TOs baseados em NiO/Al₂O₃, justificando o uso de 10% CH₄ como sendo a condição de concentração média a que os TOs estão expostos no reator de combustível, quando usados em processo real com dois reatores. Nesse trabalho também foram estudadas as temperaturas de 750°C, 850°C e 950°C, sendo observado que a disponibilização de oxigênio é menor quando menor a temperatura, com valores de 18%, 30% e 45% respectivamente (MATTISSON; JARDNAS; LYNGFELT, 2003). Apesar desses autores terem empregado um período de redução de 5,0 minutos, muito superior aos 1,5 minutos utilizados neste trabalho, os baixos percentuais de consumo de oxigênio teoricamente disponível obtidos por eles podem ser atribuídos ao alto teor de NiO em seu TO (33%

NiO/Al₂O₃). Efetivamente enquanto no TO 8% NiO/Al₂O₃ tem-se NiAl₂O₄ altamente disperso, em um TO 33% NiO/Al₂O₃ as fases NiO e NiAl₂O₄ estão presentes, com baixa dispersão.

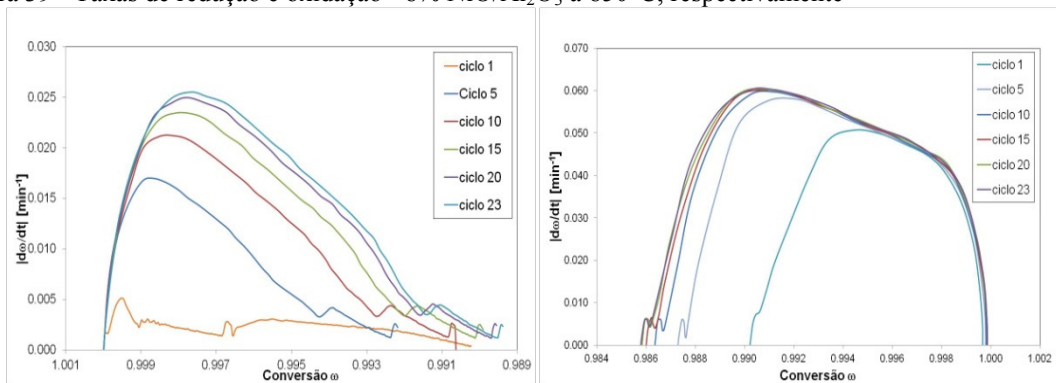
A seguir podem ser observadas as taxas de redução e oxidação, baseadas na conversão ω , obtidas nas diferentes temperaturas de operação:

Figura 38 - Taxas de redução e oxidação - 8% NiO/Al₂O₃ a 950°C, respectivamente



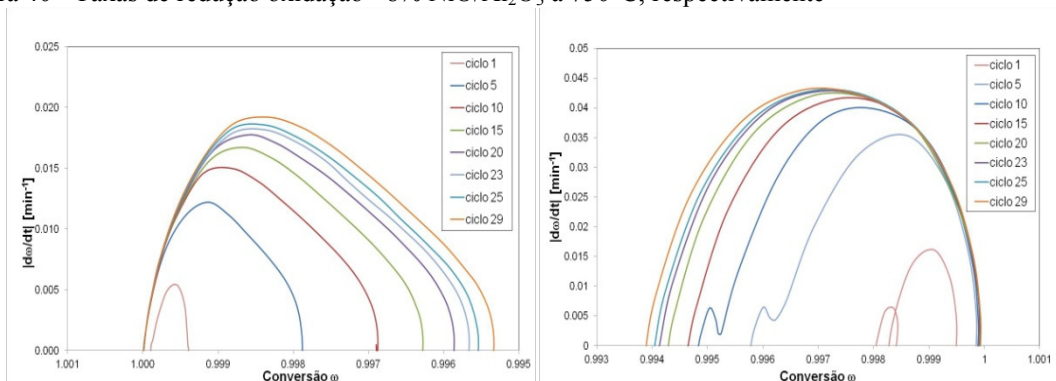
Fonte: arquivo pessoal.

Figura 39 - Taxas de redução e oxidação - 8% NiO/Al₂O₃ a 850°C, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 40 - Taxas de redução oxidação - 8% NiO/Al₂O₃ a 750°C, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

Nas temperaturas estudadas foi possível observar que as velocidades de redução aumentam progressivamente com a sequência de ciclos redox, este mesmo comportamento tendo sido observado nas taxas de oxidação. Para ambas, as diferenças entre cada ciclo

diminuem no decorrer da sequência de ciclos, tendendo à estabilidade. Observa-se também que estas variações de velocidades entre os diferentes ciclos são tanto maiores quanto menor a temperatura utilizada.

A primeira porção das taxas de redução, observadas para as temperaturas de 950, 850 e 750°C, é ascendente e decai posteriormente no decorrer do ciclo. Enquanto que, a 950°C, observa-se uma variação da taxa de redução relativamente pequena entre o 1º e o 23º ciclo, o mesmo não ocorre quando os ciclos redox são efetuados a 850 e 750°C, indicando assim uma forte e gradual mudança de fase ativa, de NiAl₂O₄ para NiO. Gayán *et. al.* (2008) constataram que o espinélio de Ni (NiAl₂O₄) estava presente quando utilizando altas temperaturas de calcinação ($T \geq 950^\circ\text{C}$), devido à reação sólido-sólido de NiO com Al₂O₃, observaram também que quando utilizadas temperaturas de até 800°C foi observada apenas a formação de NiO. Cumpre lembrar que, no presente trabalho, o precursor de níquel impregnado sobre γ -Al₂O₃, foi calcinado a 1000°C, resultado em um TO constituído por NiAl₂O₄/ θ -Al₂O₃. de Diego *et. al.* (2008), comparando as atividades de NiO/ γ -Al₂O₃, NiO/ θ -Al₂O₃ e NiO/ α -Al₂O₃, constataram que a baixa reatividade do transportador NiO sobre γ -Al₂O₃ foi devida à reação no estado sólido entre NiO sobre γ -Al₂O₃ para formar NiAl₂O₄, como mostrado por DRX. Os autores levaram em consideração que a taxa de reação de CH₄ com NiAl₂O₄ é menor do que com NiO livre. Ao contrário, a alta reatividade do transportador NiO/ α -Al₂O₃ foi devida ao fato de que a interação de NiO com o suporte foi reduzida. Os resultados apresentados nas Figuras 38 a 40 mostram que a fase NiAl₂O₄ permanece inalterada quando a reação é efetuada a 950°C, o que não ocorre a 850°C e 750°C, quando parte do NiAl₂O₄ transforma-se em NiO no decorrer dos ciclos, aumentando gradativamente a reatividade do TO.

Por análises por TPR, após 5 ciclos redox efetuados em TGA, de Diego *et. al.* (2008) observaram, para TOs NiO/ γ -Al₂O₃, uma primeira perda de massa no intervalo de temperaturas entre 400 a 600°C e uma segunda perda de massa no intervalo entre 800 a 950°C. É bem conhecido que a perda de massa a baixa temperatura é devida à redução de Ni²⁺ na fase NiO, enquanto que a perda de massa a alta temperatura é atribuída à redução de Ni²⁺ na fase NiAl₂O₄. Para TOs 21% NiO/ γ -Al₂O₃ e 28% NiO/ γ -Al₂O₃, os autores constataram a presença simultânea das duas fases, NiO e NiAl₂O₄, sendo que esta última aparece em proporção muito maior do que a primeira. O aumento do teor de NiO favorece a redução de Ni²⁺ na fase NiO.

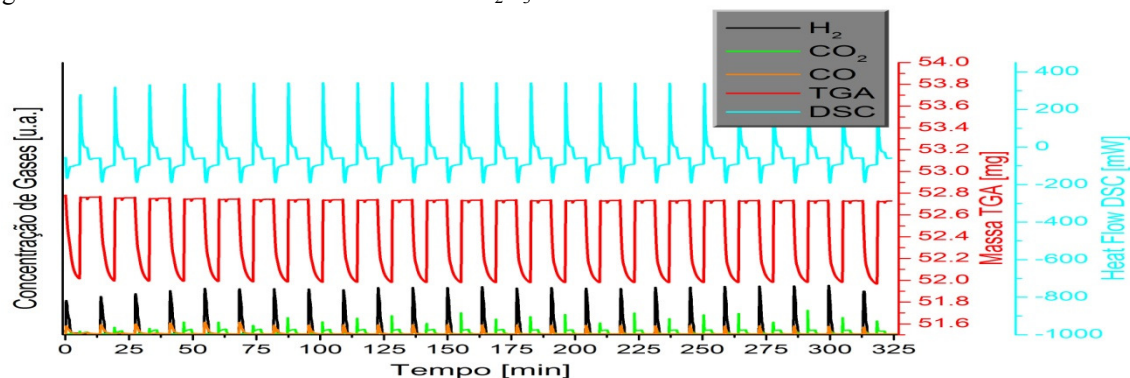
No presente trabalho, foi observado o surgimento da fase cristalina NiO, por DRX efetuado nas amostras já utilizadas, após a sequência de aproximadamente 23 ciclos redox

a 750 e 850°C, (Anexos A). Inicialmente (1º ciclo redox), o TO apresenta uma fase ativa (NiAl_2O_4), o que justifica o crescente aumento nas velocidades observadas nas etapas de redução e oxidação (ver figuras 38 a 40).

Com o prosseguimento da sequência de ciclos, as velocidades de redução e oxidação aumentam gradualmente, o que pode ser imputado à segregação do óxido de níquel proveniente de NiAl_2O_4 , durante as sucessivas reoxidações do TO. Observou-se que quanto menor a temperatura de reação, maior a quantidade de NiO segregado, de tal forma que após o último ciclo torna-se possível identificar NiO cristalino por DRX, quando da realização de ciclos nas temperaturas de 850 e 750°C. Desta forma, é possível supor que ao longo de uma sequência de ciclos muito prolongada a seletividade ao processo CLR diminua gradativamente, enquanto simultaneamente a seletividade ao processo CLC comece a aumentar. Possivelmente este efeito de segregação do NiO possa ser minimizado utilizando-se temperaturas elevadas, desta maneira forçando a difusão de Ni na estrutura da alumina, mantendo equivalentes as velocidades de segregação e difusão na reação do estado sólido. Gayan et. al. (2008) observam a existência simultânea dos fenômenos de segregação de NiO e difusão de Ni na alumina com formação de aluminato, quando da utilização de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em temperaturas superiores a 600°C. Observaram ainda que quanto maior a temperatura utilizada, maior a formação de aluminato em detrimento da formação de NiO.

Tendo em vista que nas temperaturas de 850 e 750°C foi observada considerável instabilidade entre os primeiros ciclos, sendo necessários numerosos ciclos para se atingir o estado estável e que ocorreram alterações na estrutura cristalina, decidiu-se testar a temperatura de 900°C cujos ciclos podem ser observados a seguir:

Figura 41 - Ciclos Redox em TGA - 8% NiO/ Al_2O_3 a 900°C

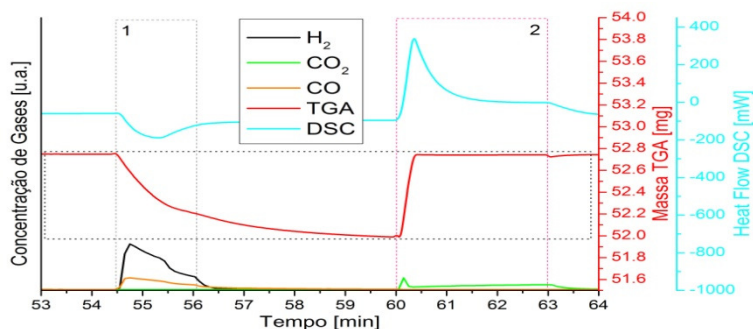


Fonte: arquivo pessoal.

A 900°C os ciclos apresentam relativa estabilidade entre si, apesar da disponibilização de oxigênio ser ligeiramente menor nos primeiros ciclos. No geral, a

variação da massa foi constante assim como a variação da energia. A figura a seguir apresenta a ampliação do 5º ciclo redox:

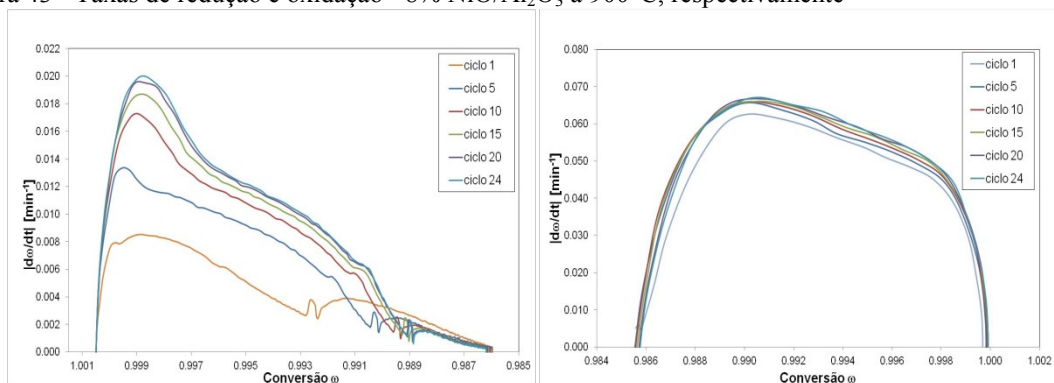
Figura 42 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% NiO/Al₂O₃ a 900°C



Fonte: arquivo pessoal.

A perda de massa neste caso foi de 1,44%, cerca de 92% do oxigênio disponível. A variação da massa permaneceu relativamente constante durante os ciclos realizados, com pequeno aumento chegando a 1,45% no último ciclo realizado (24º ciclo). A seletividade para CLR foi mantida, assim como a formação de depósito de carbono. A reação de redução permanece endotérmica e a oxidação permanece exotérmica. No geral o balanço energético é exotérmico. A seguir podem ser observadas as taxas de redução e oxidação, baseadas na conversão ω :

Figura 43 - Taxas de redução e oxidação - 8% NiO/Al₂O₃ a 900°C, respectivamente

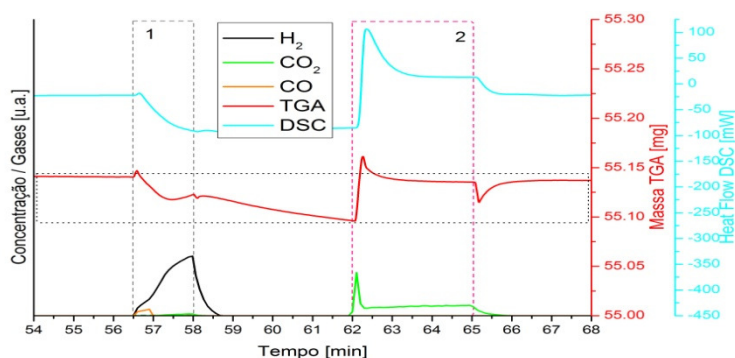


Fonte: arquivo pessoal.

As taxas de redução são relativamente estáveis após o quinto ciclo, apesar do primeiro ciclo ter uma velocidade muito inferior. As taxas de oxidação apresentam relativa uniformidade desde o primeiro ciclo. Entretanto foram observadas, por DRX, alterações significativas na estrutura cristalina do material 8% NiO/Al₂O₃ testado a 900°C (Anexo B), semelhantes às observadas quando da realização de ciclos em TGA a 850°C e 750°C, devidas à segregação da fase NiO.

O TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ foi testado nas condições descritas no item 4.4.3 e nas temperaturas de 950°C, 900°C, 850°C e 750°C. A seguir, é apresentado o resultado do 5º ciclo redox, obtido por TGA/DSC acompanhado por MS, para o TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ na temperatura de 950°C:

Figura 44 - Ciclo redox 5 em TGA - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ a 950°C



Fonte: arquivo pessoal.

É possível observar no início da redução um ganho de massa, que provavelmente está relacionado ao empuxo provocado pela abertura do fluxo de metano. Variações semelhantes podem ser observadas no final da redução e final da oxidação. Neste caso o efeito de empuxo foi significativo devido à pequena variação de massa observada no quinto ciclo redox (0,08%), equivalente a 16% do oxigênio disponível. Tendo em vista que ocorrem simultaneamente reações de decomposição catalítica do metano, é possível que a disponibilização de oxigênio tenha sido superior à quantificada e esteja sendo encoberta pelo depósito de carbono formado, o qual leva à formação de CO e CO₂ na etapa de oxidação. Observa-se que o material é seletivo a CLR.

A pequena variação de massa tornou inconclusivos os gráficos relativos às taxas de redução e oxidação, baseadas na conversão CO, tendo em vista que estas estariam fortemente influenciadas pela oscilação provocada pela abertura dos fluxos de metano ou oxigênio.

Os resultados dos ciclos redox em temperaturas menores não são apresentados, pois a variação de massa foi praticamente nula. Foram realizadas análises por DRX nas amostras após os ciclos redox em TGA/DSC (não apresentadas neste trabalho), onde não foram observadas alterações significativas da estrutura cristalina dos TOs baseados em nióbia.

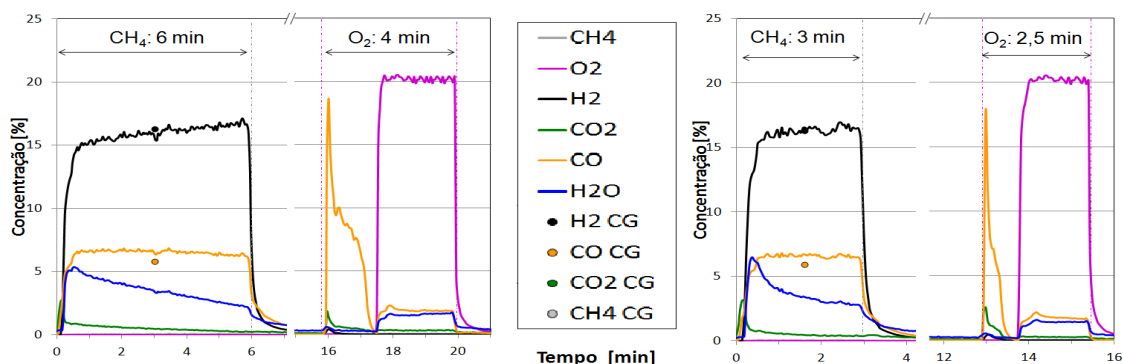
5.3 – Testes reacionais em reator de leito fixo

As condições experimentais utilizadas durante os testes reacionais em reator de leito fixo estão descritas na seção 4.5

5.3.1 – Efeito da variação da duração da etapa de redução

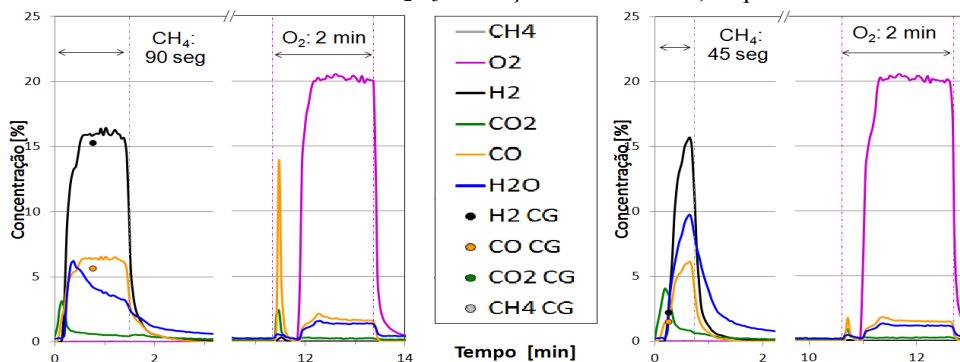
A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos para o TO 8% NiO/Al₂O₃ em RLF, na condição reacional 10% CH₄, 50 mL/min, a 950°C, descrita no item 4.5.1:

Figura 45 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ - redução de 6 min e 3 min, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 46 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ - redução de 90 s e 45 s, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

É possível constatar que o material é altamente reativo, atingindo altos níveis de conversão do combustível, sendo parcialmente seletivo à oxidação completa com produção de CO₂ e H₂O (combustão pelo processo CLC), ao mesmo tempo fortemente seletivo para oxidação parcial com produção de H₂ e CO (reforma do metano pelo processo CLR), além

de realizar reação de desidrogenação do metano com liberação de H_2 e deposição de carbono. A seletividade a CLC é observada principalmente no início de cada período de redução e diminui durante o ciclo, enquanto a seletividade a CLR aumenta.

Os tempos da etapa de oxidação foram aqueles suficientes para a completa reoxidação do TO. Nos instantes iniciais da etapa de oxidação o oxigênio enviado é completamente consumido, sendo responsável pela gaseificação do carbono que havia sido depositado na etapa de redução, em processo oxidativo, e ao mesmo tempo regenerando a estrutura do TO. Assim, a combustão do carbono depositado é comprovada pela observação de sinais de CO e CO_2 no início da etapa de oxidação.

Após o surgimento do sinal de O_2 no MS, indicando completa reoxidação do TO, é possível observar, simultaneamente, sinais de CO, CO_2 e H_2O , os quais são atribuídos a ruídos causados pelo uso de filamento de tungstênio em atmosfera oxidante. Observou-se na literatura que moléculas de O_2 , ao entrarem em contato com o filamento aquecido, são dissociadas à oxigênio atômico e que posteriormente ocorre a recombinação destes fragmentos com contaminações internas do MS. Os sinais observados neste período não representam efetivamente a presença destes compostos e, por este motivo, não foram contabilizados no balanço de massa. A comprovação da ausência de outras espécies gasosas além de O_2 neste período da etapa de oxidação se deu através de CG.

Segundo Hossain e de Lasa (2008), a formação de carbono pode ocorrer através da reação de Pirólise ($CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2$) e da Reação de Boudouard ($2CO \leftrightarrow C_{(s)} + CO_2$). Sendo a reação de Pirólise endotérmica, ela é favorecida termodinamicamente a altas temperaturas e a reação de Boudouard, exotérmica, é desfavorecida a altas temperaturas, sendo ambas catalisadas por metal. Estes autores observaram ainda que não existem evidências da formação de estruturas de carvão de níquel e que a formação de carbono esta relacionada com a quantidade de oxigênio disponível no TO.

Tendo em vista o grande número de TOs e condições reacionais avaliadas neste trabalho e com o intuito de facilitar a análise comparativa dos resultados, foi realizada uma análise semiquantitativa. Cada componente da mistura efluente do reator foi quantificado a partir da integração das curvas correspondentes obtidas por MS, assumindo-se as hipóteses simplificadoras descritas no item 4.5. Este cálculo possibilitou a exposição dos resultados em forma de tabela, contendo seletividades percentuais a produtos contendo carbono (%CO, % CO_2 e % $C_{(s)}$), percentuais a produtos contendo hidrogênio (% H_2 e % H_2O) e percentual de conversão do combustível. Todos estes dados foram calculados em função do tempo de redução, expresso em minutos. Adicionou-se nas tabelas os valores obtidos

para as razões entre concentrações de H₂ e CO obtidas por CG e as médias observadas por MS.

A seguir são apresentados os resultados numéricos e percentuais, representativos dos ciclos redox, para o TO 8% NiO/Al₂O₃ em RLF, na condição reacional 10% CH₄, 50 mL/min, a 950°C, descrita no item 4.5.1:

Tabela 7- Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ – Variação do tempo na etapa de redução

Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50mL, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	70,5	6,4	23,1	81,6	18,4	99,31	2,8	2,3
3,00	74,3	8,3	17,4	80,7	19,3	99,45	2,7	2,3
1,50	75,1	12,1	12,8	77,5	22,5	99,54	2,7	2,2
0,75	63,4	30,9	5,7	59,6	40,4	99,66	1,5	1,9

Fonte: arquivo pessoal.

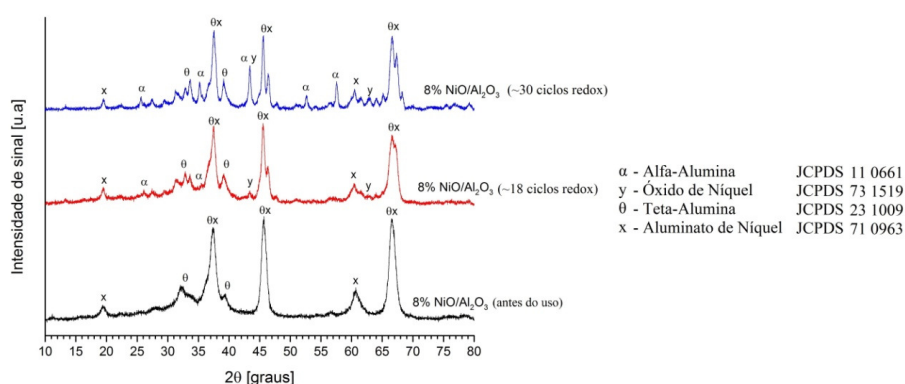
Os resultados mostrados na Tabela 7 comprovam a alta reatividade do TO, que apresenta conversão próxima a 100% do combustível, qualquer que tenha sido a duração da etapa de redução. Nos instantes iniciais, existe uma tendência parcial a CLC, que diminui com o passar do tempo em cada ciclo, quando por sua vez aumentam a seletividade ao CLR e ao depósito de carbono. A seletividade a CLC, que se torna mais expressiva quando a duração da etapa de redução é diminuída.

Provavelmente evolução da seletividade esteja relacionada à alta reatividade do NiO segregado, que teve a presença observada por DRX no TO analisado após a realização de múltiplos ciclos de redução e oxidação (Figura 47). Foi observado também, nos primeiros ciclos redox realizados no TO (caracterizado por DRX, sem a presença de NiO detectável), que o mesmo apresenta-se mais seletivo a CLR e menos seletivo a CLC, quando comparados com os ciclos obtidos em estado estável. É possível que a fase NiO altamente dispersa e com forte interação com o suporte e/ou que o NiAl₂O₄, sejam responsáveis pela combustão CLC. Ao mesmo tempo, sítios metálicos de Ni⁰, formados instantaneamente após a disponibilização do oxigênio, são responsáveis pela reforma, por serem sabidamente catalisadores nas reações de decomposição e reformas catalíticas do metano (reforma a vapor e reforma seca), além da reação de deslocamento gás-água (SHIFT).

Por DRX, após uma prolongada sequência de ciclos reacionais em RLF (Figura 47), constatou-se o surgimento de uma pequena porção da fase cristalina NiO segregada, evidenciando evolução estrutural. Gayán *et. al.* (2008) e Cheng *et. al.* (1996) entre outros, constataram que em catalisadores baseados em NiO suportados sobre γ -Al₂O₃, quando da calcinação em temperaturas superiores a 600°C, existe a ocorrência simultânea de dois

fenômenos: a difusão do Ni na aluminada com formação de NiAl_2O_4 superficial; e segregação de NiO. Constataram ainda que quanto maior a temperatura utilizada na calcinação, maior a formação de NiO livre em detrimento da fase NiAl_2O_4 . Neste trabalho, mesmo com TOs constituídos por apenas 2, 4 e 8% $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido às múltiplas etapas de redução e oxidação terem sido efetuadas a 950°C , houve uma continuada segregação de NiO ao longo de sequências prolongadas de ciclos redox, o que juntamente com a liberação de calor, proveniente da reação exotérmica de oxidação, acarretou a alteração da fase cristalina do suporte, de teta alumina para alfa alumina.

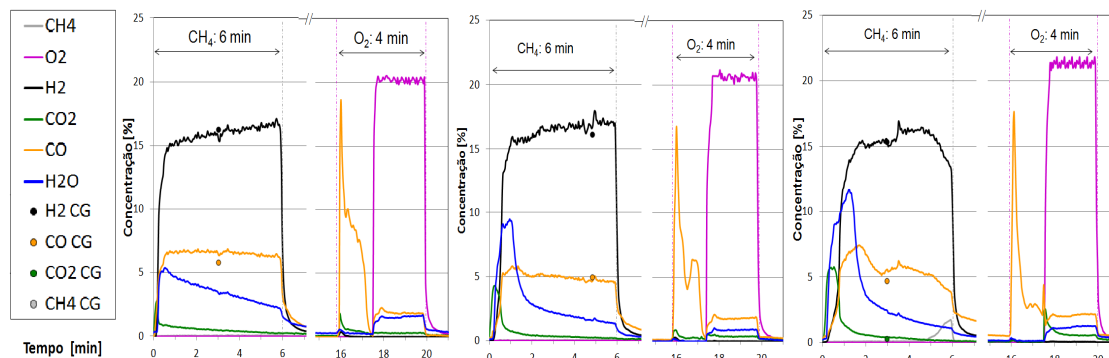
Figura 47 DRX do TO 8% $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes e após múltiplos ciclos redox em RLF a 950°C



Fonte: arquivo pessoal.

Devido a esta evolução estrutural observada, ocorre também uma evolução das seletividades aos processos CLC e CLR, ao longo de uma sequência prolongada de ciclos, observável principalmente no início de cada etapa de redução. A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8% $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em RLF, em função do tempo de uso, na condição reacional 10% CH_4 , 50 mL/min, a 950°C , descrita no item 4.5.1, empregando-se 6 minutos de redução

Figura 48 – Ciclos redox representativos em reator de leito fixo (RLF) a 950°C TO 8% $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\sim 5^\circ$, $\sim 18^\circ$ e $\sim 30^\circ$ ciclo redox, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 8, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 8 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ – Efeito da evolução estrutural do TO

Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C (pouco uso ~5 ciclos)								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	70,5	6,4	23,1	81,6	18,4	99,3	2,8	2,3
3,00	74,3	8,3	17,4	80,7	19,3	99,5	2,7	2,3
1,50	75,1	12,1	12,8	77,5	22,5	99,5	2,7	2,2
0,75	63,4	30,9	5,7	59,6	40,4	99,7	1,5	1,9
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C (uso moderado ~18 ciclos)								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	66,5	9,6	23,9	83,0	17,0	99,5	3,3	3,0
3,00	64,0	19,5	16,5	70,2	29,8	99,7	2,7	2,6
1,50	67,1	23,3	9,6	68,0	32,0	99,7	2,7	2,0
0,75	46,0	42,3	11,7	54,0	46,0	99,8	1,4	1,2
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 100 % CH ₄ , 50 mL/min, 950°C (uso elevado ~30 ciclos)								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	60,1	9,4	30,6	77,3	22,7	97,5	2,9	2,4
3,00	61,6	18,0	20,4	67,0	33,0	99,3	2,8	2,3
1,50	57,4	29,6	13,0	58,2	41,8	99,4	2,7	2,0
0,75	53,5	38,0	8,5	65,3	34,7	99,6	2,0	2,0

Fonte: arquivo pessoal.

A evolução da fase do suporte, de teta-alumina para alfa-alumina, provocada pelo aumento do tempo de emprego dos TOs em ciclos redox, evidenciada na Figura 47, resulta também na evolução textural do suporte, com diminuições significativas da área específica e do volume de poros, conforme é possível constatar na Tabela 9, tomando-se o TO 8% NiO/Al₂O₃ como representativo dos demais.

Tabela 9 - Evolução da área específica (AE) e do volume de poros (VP) TO 8% NiO/Al₂O₃ em função do tempo de uso

Tempo de uso do TO 8% NiO/Al ₂ O ₃	AE (m ² /g)	VP (cm ³ /g)
Antes do uso	84	0,20
~18 ciclos redox	48	0,15
~30 ciclos redox	34	0,10

Fonte: arquivo pessoal.

As evoluções da área específica e do volume de poros do TO, bem como aquela da fase cristalina da alumina são devidas, principalmente a elevada temperatura de operação e, ao fato de que a etapa de oxidação envolve as reações exotérmicas de oxidação do carbono depositado e de reoxidação da fase ativa do TO.

São estas modificações texturais e estruturais dos transportadores de oxigênio que favorecem a segregação no NiO e, conseqüentemente, o aumento da seletividade para o processo CLC em detrimento do processo CLR.

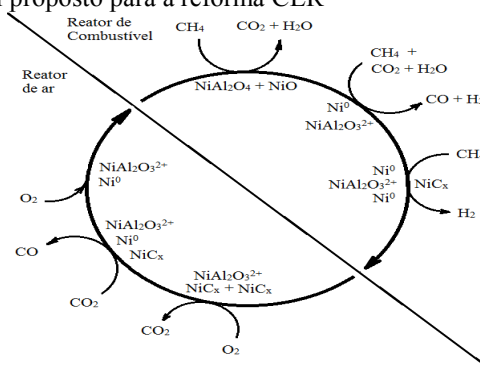
Efetivamente, consta da literatura que a fase NiO é mais reativa do que NiAl₂O₄, sendo a responsável pela oxidação completa do combustível, ou seja, processo CLC (Adanez *et al*, 2012). Os resultados mostrados nas Figuras 47 e 48 e na Tabela 9 demonstram claramente que NiO segregado favorece efetivamente o processo CLC. A progressiva segregação a NiO acarreta uma diminuição da seletividade ao processo CLR, no decorrer de seqüências prolongadas de ciclos redox. A fase NiAl₂O₄, menos reativa, acaba por ser mais seletiva a CLR por manter os átomos de Níquel mais dispersos e, quando estes estão parcialmente reduzidos são responsáveis pela reforma do CH₄. Resultados semelhantes foram relatados por Gayán *et al.* (2009), em estudos realizados com NiO/ γ -Al₂O₃ e NiO/ α -Al₂O₃, onde foi observada que a formação de aluminato sobre a γ -Al₂O₃ reduz a seletividade a CLC, devido a uma menor taxa de disponibilização de oxigênio do NiAl₂O₄ quando comparado ao NiO, resultando na oxidação parcial do combustível.

Desta maneira é possível supor que, no reator de combustível, a combustão do metano ocorre sobre o óxido, seja na forma NiO ou NiAl₂O₄ resultando em CO₂ + H₂O (4NiO + CH₄ \leftrightarrow Ni⁰ + CO₂ + 2H₂O) ou (4NiAl₂O₄ + CH₄ \leftrightarrow NiAl₂O₃²⁺ + CO₂ + 2H₂O) e a medida que são formados os sítios metálicos e parcialmente reduzidos o combustível (CH₄) reage cataliticamente com os produtos da reação de combustão (CO₂ e H₂O) resultando nas reformas a vapor (CH₄ + H₂O \leftrightarrow CO + 3H₂) e reforma seca (CH₄ + CO₂ \leftrightarrow 2CO + 2H₂) além da desidrogenação do metano com formação de carbono sólido depositado (CH₄ \leftrightarrow C_{dep} + 2H₂). Este carbono depositado, por sua vez, pode ser gaseificado pelos produtos da combustão (C_{dep} + CO₂ \leftrightarrow 2CO) ou (C_{dep} + H₂O \leftrightarrow CO + H₂).

No reator de ar, o TO encontra-se inicialmente reduzido ou parcialmente reduzido e também parcialmente recoberto de carbono sólido e, ao entrar em contato com O₂, parte do carbono superficial é totalmente oxidado a CO₂ (C_{dep} + O₂ \leftrightarrow CO₂) seguindo-se a gaseificação do carbono (CO₂ + C_(s) \leftrightarrow 2CO) e, finalmente, a regeneração dos sítios ativos do TO (Ni⁰ + 1/2O₂ \leftrightarrow NiO) ou (NiAl₂O₃²⁺ + 1/2O₂ \leftrightarrow NiAl₂O₄).

Um modelo para estes mecanismos de reação propostos são apresentados na Figura 49 a seguir.

Figura 49: mecanismo reacional proposto para a reforma CLR

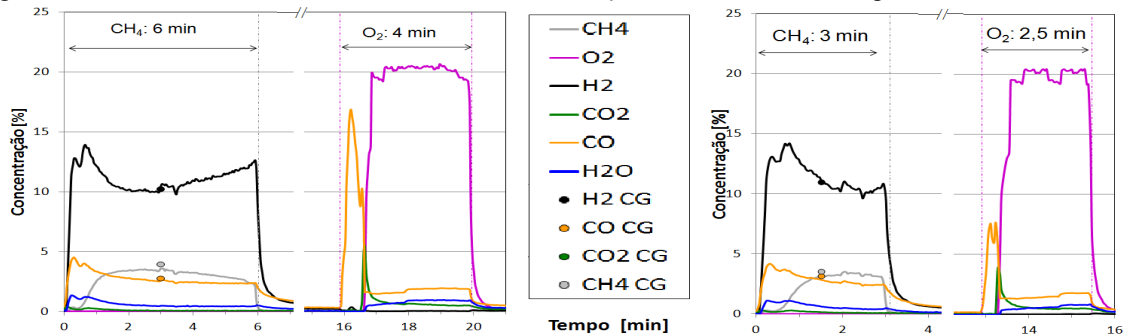


Fonte: arquivo pessoal.

Este mecanismo proposto para o processo CLR foi idealizado de maneira análoga ao mecanismo de oxidação parcial de metano em duas etapas, proposto por Nguyen et. al. (2015) entre outros. Apesar de alguns autores citarem o mecanismo de oxidação parcial direto ($\text{CH}_4 + \text{MeO} \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$), o mecanismo em duas etapas, neste caso, aparenta ser mais adequado.

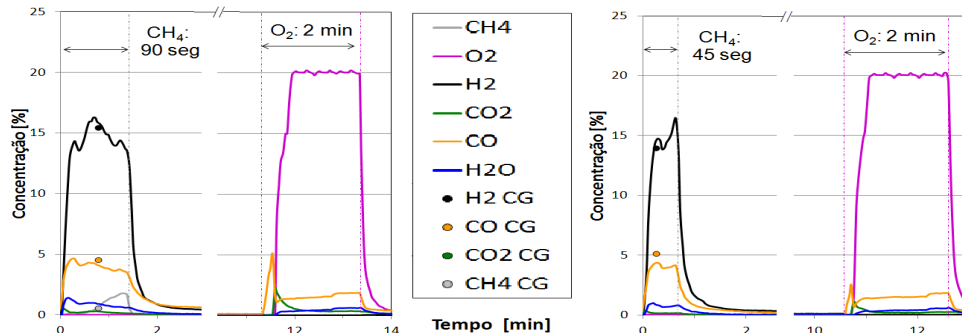
A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ em RLF, na condição reacional 10% CH_4 , 50 mL/min, a 950°C, descrita no item 4.5.1, empregando-se diferentes tempos de redução:

Figura 50 - Ciclos redox em RLF - 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - redução de 6 min e 3 min, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 51 - Ciclos redox em RLF - 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - redução de 90 s e 45 s, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 10, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 10 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ – Variação do tempo na etapa de redução

Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	65,6	3,1	31,3	94,8	5,2	72,6	3,7	4,0
3,00	77,4	4,2	18,4	94,3	5,7	77,2	3,5	3,7
1,50	86,4	5,6	8,0	93,9	6,1	92,7	3,4	3,2
0,75	90,7	4,4	4,9	94,3	5,7	99,4	2,7	3,1

Fonte: arquivo pessoal.

Na Figura 50 é possível constatar que frações elevadas de CH₄ saem do reator sem ser convertidas. Isto justifica que, na Tabela 10, as conversões de CH₄ sejam apenas de 72,6% para o tempo de redução de 6 minutos e de 77,2% para o tempo de redução de 3 minutos. A diminuição do tempo de redução para 90 e 45 segundos eleva a conversão de CH₄ para 92,7% e 99,4%, respectivamente.

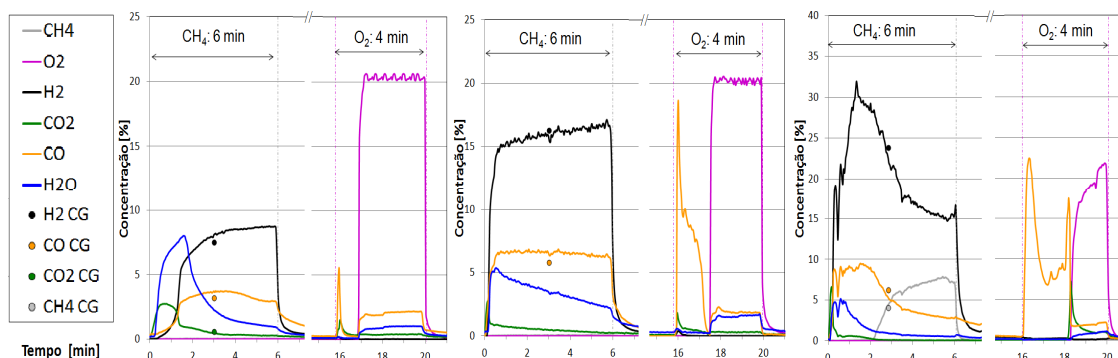
Observa-se que o TO 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ é altamente seletivo à oxidação parcial do combustível (processo CLR) e pouco seletivo à oxidação total (processo CLC). Ele apresenta alta reatividade em tempos de redução de até 90 segundos, sendo que nos instantes iniciais o metano é completamente convertido ($T \leq 45$ seg). Entretanto, com o aumento do tempo de redução a conversão diminui, assim como a produção de CO e H₂ ($90 \text{ seg} \leq T_{\text{red}} \leq 3 \text{ min}$). Após 3 min de redução, observa-se um aumento do consumo de CH₄ e aumento da formação de depósito de carbono, com consecutiva liberação de H₂.

A explicação para tal comportamento de consumo do CH₄ está ligada, não apenas com a atividade catalítica de sítios reduzidos do óxido, que favorecem a formação de depósitos de carbono, mas também à formação de sítios ativos de carbeto de nióbio, a qual é tão importante quanto maior o tempo de redução utilizado. Os depósitos de carbono formados justificam dois fenômenos observados: o aumento da geração de H₂ após 3 minutos de redução (ver Figura 50) e a conversão incompleta do CH₄ enviado, causada não apenas pela exaustão da reservas de oxigênio do TO mas também pelo recobrimento de sítios ativos por quantidades crescentes de carbono depositado. Entre estes sítios ativos estariam não apenas a niobia oxidada, mas também a niobia parcialmente reduzida e sítios ativos de carbeto de nióbio. A possível formação de carbeto de nióbio será discutida no item seguinte.

5.3.2 – Efeito da variação da concentração de CH₄

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8% NiO/Al₂O₃ em RLF, nas condições reacionais de 5, 10 e 20% CH₄, mantendo-se 50 mL/min, a 950°C, descritas no item 4.5.2, empregando-se um tempo de redução de 6 minutos:

Figura 52 - Ciclos redox - 8% NiO/Al₂O₃ - concentrações de 5, 10 e 20% CH₄, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 11, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 11 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ – Efeito da variação da concentração de CH₄

Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 5% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	71,6	21,7	6,7	67,4	32,6	99,2	2,4	2,0	
3,00	61,3	31,9	6,8	53,2	46,8	99,4	2,3	1,7	
1,50	32,0	58,8	9,2	21,8	78,2	99,5	1,5	1,0	
0,75	13,9	75,8	10,2	2,3	97,7	99,5	0,4	0,2	
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	70,5	6,4	23,1	81,6	18,4	99,3	2,8	2,3	
3,00	74,3	8,3	17,4	80,7	19,3	99,5	2,7	2,3	
1,50	75,1	12,1	12,8	77,5	22,5	99,5	2,7	2,2	
0,75	63,4	30,9	5,7	59,6	40,4	99,7	1,5	1,9	
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 20% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	53,8	4,2	42,1	93,3	6,7	80,0	3,8	4,0	
3,00	64,7	8,6	26,7	89,1	10,9	94,4	3,2	3,5	
1,50	78,9	13,1	8,0	85,6	14,4	99,8	2,4	3,0	
0,75	66,6	26,7	6,6	78,9	21,1	99,9	1,9	2,5	

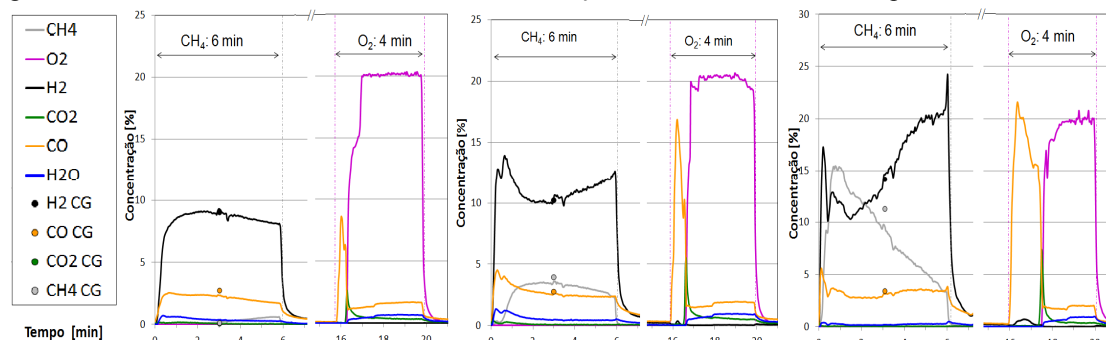
Fonte: arquivo pessoal.

Em um sistema de reatores interconectados, o fluxo de TOs é inserido no RC pela parte superior, região esta com a menor concentração de combustível e a maior concentração de produtos. O combustível, por sua vez, é inserido no sistema pela parte

inferior do RC, sendo responsável pela fluidização das partículas do leito de TOs. Na prática, existe dentro do RC um gradiente de concentração de combustível que tende a zero na parte superior. Comparando-se os resultados, obtidos com o TO 8% NiO/Al₂O₃ (utilizado em RLF), quando este é submetido a ciclos redox em diferentes concentrações de metano (5, 10 e 20%), pôde-se constatar que concentrações menores favorecem a produção de CLC, possivelmente devido ao fato de que nesta condição exista uma maior quantidade de oxigênio disponível no TO por unidade de combustível, favorecendo a oxidação completa do mesmo. Em contrapartida, concentrações maiores de combustível favorecem o processo CLR, possivelmente devido ao fato de que nesta condição exista menos oxigênio disponível no TO por unidade de combustível, sendo este oxidado parcialmente. Observa-se também que concentrações maiores de combustível favorecem a formação de depósitos de carbono sobre os TOs. O TO manteve alta reatividade nas três condições, apresentando ligeiras quedas em tempos longos de redução com alta concentração de combustível devido ao exaurimento das reservas de oxigênio na superfície do TO.

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ em RLF, nas condições reacionais 5, 10 e 20% CH₄, mantendo-se 50 mL/min, a 950°C, descritas no item 4.5.2, empregando-se um tempo de redução de 6 minutos:

Figura 53 - Ciclos Redox - 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ - concentrações de 5, 10 e 20% CH₄, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 12, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 12 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ – Efeito da variação da concentração de CH₄

Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 5% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	80,5	4,1	15,4	95,5	4,5	94,8	3,3	3,7
3,00	85,9	5,3	8,8	94,6	5,4	98,3	3,3	3,6
1,50	88,4	6,7	4,9	91,6	8,4	99,3	2,8	3,2
0,75	89,5	7,1	3,4	90,9	9,1	99,3	1,7	2,9

Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	65,6	3,1	31,3	94,8	5,2	72,6	3,7	4,0	
3,00	77,4	4,2	18,4	94,3	5,7	77,2	3,5	3,7	
1,50	86,4	5,6	8,0	93,9	6,1	92,7	3,4	3,2	
0,75	90,7	4,4	4,9	94,3	5,7	99,4	2,7	3,1	
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 20% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	44,4	0,8	54,9	98,6	1,4	56,7	4,2	4,6	
3,00	65,3	1,5	33,2	98,0	2,0	43,8	3,5	3,8	
1,50	81,3	2,2	16,5	97,3	2,7	41,7	3,2	3,5	
0,75	85,1	2,6	12,3	97,0	3,0	61,8	3,2	3,4	

Fonte: arquivo pessoal.

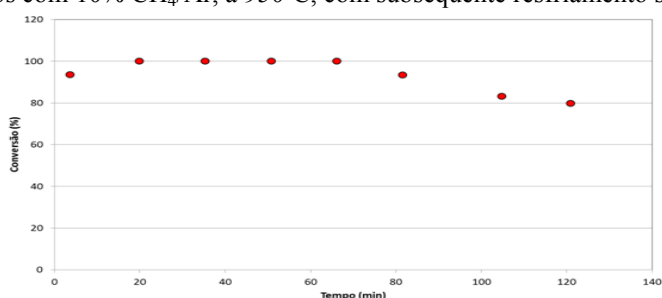
Observou-se que na condição 5% CH₄, foram obtidos altos índices de conversões do combustível, com seletividade predominantemente para CLR, apesar de ter sido observada também pequena seletividade para CLC e baixa deposição de carbono. Quando utilizada concentrações de 20% de combustível, a seletividade para produção de CLR aumenta em relação a CLC, porém são obtidos baixos percentuais de conversão de combustível devido à baixa quantidade de oxigênio disponível por unidade de massa do TO (aproximadamente 0,47%). Constata-se também que em concentrações maiores de CH₄ é mais rápida e intensa a formação de depósito de carbono. É possível supor que parte deste carbono depositado encontra-se sob a forma de carbeto de nióbio (NbC_x), o que, juntamente com os sítios Nb⁰ formados durante a redução, são responsáveis pelo aumento do consumo de metano e aumento na produção de H₂.

York *et. al.*; 1997, sintetizaram carbeto e a partir de óxidos de metais de transição dos Grupos V e VI, utilizando um aparato para redução a temperatura programada, sob vazão de 150 mL/min de uma mistura carburante composta por 20% CH₄/H₂ a taxa de aquecimento de 1°C/min, da temperatura ambiente até 950°C. Os autores constataram a formação de carbeto de nióbio NbC_x, a partir do óxido de nióbio Nb₂O₅, quando a temperatura atingiu 900°C.

No atual trabalho, a temperatura utilizada foi de 950°C, superior, portanto a 900°C, tornando possível supor que a formação da estrutura de carbeto de nióbio tenha ocorrido, apesar da mistura de alimentação, neste caso, ter sido de 20% CH₄/Ar e não 20% CH₄/H₂ e, mesmo sendo o hidrogênio ser um forte redutor, enquanto que o argônio é um gás inerte. Como mostrado na Figura 50, existe formação de H₂ na etapa de redução, sendo esta grande e crescente, quanto mais prolongada a etapa de redução, o que pode também favorecer a formação de carbeto NbC_x a 950°C.

Como foi citado no Item 2 deste trabalho (Revisão Bibliográfica), experimentos foram efetuados no LCP-INPE, em 2013, procurando evidenciar a formação de carbeto ou oxicarbeto de nióbio durante a etapa de redução de um TO 5% Nb₂O₅/γ-Al₂O₃. Para tanto, após submeter o TO a uma reação de carburação com 10% CH₄/Ar, a 950°C, por 2 minutos em RLF; a temperatura foi diminuída até 110°C, sob vazão de argônio, quando só então se deu início à reação de hidrogenação do etileno, sob vazão de 5% C₂H₄ e 10% H₂ com balanço em argônio, sendo os efluentes do reator analisados por CG. A figura a seguir apresenta o resultado obtido, expresso em função da conversão de C₂H₄ a C₂H₆:

Figura 54 - Reação de hidrogenação de C₂H₄, a 110°C, sobre 5% Nb₂O₅/Al₂O₃ submetido previamente à carburação por 2 minutos com 10% CH₄/Ar, a 950°C, com subsequente resfriamento sob fluxo de argônio.



Fonte: arquivo pessoal.

Constatou-se que o material apresenta forte atividade catalítica na reação de hidrogenação do etileno, com conversão próxima a 100% por pelo menos uma hora. É sabido que a propriedade de hidrogenação não é exclusiva dos metais nobres, pois é apresentada também por carbetos e nitretos de metais de transição. Pela propriedade da reversibilidade do fenômeno catalítico, todo catalisador ativo em reações de hidrogenação também é ativo nas reações de desidrogenação correspondentes. A reação de carburação, neste caso, pode ser apresentada de forma simplificada pela equação: $Nb^0 + x.CH_4 \leftrightarrow NbC_x + 2x.H_2$

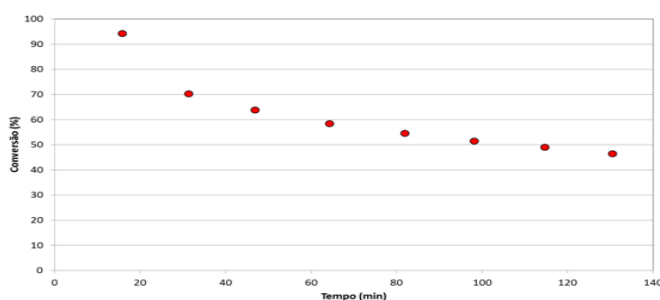
A reação de hidrogenação do etileno não poderia ocorrer catalisadas pelas espécies presentes, isto é, AlNbO₄ ou Nb₂O₅, mesmo que estes óxidos estejam reduzidos, total ou parcialmente, ou mesmo sobre um eventual Nb⁰ formado, nem tão pouco sobre a alumina; desta maneira, é possível concluir que a reação de carburação do TO 5% Nb₂O₅/γ-Al₂O₃ pela passagem de 10% CH₄/Ar, a 950°C, por apenas 2 minutos, permitiu a formação de carbeto de nióbio, o qual provavelmente encontra-se na forma de uma fina camada superficial sobre o TO, razão pela qual pode-se designar o material obtido por oxicarbeto de nióbio.

O emprego da mistura 20% CH₄/H₂ no trabalho de York *et. al.*, 1997, permite que a reação de carburação seja lenta, o que é possibilitado, pelo Princípio de Le Chatelier, pela

forte concentração de H₂, um dos produtos da reação direta. Ao contrário, a mistura 10% CH₄/Ar ao ser utilizada, permite que a reação de carburação seja muito rápida, razão pela qual utilizou-se uma duração de apenas 2 minutos. Desta forma, o carbeto de nióbio superficial mostrou-se muito ativo por mais de uma hora (ver Figura 54).

Para verificar a correção em se supor que, quando do emprego da mistura 10% CH₄/Ar, a formação de carbeto de nióbio precede a formação de depósito de carbono, um segundo experimento foi efetuado pelo LCP-INPE, consistindo na reação em RLF do TO 5% Nb₂O₅/γ-Al₂O₃ com 10% CH₄/Ar a 950°C por 2 minutos; seguida do resfriamento do reator até 110°C, ainda sob vazão de 10% CH₄/Ar e só então envio de mistura 5% C₂H₄ e 10% H₂ em argônio, a 110°C. O resultado obtido nesta condição, expresso em função da conversão de C₂H₄, pode ser observado na figura a seguir:

Figura 55 Reação de hidrogenação de C₂H₄, a 110°C, sobre 5% Nb₂O₅/Al₂O₃ submetido previamente à carburação por 2 minutos com 10% CH₄/Ar, a 950°C e subsequente resfriamento até 110°C sob vazão de 10% CH₄/Ar.



Fonte: arquivo pessoal.

Observou-se nos resultados da Figura 55 que o carbeto NbC_x formado nesta condição apresenta desativação e consecutiva conversão parcial de etileno. Possivelmente, neste caso, o carbeto obtido encontra-se parcialmente recoberto por depósito de carbono, formado pela passagem de mistura 10% CH₄/Ar durante o período de resfriamento em RLF, de 950°C até 110°C, diferentemente do que foi observado quando do resfriamento sob passagem de argônio (Figura 54).

O fato do carbeto NbC_x encontrar-se na forma de uma fina camada superficial sobre o TO e estar recoberto, total ou parcialmente, por depósito de carbono explica por que, durante a etapa de oxidação de cada ciclo redox, ambos são facilmente removidos, como mostrado na figura 53.

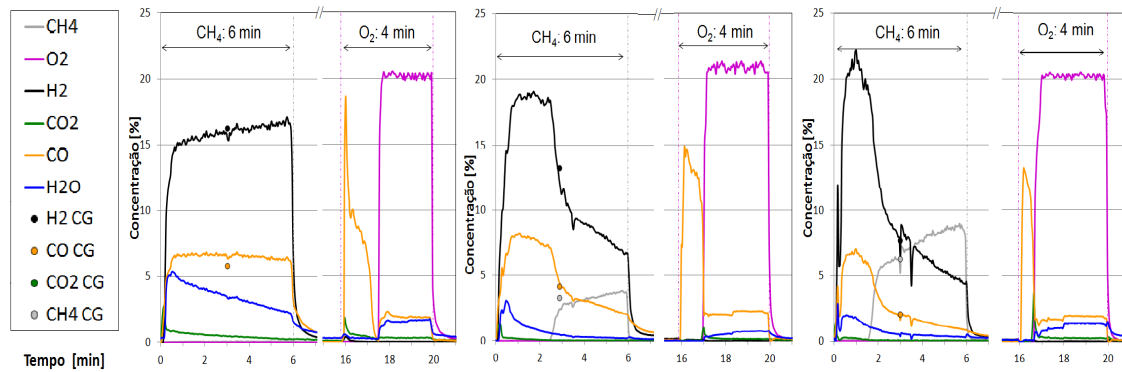
Desta forma, reexaminando a Figura 53 e a Tabela 12, é possível inferir que o emprego de uma maior concentração de CH₄ (20% CH₄/Ar ao invés de 10% ou 5% CH₄/Ar) torna mais extensiva a formação de carbeto NbC_x, quando a duração da etapa de redução for de apenas 75 segundos ou 1,5 minutos, porém tal carbeto é possivelmente mais

profundo na estrutura do TO e/ou recoberto mais espessamente por depósito de carbono se a etapa de redução for prolongada por 3 ou 6 minutos.

5.3.3 – Efeito da variação da vazão de reagentes

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8% NiO/Al₂O₃ em RLF, nas condições reacionais 10% CH₄, a 950°C, com vazões de 50, 100 e 150 mL/min, descrita no item 4.5.3, empregando-se um tempo de redução de 6 minutos:

Figura 56 - Ciclos Redox - 8% NiO/Al₂O₃ - Vazões de 50, 100 e 150 mL/min, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 13, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 13 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ – Efeito da variação da vazão de reagentes

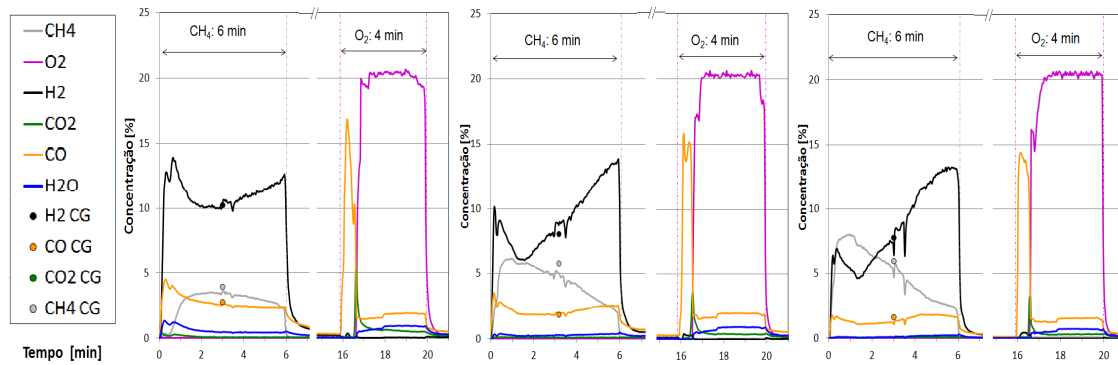
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	70,5	6,4	23,1	81,6	18,4	99,3	2,8	2,3
3,00	74,3	8,3	17,4	80,7	19,3	99,5	2,7	2,3
1,50	75,1	12,1	12,8	77,5	22,5	99,5	2,7	2,2
0,75	63,4	30,9	5,7	59,6	40,4	99,7	1,5	1,9
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 100 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	68,6	1,9	29,6	94,1	5,9	82,9	3,2	2,7
3,00	74,7	2,7	22,6	92,3	7,7	96,6	3,0	2,4
1,50	86,0	6,1	7,9	86,0	14,0	99,7	2,9	2,1
0,75	83,0	12,6	4,4	80,7	19,3	99,8	2,8	2,0
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 150 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	70,6	3,2	26,2	92,7	7,3	50,8	3,7	3,8
3,00	77,1	3,7	19,3	92,4	7,6	73,0	3,2	3,7
1,50	89,7	6,2	4,1	89,2	10,8	99,5	2,8	3,0
0,75	85,7	13,9	0,4	85,1	14,9	99,7	2,8	2,8

Fonte: arquivo pessoal.

Foi constatado nos testes com variação da vazão de reagentes que o sinal de Hélio observado no MS sofre oscilações, imediatamente após a abertura e fechamentos das válvulas de CH_4 e O_2 . Estas oscilações são progressivamente maiores à medida que se aumenta a vazão. O sinal de He é usado como linha de base para os cálculos de transformação de sinais do MS em concentrações de gases, plotados nos gráficos representativos dos ciclos redox e usados para o cálculo quantitativo. Desta maneira, a oscilação da linha de base prejudica a precisão da análise quantitativa, principalmente nos instantes imediatamente após a abertura e fechamento do metano ou oxigênio, levando alguns segundos até que o sinal se estabilize. Este efeito torna-se gradativamente menos significativo à medida que o tempo de redução é aumentado.

É sabido que a vazão de alimentação de reagentes é inversamente proporcional ao tempo espacial e este está diretamente relacionado ao tempo de contato entre reagentes e o leito dos TOs. Foi observado nos ensaios com variação de vazão, que ao se diminuir o tempo de contato entre o reagente CH_4 e os sítios ativos de óxido de níquel, aumenta-se consideravelmente a quantidade de CH_4 não convertido, quando do emprego de longos tempos de redução e altas vazões (6 minutos, a 100 e 150 mL/min). No entanto, é possível constatar na Figura 56 que CH_4 não convertido só é observado após ~ 2,5 minutos do início da redução com 100 mL/min, e este tempo diminui para ~ 1,5 minutos com vazão de 150 mL/min. Quando comparadas quantidades proporcionais de combustível enviadas durante a etapa de redução (6 min a 50 mL/min e 3 min a 100 mL/min), observa-se, nos resultados apresentados na Tabela 13, que a diminuição do tempo de contato favoreceu a seletividade a CLR e diminuiu as seletividades a CLC e ao depósito de carbono, mantendo-se altos índices de conversão de combustível, sem que ocorresse perda de reatividade. A redução da conversão de CH_4 observada em tempos longos com altas vazões (6 minutos, 100 e 150 mL/min), pode ser atribuída a um exaurimento mais rápido dos sítios ativos de óxido de níquel quando a vazão de CH_4 é aumentada, ou seja, esgotamento das reservas de oxigênio disponíveis nas camadas superficiais do transportador.

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ em RLF, nas condições reacionais 10% CH_4 , a 950°C, com vazões de 50, 100 e 150 mL/min, descritas no item 4.5.3, empregando-se um tempo de redução de 6 minutos:

Figura 57 - Ciclos Redox - 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ - Vazões de 50, 100 e 150 mL/min, respectivamente

Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 14, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 14 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ – Efeito da variação da vazão de reagentes

Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	65,6	3,1	31,3	94,8	5,2	72,6	3,7	4,0
3,00	77,4	4,2	18,4	94,3	5,7	77,2	3,5	3,7
1,50	86,4	5,6	8,0	93,9	6,1	92,7	3,4	3,2
0,75	90,7	4,4	4,9	94,3	5,7	99,4	2,7	3,1
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 100 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	63,5	2,7	33,8	93,9	6,1	79,0	4,3	4,2
3,00	89,2	3,4	7,4	95,7	4,3	78,0	3,4	3,7
1,50	95,0	3,8	1,2	94,5	5,5	79,0	3,2	3,3
0,75	94,9	3,4	1,7	93,8	6,2	86,8	3,1	3,3
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 150 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	53,4	1,9	44,7	96,3	3,7	83,6	4,6	5,6
3,00	74,9	3,3	21,8	96,1	3,9	79,3	3,8	4,5
1,50	88,0	3,7	8,3	96,6	3,4	78,3	3,2	3,9
0,75	87,3	3,6	9,1	96,3	3,7	83,3	3,1	3,9

Fonte: arquivo pessoal.

Foi possível observar pequenas variações de seletividade, com indícios de que o aumento da vazão de reagentes privilegia a produção de CLR e suprime a produção de CLC. Utilizando-se 100 mL/min, a conversão de combustível foi relativamente maior e a deposição de carbono sobre o TO foi relativamente menor, quando comparadas quantidades proporcionais de combustível enviado (6 min a 50 mL/min e 3 min a 100 mL/min). Na condição de 150 mL/min a deposição de carbono aumentou, sendo este fator responsável pelo aumento na produção de H₂ observado.

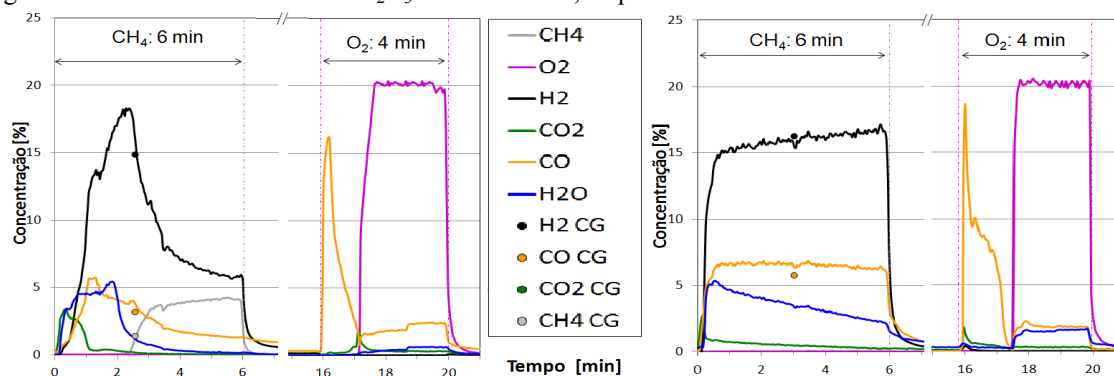
É importante salientar que, no emprego do TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃, a formação de carbeto de nióbio (NbC_x), ocorre imediatamente quando do início da etapa de redução,

tornando-se mais intensa à medida que a vazão de alimentação (10% CH₄/Ar) é aumentada.

5.3.4 – Efeito da variação da temperatura

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8%NiO/Al₂O₃ em RLF, nas condições reacionais 10% CH₄, 50 mL/min, nas temperaturas de 900 e 950°C, descritas no item 4.5.4, utilizando-se um tempo de redução de 6 minutos:

Figura 58 - Ciclo redox - 8% NiO/Al₂O₃ – 900 e 950°C, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 15, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de 6 minutos de redução.

Tabela 15 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ – Efeito da variação da temperatura

Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 900°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	55,3	11,2	33,4	83,8	16,2	77,9	4,6	3,5	
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	70,5	6,4	23,1	81,6	18,4	99,3	2,8	2,3	

Fonte: arquivo pessoal.

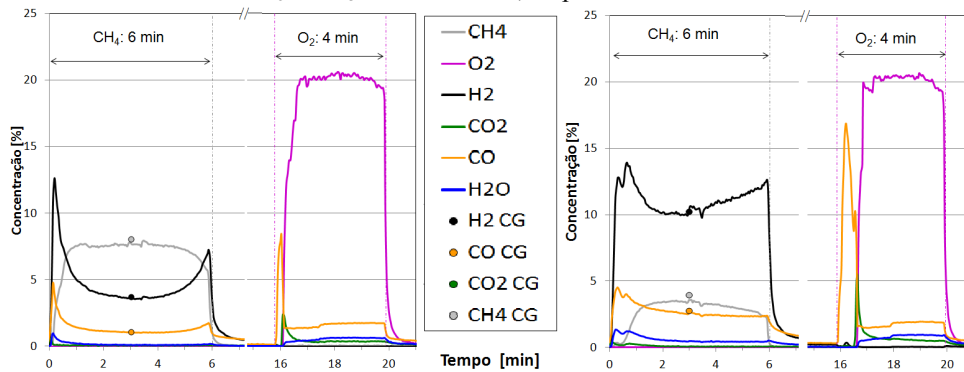
Tendo em vista os resultados obtidos por TGA para as condições de temperatura inferiores a 950°C, onde foram necessários numerosos ciclos para que se obtivesse estabilidade entre dois ciclos consecutivos, utilizou-se no testes em RLF apenas um tempo de redução (6 min).

Quando comparados os resultados obtidos nas temperaturas de 900 e 950 °C, observa-se que a redução da temperatura reduz a seletividade a CLR e privilegia as

seletividades a CLC e ao depósito de carbono, além de acarretar em perda significativa de reatividade evidenciada pela redução da conversão do combustível.

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ em RLF, nas condições reacionais 10% CH₄, 50 mL/min, nas temperaturas de 900 e 950°C, descritas no item 4.5.4:

Figura 59 - Ciclo redox - 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ – 900 e 950°C, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 16, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 16 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ – Efeito da variação da temperatura

Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, a 900°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	80,2	4,6	15,2	96,9	3,1	31,2	3,4	3,6	
3,00	89,2	4,6	6,3	96,7	3,3	38,8	3,4	3,7	
1,50	88,9	4,1	7,0	96,9	3,1	54,0	3,5	4,0	
0,75	94,0	4,2	1,8	96,5	3,5	78,3	2,8	3,9	
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, a 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	65,6	3,1	31,3	94,8	5,2	72,6	3,7	4,0	
3,00	77,4	4,2	18,4	94,3	5,7	77,2	3,5	3,7	
1,50	86,4	5,6	8,0	93,9	6,1	92,7	3,4	3,2	
0,75	90,7	4,4	4,9	94,3	5,7	99,4	2,7	3,1	

Fonte: arquivo pessoal.

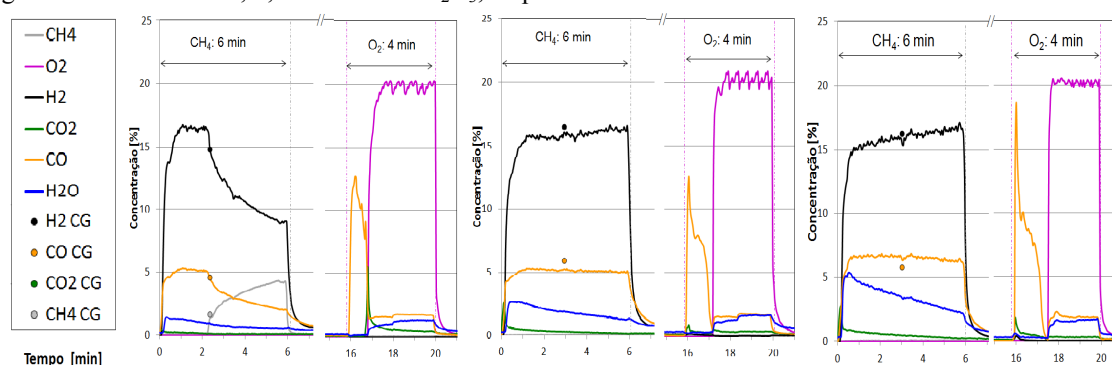
Quando avaliado em TGA/DSC o TO baseado em óxido de nióbio sobre alumina não apresentou variações significativas de massa, relativas ao transporte de oxigênio, em nenhuma das temperaturas utilizadas (950 e 900 °C). Entretanto, observou-se em RLF a 900°C, que o material apresenta uma modesta parcela de conversão do combustível quando comparado a 950°C. Entretanto a alta seletividade para reforma CLR foi ainda aumentada em relação à combustão CLC. A deposição de carbono observada para a temperatura de 900°C foi ainda menor do que a 950°C, esta redução foi também observada nos índices de

conversão, outro indício de que a formação de carbeto de nióbio possa ser responsável por elevar a conversão de combustível nos transportadores compostos por nióbio.

5.3.5 – Efeito da variação da concentração dos óxidos ativos

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para os TO's 2, 4 e 8% NiO/Al₂O₃ em RLF, nas condições reacionais 10% CH₄, 50 mL/min, a 950°C, descritas no item 4.5.5:

Figura 60 - Ciclos redox, 2, 4 e 8% NiO/Al₂O₃, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 17, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 17 - Ciclos redox em RLF – Série Níquel – Efeito da variação da concentração de óxido

Ciclos redox em RLF - 2% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	69,3	2,6	28,1	93,7	6,3	79,2	3,2	3,5	
3,00	72,6	4,1	23,3	92,1	7,9	95,2	3,0	3,2	
1,50	74,6	8,7	16,8	87,1	12,9	99,5	3,0	2,8	
0,75	75,6	13,6	10,8	86,1	13,9	99,6	2,8	2,7	
Ciclos redox em RLF - 4% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	73,1	5,1	21,8	89,3	10,7	99,4	2,8	2,9	
3,00	70,9	11,9	17,2	82,5	17,5	99,5	2,8	2,8	
1,50	72,9	16,9	10,2	80,5	19,5	99,6	2,8	2,7	
0,75	69,2	25,7	5,2	78,9	21,1	99,7	0,1	2,6	
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	70,5	6,4	23,1	81,6	18,4	99,31	2,8	2,3	
3,00	74,3	8,3	17,4	80,7	19,3	99,45	2,7	2,3	
1,50	75,1	12,1	12,8	77,5	22,5	99,54	2,7	2,2	
0,75	63,4	30,9	5,7	59,6	40,4	99,66	1,5	1,9	

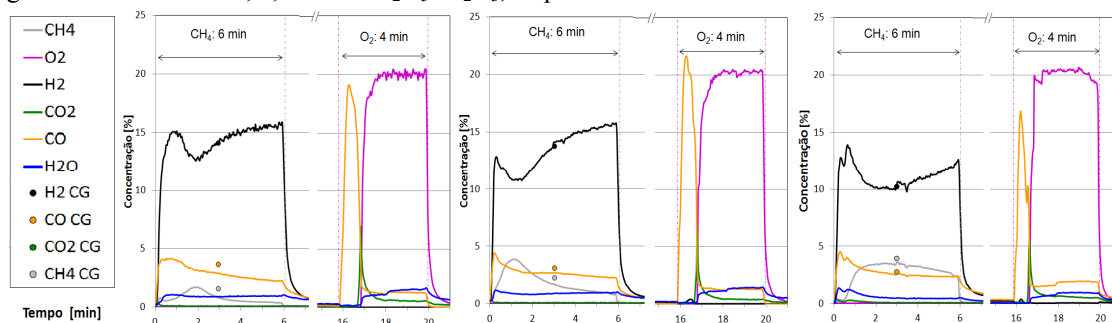
Fonte: arquivo pessoal.

Comparando-se os resultados obtidos para os TOs com diferentes teores de NiO, observa-se que todos apresentam alta reatividade, obtendo-se altos índices de conversão do

combustível. Quanto menor o teor de níquel maior a seletividade para reforma CLR e menor a seletividade para a combustão CLC. Este fato leva a crer ser o NiO responsável pela oxidação completa do combustível e o NiAl₂O₄ responsável pela oxidação parcial ou reforma; ou ainda que a alta dispersão da fase ativa NiO resulte em uma alta interação desta fase com o suporte, reduzindo a disponibilidade de oxigênio, juntamente com a criação de sítios metálicos de Ni⁰ altamente dispersos, resultando em uma maior seletividade para oxidação parcial do combustível. Resultados semelhantes foram relatados por Gayan *et. al.* (2009), em estudos realizados com NiO/ γ -Al₂O₃ e NiO/ α -Al₂O₃, onde foi observada que a formação de aluminato sobre a γ -Al₂O₃ reduz a seletividade a CLC, devido a uma menor taxa de disponibilização de oxigênio do NiAl₂O₄ quando comparado ao NiO, resultado na oxidação parcial do combustível.

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos em RLF para os TOs com 2, 4 e 8% Nb₂O₅/Al₂O₃, nas condições reacionais 10% CH₄, 50 mL/min, a 950°C, descritas no item 4.5.5:

Figura 61 - Ciclos redox, 2, 4 e 8%Nb₂O₅/Al₂O₃, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 18, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 18 - Ciclos redox em RLF - Série Nióbio – Efeito da variação da concentração de óxido

Ciclos redox em RLF - 2% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C,								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	56,0	1,8	42,1	93,8	6,2	92,5	3,9	5,0
3,00	73,9	2,1	24,0	94,4	5,6	94,0	3,6	4,2
1,50	84,6	3,2	12,2	93,9	6,1	96,7	3,1	3,6
0,75	89,7	5,7	4,6	94,1	5,9	98,3	0,6	3,0
Ciclos redox em RLF - 4% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C,								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	52,0	1,6	46,4	93,6	6,4	81,8	4,4	5,0
3,00	71,0	2,0	27,0	93,5	6,5	76,4	3,6	4,0
1,50	87,2	2,1	10,7	94,8	5,2	75,6	3,3	3,7
0,75	94,1	3,5	2,4	93,0	7,0	91,1	2,6	3,0

Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, a 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	65,6	3,1	31,3	94,8	5,2	72,6	3,7	4,0
3,00	77,4	4,2	18,4	94,3	5,7	77,2	3,5	3,7
1,50	86,4	5,6	8,0	93,9	6,1	92,7	3,4	3,2
0,75	90,7	4,4	4,9	94,3	5,7	99,4	2,7	3,1

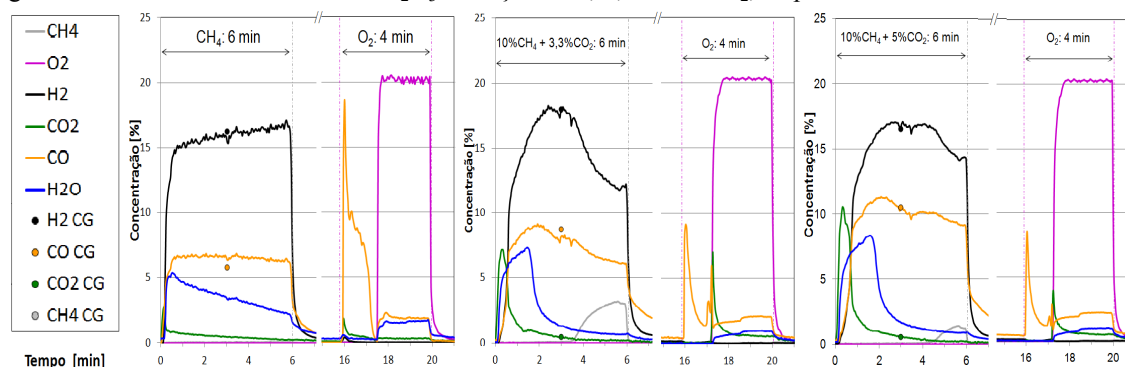
Fonte: arquivo pessoal.

Observou-se que, para todos os teores da fase ativa (2, 4 e 8% Nb₂O₅), foi mantida a seletividade predominantemente a CLR, entretanto, quanto maior o teor da fase ativa, menor a reatividade observada, com base nos índices de conversão de metano. Em contrapartida, a quantidade de carbono depositado observada desde o início da etapa de redução foi maior, quanto menor o teor da fase ativa, outro indicio de que a formação de carvão de nióbio seja responsável pela conversão do combustível em H₂ e C_{dep}. É possível que a redução da conversão de CH₄, quanto maior o teor de niobia sobre a alumina, tenha sido ocasionada pela redução de área específica e volume de poros, constatada nas caracterizações por volumetria de nitrogênio e porosimetria de Hg, provocando assim uma diminuição da acessibilidade aos sítios ativos de nióbio, presentes como niobato de alumínio, como evidenciado por DRX.

5.3.6 – Efeito da adição de CO₂ ao CH₄ na mistura reacional

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos em RLF para o TO 8%NiO/Al₂O₃, nas condições reacionais 10% CH₄ adicionando-se zero, 3,3 e 5% CO₂ à mistura reacional, mantendo-se constantes 50 mL/min, a 950°C, descritas no item 4.5.6:

Figura 62 - Ciclos Redox - 8% NiO/Al₂O₃ - Adição de 0; 3,3 e 5% CO₂, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 19, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

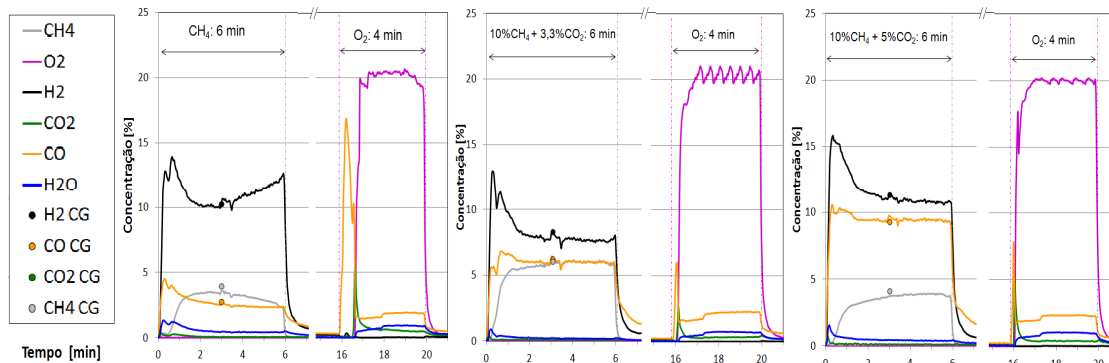
Tabela 19 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ – Efeito da adição de CO₂ ao CH₄

Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	70,5	6,4	23,1	81,6	18,4	99,31	2,8	2,3
3,00	74,3	8,3	17,4	80,7	19,3	99,45	2,7	2,3
1,50	75,1	12,1	12,8	77,5	22,5	99,54	2,7	2,2
0,75	63,4	30,9	5,7	59,6	40,4	99,66	1,5	1,9
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 3,3% CO ₂ + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	79,9	11,9	8,2	84,6	15,4	90,6	2,1	1,8
3,00	76,3	21,3	2,4	75,4	24,6	99,5	1,8	1,7
1,50	64,3	34,3	1,3	60,9	39,1	99,6	1,6	1,4
0,75	35,7	62,6	1,7	46,3	53,7	99,7	1,1	1,0
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 5% CO ₂ + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	81,4	13,7	4,8	82,0	18,0	96,9	1,6	1,4
3,00	73,3	25,0	1,8	70,8	29,2	99,4	1,4	1,3
1,50	61,0	37,8	1,2	60,1	39,9	99,6	1,4	1,2
0,75	42,6	55,9	1,4	55,4	44,6	99,7	0,8	1,0

Fonte: arquivo pessoal.

Comparando-se os resultados obtidos, observa-se que a formação de depósito de carbono foi fortemente suprimida quando da utilização de CO₂ adicionado ao combustível. Foi observada uma leve redução na reatividade em relação ao uso de combustível puro. A seletividade para CLC foi aumentada em detrimento da seletividade a CLR que apresentou leve redução.

A seguir são apresentadas as representações gráficas dos ciclos redox representativos, para o TO 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ em RLF, nas condições reacionais 10% CH₄ adicionando-se zero, 3,3 e 5% CO₂ à mistura reacional, mantendo-se constantes 50 mL/min, a 950°C, descritas no item 4.5.6:

Figura 63 - Ciclos Redox - 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ - Adição de 3 e 5%CO₂, respectivamente

Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 20, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 20 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ – Efeito da adição de CO₂ ao CH₄

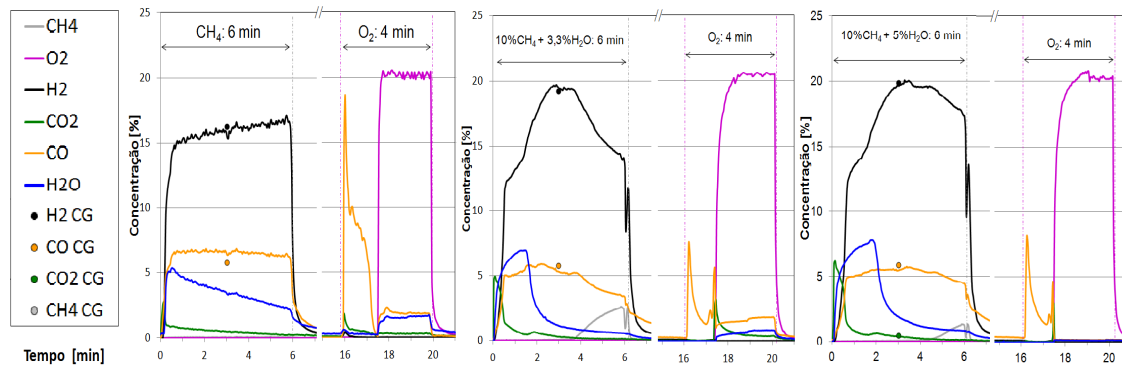
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, a 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	65,6	3,1	31,3	94,8	5,2	72,6	3,7	4,0	
3,00	77,4	4,2	18,4	94,3	5,7	77,2	3,5	3,7	
1,50	86,4	5,6	8,0	93,9	6,1	92,7	3,4	3,2	
0,75	90,7	4,4	4,9	94,3	5,7	99,4	2,7	3,1	
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 3,3%CO ₂ + 10%CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	96,6	1,4	2,0	97,2	2,8	50,3	1,3	1,4	
3,00	96,2	1,6	2,2	97,0	3,0	56,3	1,4	1,5	
1,50	96,9	2,0	1,2	96,6	3,4	65,2	1,6	1,7	
0,75	96,0	2,5	1,5	96,4	3,6	86,1	2,5	2,0	
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 5% CO ₂ + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C,									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	97,1	1,4	1,5	95,9	4,1	69,8	1,2	1,2	
3,00	97,6	1,6	0,8	95,7	4,3	75,4	1,3	1,3	
1,50	97,6	1,8	0,6	95,6	4,4	83,7	1,4	1,5	
0,75	96,3	2,6	1,1	95,4	4,6	95,7	1,6	1,7	

Fonte: arquivo pessoal.

Observou-se nos resultados que a adição de CO₂ reduz drasticamente a formação de depósitos de carbono e influencia a seletividade, aumentando a oxidação parcial do combustível (CLR) em detrimento da oxidação total (CLC). Entretanto, observou-se uma diminuição significativa da conversão, este fenômeno possivelmente está relacionado a não formação de estruturas carbeto de nióbio, sendo a reatividade da condição com 5% CO₂ um pouco superior à condição com 3% CO₂. A razão H₂/CO apresenta deslocamento para valores menores, este resultado era esperado em função da estequiometria da reação.

5.3.7 – Efeito da adição de H₂O ao CH₄ na mistura reacional

A seguir são apresentados as representações gráficas dos ciclos redox representativos em RLF para o TO 8%NiO/Al₂O₃, resultados numéricos e percentuais, nas condições reacionais 10% CH₄ adicionando-se 3 e 5% H₂O a mistura reacional, 50 mL/min, na temperatura de 950°C, descritas no item 4.5.7:

Figura 64 - Ciclos Redox - 8%NiO/Al₂O₃ - Adição de 3,3 e 5%H₂O, respectivamente

Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 21, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 21 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ - Efeito da adição de H₂O ao CH₄

Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50mL, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	70,5	6,4	23,1	81,6	18,4	99,31	2,8	2,3
3,00	74,3	8,3	17,4	80,7	19,3	99,45	2,7	2,3
1,50	75,1	12,1	12,8	77,5	22,5	99,54	2,7	2,2
0,75	63,4	30,9	5,7	59,6	40,4	99,66	1,5	1,9
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 3,3% H ₂ O + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C,								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	79,4	11,1	9,5	86,5	13,5	93,2	3,3	3,3
3,00	79,6	17,5	2,9	78,6	21,4	99,6	2,8	2,9
1,50	62,6	34,3	3,1	63,8	36,2	99,5	2,6	2,3
0,75	28,7	67,2	4,1	39,9	60,1	99,6	2,0	1,5
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 5% H ₂ O + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C,								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	76,9	13,1	10,0	83,6	16,4	97,8	3,4	3,2
3,00	71,7	24,1	4,2	71,5	28,5	99,6	3,0	2,8
1,50	68,7	28,5	2,8	66,9	33,1	99,7	2,7	2,4
0,75	44,3	51,5	4,2	48,7	51,3	99,7	2,2	1,9

Fonte: arquivo pessoal.

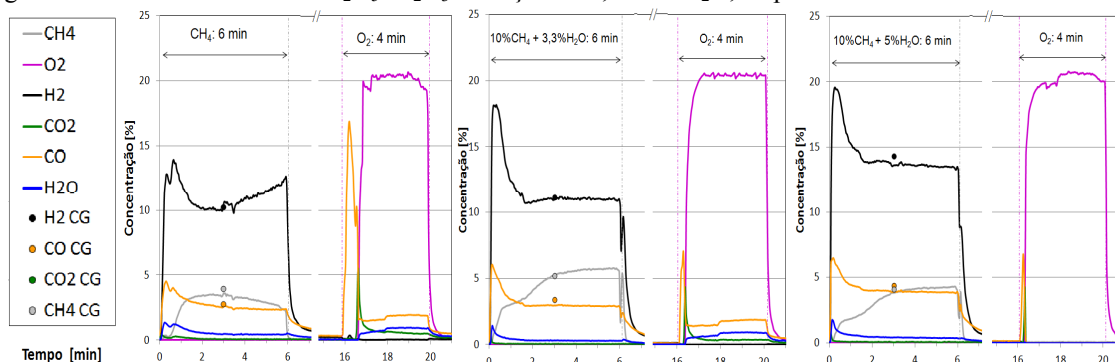
Comparando-se os resultados obtidos com e sem a adição de água a mistura reacional, pode-se observar que a formação de depósito de carbono foi drasticamente suprimida. Observou-se também que a seletividade para oxidação completa (CLC) aumentou em detrimento da seletividade a oxidação parcial (CLR) que sofreu redução. As razões H₂/CO sofreram deslocamento para valores maiores; este resultado era esperado tendo em vista a estequiometria da reação. Observa-se também que o material tornou-se menos reativo após o uso da água.

É sabido que a água altera a estrutura física do material e pode também ser responsável pela sinterização das partículas de níquel, neste caso, diminuindo a quantidade de aluminato em detrimento da formação de NiO segregado. O que pode explicar o leve

deslocamento da seletividade, diminuindo a produção de CLR e aumentando a produção de CLC.

A seguir são apresentados as representações gráficas dos ciclos redox representativos em RLF para o TO 8%Nb₂O₅/Al₂O₃, resultados numéricos e percentuais, nas condições reacionais 10% CH₄ adicionando-se 3 e 5% H₂O a mistura reacional, 50 mL/min, na temperatura de 950°C, descritas no item 4.5.7:

Figura 65 - Ciclos Redox - 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ - Adição de 3,3 e 5% H₂O, respectivamente



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 22, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 22 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ - Efeito da adição de H₂O ao CH₄

Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 10% CH ₄ , 50 mL/min, a 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	65,6	3,1	31,3	94,8	5,2	72,6	3,7	4,0	
3,00	77,4	4,2	18,4	94,3	5,7	77,2	3,5	3,7	
1,50	86,4	5,6	8,0	93,9	6,1	92,7	3,4	3,2	
0,75	90,7	4,4	4,9	94,3	5,7	99,4	2,7	3,1	
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 3,3% H ₂ O + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	92,5	2,3	5,2	97,1	2,9	56,4	3,3	3,6	
3,00	94,1	1,6	4,3	98,1	1,9	65,8	3,3	3,9	
1,50	94,0	2,8	3,2	96,3	3,7	87,6	3,2	3,1	
0,75	93,6	3,9	2,4	95,7	4,3	99,0	3,0	3,0	
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 5% H ₂ O + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	94,8	2,2	3,0	96,6	3,4	68,3	3,3	3,4	
3,00	95,7	2,3	2,0	96,7	3,3	77,9	3,3	3,6	
1,50	94,6	2,8	2,6	95,4	4,6	91,7	3,2	2,9	
0,75	93,2	5,0	1,8	92,9	7,1	99,1	2,9	2,6	

Fonte: arquivo pessoal.

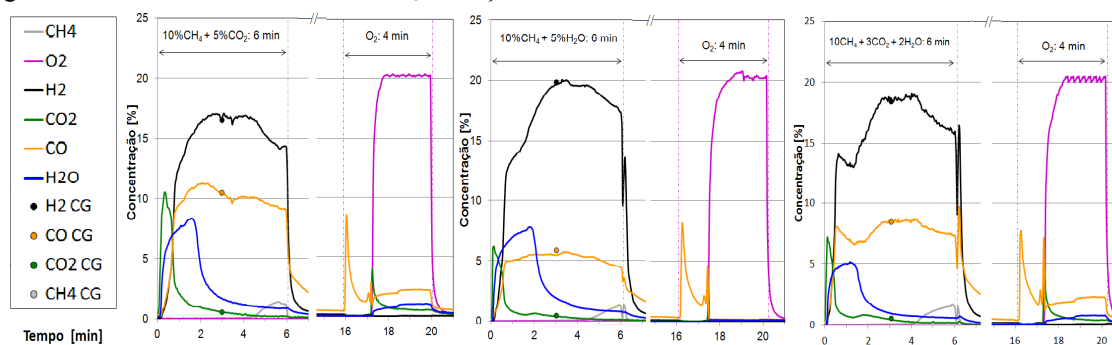
Observa-se que a seletividade para produção de CO aumenta com o aumento da adição de água. A produção de CO₂ é suprimida, destacando-se a condição com 3% H₂O.

A deposição de carbono é drasticamente reduzida, destacando-se a condição com 5% H₂O. Entretanto, quando comparados os resultados entre a adição de CO₂, a redução obtida pelo uso do CO₂ foi ainda mais eficiente. A seletividade para H₂ mostrou acréscimo com destaque a condição com 3% H₂O. A conversão de reagentes mostrou-se semelhante, apresentado leve queda, este fato pode estar diretamente ligado com a redução de deposição de carbono e consecutivamente redução da formação de sítios ativos carbeto de nióbio. Mesmo sendo reduzida a formação de carbeto de nióbio, a seletividade para reforma CLR foi aumentada e a seletividade para CLC observada foi ainda menor. As razões H₂/CO não tiveram grandes alterações em ordem de grandeza, entretanto quando considerados a redução na deposição de carbono com consecutivo aumento de produção de CO, e a estequiometria da reação, é possível afirmar que ocorreu deslocamento para valores superiores de razão H₂/CO.

5.3.8 – Efeito da adição de H₂O + CO₂ ao CH₄ na mistura reacional

A seguir são apresentados as representações gráficas dos ciclos redox representativos em RLF para o TO 8%NiO/Al₂O₃, resultados numéricos e percentuais, na condição reacional 10% CH₄, adicionando-se 2% H₂O + 3% CO₂ + 10% CH₄ com balanço em argônio, 50 mL/min, na temperatura de 950°C, descritas no item 4.5.8:

Figura 66 - Ciclo Redox - 8% NiO/Al₂O₃ - Adição de 3% CO₂ + 2% H₂O a mistura reacional



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 23, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 23 - Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al₂O₃ – Efeito da adição de H₂O + CO₂ ao CH₄

Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 5% CO ₂ + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	81,4	13,7	4,8	82,0	18,0	96,9	1,6	1,4	
3,00	73,3	25,0	1,8	70,8	29,2	99,4	1,4	1,3	
1,50	61,0	37,8	1,2	60,1	39,9	99,6	1,4	1,2	
0,75	42,6	55,9	1,4	55,4	44,6	99,7	0,8	1,0	

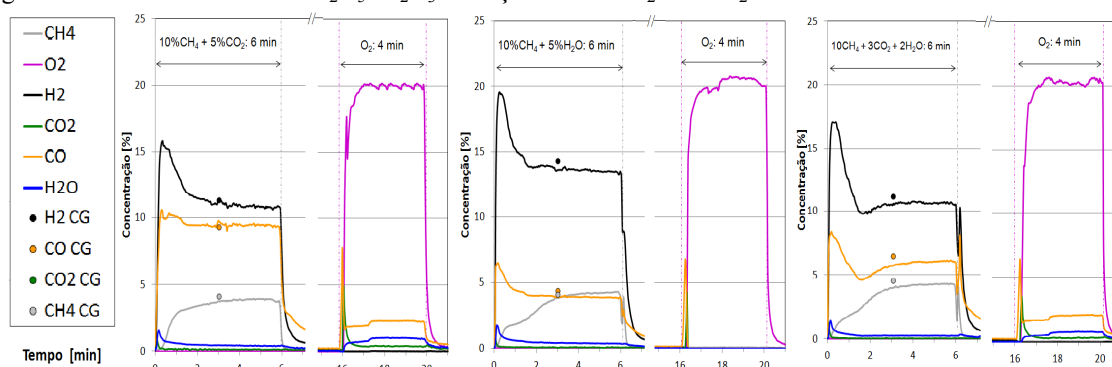
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 5% H ₂ O + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C,									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	76,9	13,1	10,0	83,6	16,4	97,8	3,4	3,2	
3,00	71,7	24,1	4,2	71,5	28,5	99,6	3,0	2,8	
1,50	68,7	28,5	2,8	66,9	33,1	99,7	2,7	2,4	
0,75	44,3	51,5	4,2	48,7	51,3	99,7	2,2	1,9	
Ciclos redox em RLF - 8% NiO/Al ₂ O ₃ , 2% H ₂ O + 3% CO ₂ + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C									
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)	
6,00	83,2	9,5	7,3	89,4	10,6	96,3	2,2	2,1	
3,00	79,8	17,2	3,0	81,4	18,6	99,7	2,2	2,1	
1,50	68,8	30,2	1,0	73,5	26,5	99,7	1,9	2,0	
0,75	37,9	60,9	1,2	48,2	51,8	99,8	1,5	1,7	

Fonte: arquivo pessoal.

Observou-se nos resultados obtidos, com adição de mistura oxidante 2% H₂O e 3% CO₂ aos 10% CH₄ uma redução drástica da deposição de carbono, semelhantes às reduções obtidas quando utilizados tais oxidantes separadamente. A seletividade para oxidação parcial (CLR) foi levemente reduzida em tempos de redução menores e levemente aumentada em tempos de redução maiores, em detrimento a seletividade a oxidação completa (CLC) que teve sua seletividade levemente aumentada. Observou-se também que as razões H₂/CO obtidas foram próxima a dois, ideais para processos de síntese de hidrocarbonetos por Fischer Tropsch e equivalentes ao esperado de acordo com a estequiometria.

A seguir são apresentados as representações gráficas dos ciclos redox representativos em RLF para o TO 8%Nb₂O₅/Al₂O₃, resultados numéricos e percentuais, na condição reacional 10% CH₄, adicionando-se 2% H₂O e 3% CO₂ a mistura reacional, 50 mL/min, na temperatura de 950°C, descritas no item 4.5.8:

Figura 67 - Ciclo Redox - 8%Nb₂O₅/Al₂O₃ - Adição de 3%CO₂ + 2%H₂O a mistura reacional



Fonte: arquivo pessoal.

A Tabela 24, a seguir, apresenta os resultados numéricos e percentuais correspondentes, obtidos com a utilização de diferentes tempos de redução.

Tabela 24 - Ciclos redox em RLF - 8% Nb₂O₅/Al₂O₃ - Efeito da adição de H₂O + CO₂ ao CH₄

Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 5% CO ₂ + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C,								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	97,1	1,4	1,5	95,9	4,1	69,8	1,2	1,2
3,00	97,6	1,6	0,8	95,7	4,3	75,4	1,3	1,3
1,50	97,6	1,8	0,6	95,6	4,4	83,7	1,4	1,5
0,75	96,3	2,6	1,1	95,4	4,6	95,7	1,6	1,7
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 5% H ₂ O + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	94,8	2,2	3,0	96,6	3,4	68,3	3,3	3,4
3,00	95,7	2,3	2,0	96,7	3,3	77,9	3,3	3,6
1,50	94,6	2,8	2,6	95,4	4,6	91,7	3,2	2,9
0,75	93,2	5,0	1,8	92,9	7,1	99,1	2,9	2,6
Ciclos redox em RLF - 8% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , 2% H ₂ O + 3% CO ₂ + 10% CH ₄ , 50 mL/min, 950°C								
t _{red}	CO	CO ₂	C _{dep}	H ₂	H ₂ O	Conv	H ₂ /CO _(CG)	H ₂ /CO _(MS)
6,00	96,6	1,6	1,8	97,4	2,6	68,5	1,7	1,9
3,00	96,9	1,8	1,3	97,1	2,9	74,2	2,0	2,2
1,50	95,7	2,5	1,8	96,1	3,9	85,0	2,2	2,2
0,75	94,0	4,4	1,6	94,3	5,7	98,3	2,4	2,5

Fonte: arquivo pessoal.

Observou-se nos resultados que a seletividade para produção de CO aumentou quando utilizado a mistura (2% H₂O + 3% CO₂ + 10% CH₄) em relação ao metano puro (10% CH₄) e também em relação a utilização de H₂O junto ao metano. Entretanto, o ganho em seletividade a CO foi ainda maior na condição 5% CO₂ adicionado a 10% CH₄. A seletividade a CO₂ apresentou queda, maior do que a observada pelo uso de água, entretanto menor do que a observada como o uso de CO₂. A deposição de carbono foi drasticamente reduzida, sendo mais significativa do que a condição utilizando apenas água/metano. Entretanto esta redução da formação de depósito de carbono foi menos significativa com a mistura do que com o uso de 5% CO₂ / 10% CH₄. A seletividade para produção de H₂ aumentou significativamente em relação a condição padrão e pouco superior a condição utilizando água/metano. Entretanto a melhor condição observada foi a 3% H₂O junto a 10% CH₄. A seletividade a H₂O obtida como uso de mistura foi a mais baixa entre as condições estudadas. A reatividade foi mantida, apresentando pequenas variações pontuais, não foi observada perda expressiva, sendo que conversão foi superior as demais no tempo de 3 min. A seletividade para a oxidação parcial (CLR) foi aumentada em detrimento da seletividade para a oxidação total (CLC) que diminuiu. As razões H₂/CO observadas foram as mais próximas de 2 dentre todas as condições estudadas, equivalentes à razão ideal e estequiométrica.

6 – Conclusões e Sugestões

6.1 - Conclusões

Com base nas informações obtidas durante a etapa de revisão bibliográfica, pode-se concluir que as consolidações das tecnologias CLC e CLR poderão viabilizar economicamente a captura de CO₂ proveniente dos processos de combustão ou a produção do gás de síntese e posteriormente na obtenção de H₂ que poderá ser utilizado como fonte de energia limpa. Desta forma, esta nova tecnologia de combustão poderá contribuir com a redução nas emissões de gases estufa provenientes da utilização de combustíveis fósseis. Entretanto, até este momento, estas tecnologias ainda não estão totalmente estabelecidas, dependendo do desenvolvimento de transportadores de oxigênio com baixo custo, alta eficiência e estabilidade, para seu emprego em escala industrial.

O método de impregnação seca resultou em uma dispersão satisfatória dos óxidos sobre o suporte, comprovada pela não observação, em DRX, de estruturas cristalinas referentes às fases de óxido de níquel e óxido de nióbio, como também da não variação acentuada das características texturais do suporte. A esperada formação de óxidos mistos (aluminato de níquel e niobato de alumínio) foi confirmada, tendo em vista que se utilizou de uma alumina ativa ou de transição, portanto reativa. Observou-se também que o principal fator gerador de mudanças microestruturais nos materiais foi a elevada temperatura de calcinação (1000°C), responsável pela transformação do suporte da fase gama para a fase teta.

Diante dos resultados obtidos nas caracterizações texturais e físico-químicas realizadas, foi possível observar variações nas propriedades dos materiais preparados (TOs) em função dos teores de óxido de níquel ou óxido de nióbio no suporte, principalmente nos valores de área específica, diâmetro e volume de poros, massa específica e morfologia da superfície. Parâmetros como pH da solução e o tamanho da molécula precursora são fatores que podem influenciar fortemente as alterações destas características, haja visto, que as alterações obtidas entre os TOs compostos de nióbio foram mais significativas do que aquelas observadas entre os TOs compostos por níquel. Estas evidências podem ser observadas pelas diferentes evoluções entre os materiais preparados com diferentes óxidos ativos (níquel e nióbio).

Dentre as diferentes temperaturas de operação analisadas, a temperatura de 950°C apresentou os melhores resultados de conversão de metano, estabilidade e taxa de disponibilização do oxigênio.

Os materiais (TOs) preparados contendo óxido de níquel, resultaram, após tratamento térmico, em aluminato de níquel nas camadas próximas a superfície da alumina, sendo fortemente seletivos a CLR e altamente reativos, quanto maior foi o teor de óxido de níquel impregnado. A deposição de carbono sobre os TOs pode ser drasticamente suprimida pela adição de H₂O e/ou CO₂ ao combustível e também pela diminuição do tempo da etapa de redução. Entretanto, quando empregados em reatores interconectados, nos quais as altas taxas de circulação diminuem o tempo de redução, pode ocorrer a diminuição da seletividade a CLR, aumentando a produção de CLC, a qual é observada principalmente no início das etapas de redução. As alterações estruturais observadas nos TOs após prolongados períodos de utilização podem também prejudicar a seletividade e reatividade dos mesmos.

No reator de combustível, a cada ciclo, ocorre inicialmente a combustão do metano sobre o óxido, seja na forma de NiAl₂O₄, NiO, AlNbO₄ ou Nb₂O₅, resultando em CO₂ + H₂O. A medida que são formados os sítios catalíticos o TO adquire atividade bifuncional e o combustível reage cataliticamente com os produtos da reação de combustão (CO₂ e H₂O) resultando nas reformas seca (CH₄ + CO₂ ↔ 2CO + 2H₂) ou reforma a vapor (CH₄ + H₂O ↔ CO + 3H₂) e também na desidrogenação do metano com formação de carbono sólido depositado (CH₄ ↔ 2H₂ + C_{dep}).

No reator de ar, o TO encontra-se inicialmente total ou parcialmente reduzido e também parcialmente recoberto de carbono sólido e, ao entrar em contato com O₂, parte do carbono superficial é totalmente oxidado a CO₂ (C_{dep} + O₂ ↔ CO₂), o mecanismo pode seguir pela gaseificação do carbono (CO₂ + C_(s) ↔ 2CO) e, finalmente, a regeneração dos sítios ativos do TO.

Os TOs baseados em óxido de nióbio, compostos predominantemente por niobato de alumínio sobre alumina, mostraram-se ainda mais seletivos a CLR do que os compostos por níquel. A reatividade destes TOs foi mais elevada entre os de menores teores de Nb₂O₅, principalmente porque seus volumes de poros e áreas específicas foram reduzidos entre os TOs com maiores teores de nióbia. A deposição de carbono, neste caso, provavelmente sob a forma de oxicarbeto de nióbio, pode também ser suprimida drasticamente pela utilização de CO₂ e/ou H₂O misturados ao combustível ou, ainda, pela diminuição do tempo de redução. Entretanto, neste caso, a utilização de mistura oxidante

diminui também a formação deste provável carbeto de nióbio, o que reduz a reatividade do TO.

6.2 - Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em vista que os resultados obtidos com a utilização de óxido de nióbio são promissores para a reforma pelo processo CLR, deve-se ampliar a investigação deste óxido quando suportado sobre outros materiais, tendo como objetivo aumentar sua reatividade, sem prejudicar a alta seletividade à reforma CLR. Por exemplo, a utilização de uma alumina tetra ou mesmo aluminato de níquel como suporte.

Outro ponto a ser explorado seria a utilização de óxidos mistos de níquel e nióbio, investigando se a sinergia envolvendo a mistura, pode, eventualmente reduzir a reatividade do NiO (seletivo à oxidação total) e aumentar a reatividade do Nb₂O₅ (seletivo à oxidação parcial), mantendo assim seletividade predominantemente para a reforma CLR.

Comprovar, através de análises *in situ*, a formação de carbeto ou oxicarbeto de nióbio quando da reação entre o óxido de nióbio com metano em alta temperatura.

Referências

ABAD, A.; ADÁNEZ, J.; GARCIA-LABIANO, F.; DIEGO, L. F.; GAYAN, P.; CELAYA, J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*. v. 62, p. 533-549, 2007.

ABDEL-REHIM, M. A.; SANTOS, A. C. B.; CAMORIM, V. L. L.; FARO JR., A. C. Acid-Base Reactions on Alumina-Supported Niobia. *Applied Catalysis A: General*, v. 305, p. 211-218, 2006.

ADANEZ, J.; ABAD, A.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYAN, P.; DIEGO, L. F. Review progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Progress in energy and combustion science*, v. 38, p. 215-282, 2012.

ANDRADE, M. R.; SILVA, C. S. *Níquel. Desempenho do setor mineral Goiás e Distrito Federal*. Departamento Nacional de Produção Mineral. p. 258-273, 2004. Disponível em < https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3984 > Acesso em 20 março 2013.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: Genera*, v. 176, p. 159-176, 1999.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances: I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 373-380, 1951.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à difração de raios X em cristais*. Universidade Federal do Ceará. 2000. disponível em < <http://www.agracadaquimica.com.br/quimica/arealegal/outros/173.pdf> > Acesso em: 26 de março 2013.

BRAGA, V. S. Polimorfismo do Pentóxido de Nióbio. In: **Preparação e Caracterização de Catalisadores Baseados em Pentóxido de Nióbio e Óxido de Cobre (II) Aplicados em Reações de Esterificação e Transesterificação**. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química – Laboratório de Catálise; Universidade de Brasília, p. 2-10, 2007.

BRAYNER, R; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium Pentoxide Prepared by Soft Chemical Routs: Morphology, Structure, Defects and Quantum Size Effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*. v. 5, p. 1457-1466, 2003.

BRITISH PETROLEUM. BP *Statistical review of world energy*. p.41. 2013. Disponível em <www.bp.com/statisticalreview>. Acesso em: 24 abril 2014.

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.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. Structure and properties of ceramics. *Material Science and Technology*. Wiley-VCH. Alemanha. 2005. v. 11, p. 85-101.

CASTEL, B. Les alumines et leurs applicatons. Paris. Nathan, 1990. 74p.

CASTELLAN, G. Fenômenos de superfície. In: CASTELLAN, G. *Fundamentos de fisico-química*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. p. 439-479.

CIOLA, R. Fundamentos de catálise. São Paulo, *Moderna USP*, 1981. p. 377.

COUTO, G. G. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. 2006. 151p. Dissertação (Mestrado em química). Universidade Federal do Paraná, 2006.

CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S.; RODRIGUES, J.A.J.; FREITAS, A.G., Correlation between metal content and types of sites in Ir/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, v.5, p.473, 1989.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2007, Porto Alegre, p. 60. Disponível em < <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf> > Acesso em 25 março 2013.

DELANNAY, F. *Characterizatoin of heterogeneous catalysts*. New York. Marcel Dekker INC, 1984. p. 29-37.

DIEGO, L. F.; ORTIZ, M.; ADÁNEZ, J.; GARCÍA-LABIANO, F.; ABAD, A.; GAYÁN, P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 289-298, 2008.

DJEGA-MARIADASSOU, G. Informações fornecidas em reuniões realizadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais em Cachoeira Paulista – SP. Dezembro de 2013.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 76-77, p. 137-152, 1998.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids. *Fluid Phase Equilibria*. v. 158-160, p. 557-563, 1999.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y. High-loaded nickel-silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol-gel route: structure and catalytic behavior. *Applied Catalysis A: General*. v. 245, p. 277-288, 2003.

FAN, L.S.; LI, F. Chemical Looping Technology and Its Fossil Energy Conversion Applications. *Industrial Engineering Chemistry Research*. v. 49, p. 10200-10211, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. Lisboa: *Fundação Calouste Gulbenkian*. 1989. p. 93-98.

GARCÍA-LABIANO, F.; DIEGO, L. F.; ADÁNEZ, J.; ABAD, A.; GAYÁN, P. Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Industrial & Chemical Engineer Research*. v. 43, p. 8168-8177, 2004.

GAYÁN, P.; DIEGO, L. F.; GARCÍA-LABIANO, F.; ADÁNEZ, J.; ADAD, A.; DUESO, C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*. v. 87, p. 2641-2650, 2008.

GAYAN, P.; DUESO, C.; ABAD, A.; ADANEZ, J.; DIEGO, L. F.; GARCIA-LABIANO, F. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. *Fuel*. v. 88, p. 1016-1023, 2009.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. Great Britain: Pergamon, 1986. p. 1542.

HE, F.; WEI, Y.; LI, H.; WANG, H. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using Ce-based oxygen carriers modified with Fe, Cu, and Mn oxides. *Energy & Fuels*. v. 23, p. 2095-2102, 2009.

HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; PORTUGAL JR, U. L.; JAHN, S. L.; FOLETTTO, E. L. Síntese do espinélio MgAl₂O₄ via “sol-gel”. *Cerâmica*, v. 51, p. 117-120, 2005.

HOSSAIN, M. M.; LASA, H. I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations – A review. *Chemical Engineering Science*. v. 63, p. 4433-4451, 2008.

IBP. *Manual de caracterização de catalisadores*. Instituto Brasileiro de Petróleo - Comissão de Catálise, 1995.

IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. *Catalyst characterization. Physical techniques for solid materials*. New York: Plenum. 1994. 702 p.

IPCC-ONU. Hartmann, D.L.; A.M.G. Klein Tank; M. Rusticucci; L. Alexander, S. Brönnimann, Y. Charabi, F. Dentener, E. Dlugokencky, D. Easterling, A. Kaplan, B. Soden, P. Thorne, M. Wild and P.M. Zhai, 2013: Observations: Atmosphere and Surface Supplementary Material. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Available from www.climatechange2013.org and www.ipcc.ch. 2013.

ISHIDA, M.; JIN, H. A novel chemical-looping combustor without NO_x formation. *Industrial & Engineering Chemical Research*. v. 35, p. 2469-2472, 1996.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, Physical Chemical Division. *Reporting physisorption data for gas/solid systems*. 1982. 18 p.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. *Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization*. editado por: HABER, J.; BLOCK, J. H.; DELMON, B. *Pure & Applied Chemistry*, v. 67, p. 1257-1306, 1995.

JVC. *Filtros. Como funciona?* Disponível em: <<http://jvcfiltrosfortes.br.tripod.com/funciona.htm>> Acesso em 28 fevereiro 2013.

KAHN, H. *Difração de raios X*. Disponível em <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf> Acesso 26 março 2013.

KANG, K.S.; KIM, C.H.; BAE, K.K.; CHO, W.C.; KIM, S.H.; PARK, C.S. Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 12246-12254, 2010.

LEWIS, W. K.; GILLIAND E. R.; SWEENEY, M. P. Gasification of carbon, metal oxides in a fluidized powder bed. *Chemical Engineering Progress*. v. 47, p. 251-256, 1951.

LEWIS, W.K.; GILLIAND E.R. Production of pure carbon dioxide. *Patent 2665972 U.S.* 1954.

LI, C.; CHEN, Y.W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta*. v. 256, p. 457-465, 1995.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Springer. 2004. *Particle Technology Series*, v. 16, 350 p., 2 ed., 2006.

LYNGFELT, A.; JOHANSSON, M.; MATTISSON, T. Chemical-looping combustion – Status of development. International Conference on Circulating Fluidized Beds 9, 2008.Germany.

MAGALHÃES, L. F. *Níquel: uma riqueza de Goiás*. Disponível em <http://www.seplan.go.gov.br/sepin/pub/conj/conj5/03.htm#_ftnref1> Acesso em: 20 março 2013.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Universidade Federal de Santa Catarina. p. 98, Disponível em < http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf > Acesso em: 25 março 2013.

MARENGO, J. A.; SOARES, W. R. Impacto das mudanças climáticas no Brasil e possíveis futuros cenários climáticos: Síntese do terceiro relatório do IPCC 2001. *Clima e Recursos Hídricos. Associação Brasileira de Recursos Hídricos/FBMC-ANA*. v. 6, p. 209-233, 2003.

MATTISSON, T.; JARDNAS, A.; LYNGFELT, A. Reactivity of some oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen-application for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels*, v. 17, p. 643-651, 2003.

MESHKANI, F.; REZAEI, M. Nickel catalyst supported on magnesium oxide with high surface area and plate-like shape: a highly stable and active catalyst in methane reforming with carbon dioxide. *Catalysis Communications*. v. 12, p. 1046-1050, 2011.

MIHAI, O.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Catalytic consequence of oxygen of lanthanum ferrite perovskite in chemical looping reforming of methane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.50, p. 2613-2621, 2011.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Artliber. 2009. 324 p.

NASCIMENTO, J. S. *Separação de hidrogênio de misturas gasosas através de membrana de carbono do tipo fibra oca*. 2010. 116 p. Tese (Mestrado em Engenharia Química). COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil. 2010.

NAZEMI, M. K.; SHEIBANI, S.; RASHCHI, F.; GONZALEZ-DELACRUZ, V. M.; CABALLERO, A. preparation of nanostructured nickel aluminate spinel powder from spend NiO/Al₂O₃ catalyst by mechanochemical synthesis. *Advanced Powder Technology*. v. 23, p. 833-838, 2012.

Nguyen, T.H.; Lamacz, A.; Krztón, A.; Ura, A.; Chalupka, K.; Nowosielska, M.; Rynkowshi, J. Djéga-Mariadassou, G. Partial oxidation of methane over Ni⁰/La₂O₃ bifunctional catalyst II: Global kinetics of methane total oxidation, dry reforming and partial oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 165, p. 389-398, 2015.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. v. 99, p. 3603-3624, 1999.

OHYAMA, S. Low-temperature methanol synthesis in catalytic system composed of nickel compounds and alkali alkoxides in liquid phases. *Applied Catalysis A: General*. v. 180, p. 217-225, 1999.

ORTIZ, M.; DIEGO, L. F.; ABAD, A.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. Catalytic activity of Ni-based oxygen-carriers for steam methane reforming in chemical-looping processes. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 791-800, 2012.

PALMER, D. *Ask an Astrophysicist*. NASA. 1997. Disponível em <http://imagine.gsfc.nasa.gov/docs/ask_astro/answers/971113i.html> Acesso em: 17 julho 2012.

PEREIRA Jr., R. F. *Mineração de materiais ferrosos – Nióbio. Economia mineral do Brasil*. 2009. Cap. 3. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976> Acesso em: 01 março 2013.

PERES, A. P. S. Obtenção de óxidos a base de níquel e cobalto para reação de oxidação parcial do metano. Dissertação (mestrado em engenharia de materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2011. 126 p.

PEREIRA Jr., R. F.; ROSA, F. F. *Sumário mineral de 2012 - Nióbio*. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: < https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7400 > Acesso em: 01 março 2013.

PIZZOLATTI, M. G. *Espectrometria de massas*. Universidade Federal de São Carlos. 2010. Apostila do Departamento de Química. Disponível em: < <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAjKgAB/apostila-espectrometria-massas> > Acesso em: 25 março 2013.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. *Chembet operation manual*. Florida, USA: Boynton Beach. 2006. 62 p.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. *NovaWin operation manual*. Florida, USA: Boynton Beach. 2007. 127 p.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. *Ultrapycnometer operation manual*. Florida, USA: Boynton Beach. 2011. 128 p.

RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A. A Influência do teor de bicarbonato de amônio na estrutura porosa das aluminas. *Química Nova*. v. 16, p. 10-14, 1993.

ROSE, H. On two new metals, pelopium and niobium, discovered in the bavarian tantalites. *Philosophical Magazine Series*. v. 26, p. 179-181, 1845.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. San Diego. USA: Academic Press. p. 311-323, 1999.

RYDÉN, M.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2585-2597, 2008.

RYDÉN, M.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T.; CHEN, D.; HOLMEN, A.; BJORGUM, E. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming; $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe_2O_3 and Mn_3O_4 . *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 2, p. 21-36, 2008.

RYDÉN, M.; RAMOS, P. H_2 production with CO_2 capture by sorption enhanced chemical-looping reforming using NiO as oxygen carrier and CaO as CO_2 sorbent. *Fuel Processing Technology*, v. 96, p. 27-36, 2012.

SAHLI, N.; PETIT, C.; ROGER, A. C.; KIENNEMANN, A.; LIBS, S.; BETTAHAR, M. M. Ni catalysts from NiAl_2O_4 spinel for CO_2 reforming of methane. *Catalysis Today*. v. 113, p. 187-193, 2006.

SALATI, E.; DOS SANTOS, A. A. ; NOBRE, C. *As mudanças climáticas globais e seus efeitos nos ecossistemas brasileiros*. 2002. Disponível em <www.comciencia.br/reportagens/clima/clima14.htm> Acesso em: 03 julho 2012.

SANTOS, D. C. R. M.; MADEIRA, L.; PASSOS, F. B. The effect of addition Y_2O_3 to Ni/ α - Al_2O_3 catalysts on the autothermal reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 149, p. 401-406, 2010.

SANTOS, M. S. M. dos; SANTOS, F. A. C. M. *O Combustível Hidrogênio*. Educação, Ciência e Tecnologia. Portugal: Instituto Politécnico de Viseu. p. 252-270, 2005.

SCHMAL, M. *Catálise heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia. p. 49-66, 2011.

SEO, J. G.; YOUN, M. H.; SUNYOUNG, P.; JUNG, J. C.; KIM, P.; CHUNG, J. S.; SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over nickel catalysts supported on cationic surfactant-templated mesoporous aluminas. *Journal of Powder Sources*. v. 186, p. 178-184, 2009.

SHAN, W.; FLEYS, M.; LAPICQUE, F.; SWIERCZYNSKI, D.; KIENNEMANN, A.; SIMON, Y.; MARQUAIRE, P.M. Syngas Production from Partial Oxidation of Methane Over $Ce_{1-x}Ni_xO_y$ Catalysts Prepared by Complexation-Combustion Method. *Applied Catalysis A: General*. v. 311, p. 24-33, 2006.

SILVA, C. S. *Níquel. Sumário Mineral 2012*. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2012. Disponível em < https://sistemas.SumárioMineral.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7401 > Acesso em 20 março 2013.

SILVA, J. B. *Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo*. 2010. 202 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espacial / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

SING, K. The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 187-188, p. 3-9, 2001.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*. v. 78, p. 65-77, 2003.

UNISERSAL INDUSTRIAL GASES, INC. *Hydrogen (H_2) properties, uses, applications. Hydrogen gas and liquid hydrogen*. 2007; Disponível em <<http://www.uigi.com/hydrogen.html>>. Acesso em: 17 julho 2012.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Bauxita and alumina. Mineral Commodity Summaries*, 2009. Disponível em < <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2009-bauxi.pdf> >. Acesso em: 19 março 2013.

VELLA, L. D.; VILLORIA, J. A.; SPECCHIA, S.; MOTA, N.; FIERRO, J. L. G.; SPECCHIA, V. Catalytic partial oxidation of CH_4 with nickel-lanthanum-based catalysts. *Catalysis Today*. v. 171, p. 84-96, 2011.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases 2th ed. AMS international – The materials information society*. 1996. v. 1, p. 970.

VILLARS, P. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, desk edition. AMS international – The materials information society*. 1997. v. 1, p. 421.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI E. A.; GONZÁLES E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. Células a Combustível. *Química nova na escola*. v. 15, p. 28-34, 2002.

WOLF, J.; ANHEDEN, M.; YAN, J. Comparison of nickel- and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for CO_2 capture in power generation. *Fuel*. v. 84, p. 993-1006, 2005.

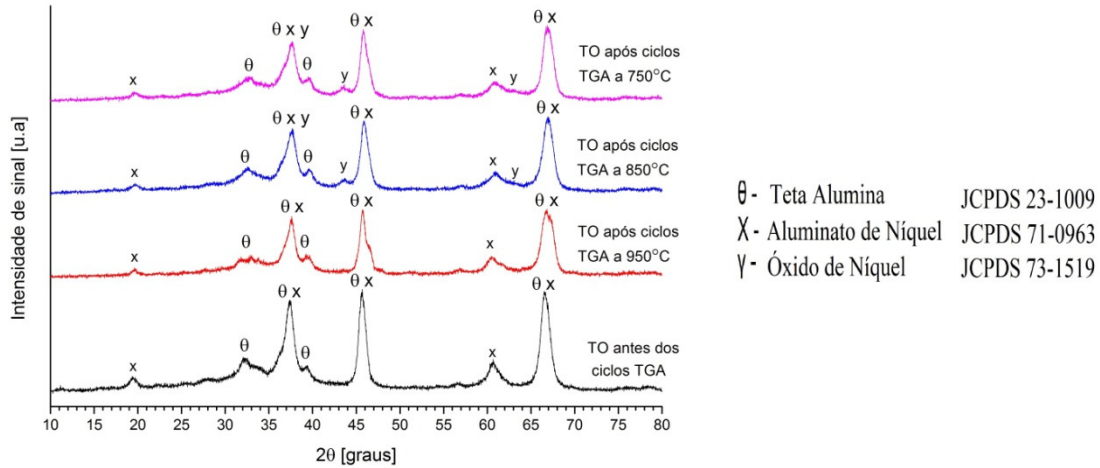
ZAFAR, Q.; MATTISSON, T.; GEVERT, B. Integrated hydrogen and power production with CO_2 capture using chemical-looping reforming – Redox reactivity of particles of CuO , Mn_2O_3 , NiO , and Fe_2O_3 using SiO_2 as a support. *Industrial & engineering chemistry research*. v. 44, p. 3485-3496, 2005.

ZAFAR, Q.; MATTISSON, T.; GEVERT, B. Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO_2 and $MgAl_2O_4$. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 34-44, 2006.

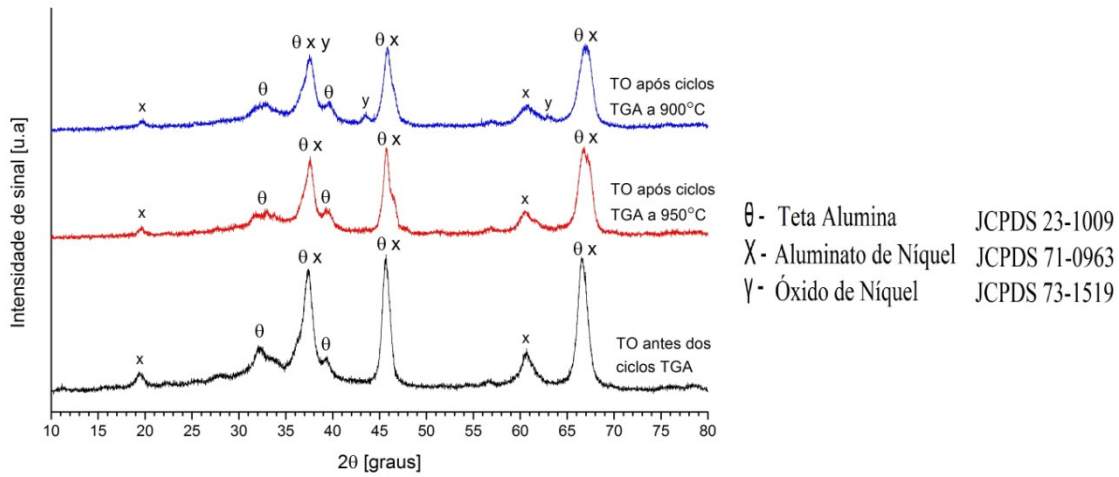
ZEMAN, F.; CASTALDI, M. An investigation of synthetic fuel production via chemical looping. *Environmental Science & Technology*. v. 42, p. 2723-2727, 2008.

ZHU, X.; WANG, H.; WEI, Y.; LI, K.; CHENG, X. Hydrogen and Syngas production from two-step steam reforming of methane over CeO₂-Fe₂O₃ oxygen carrier. *Journal of Rare Earths*, v. 28, p. 907-913, 2010.

Anexos

Anexo A - DRX - 8% NiO/Al₂O₃ - antes e após ciclos a 750, 850 e 950°C em TGA

Fonte: arquivo pessoal

Anexo B - DRX - 8% NiO/Al₂O₃ - antes e após ciclos a 900 e 950°C em TGA

Fonte: arquivo pessoal