



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DECOMPOSIÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO
EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO

Ana Paola Kim Saravia

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Rio de Janeiro
Setembro de 2014

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DECOMPOSIÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO
EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPOSTADO EM CARVÃO ATIVADO

Ana Paola Kim Saravia

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

Prof^a. Angela Sanches Rocha, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2014

Saravia, Ana Paola Kim

Produção de hidrogênio via decomposição de ácido fórmico empregando carbeto de molibdênio suportado em carvão ativado / Ana Paola Kim Saravia – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVI, 111 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 92-105.

1. Produção de hidrogênio. 2. Ácido fórmico. 3. Carbeto de molibdênio. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Os sonhos não determinam
o lugar em que você vai estar,
mas produzem a força necessária
para tirá-lo do lugar em que está.*

(Augusto Cury)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus por me proporcionar à vida e por me guiar em minhas escolhas.

Aos meus pais, Regina e Pedro, que mesmo de longe sempre me confortaram com palavras de carinho e atenção, estando comigo em todos os momentos. A minha querida irmã Claudia, por seu carinho, e ao tio Oscar e a tia Janete, que sempre me apoiaram e me aconselharam. A minha vó Eolita, pela sua fé inabalável e que sempre rezou muito por mim. Muito obrigada!

Ao Liniker por ter me ajudado e apoiado nestes dois anos e meio, com muito apoio e dedicação.

Aos meus orientadores Victor e Cristiane, pela paciência e disponibilidade em transmitir seus conhecimentos e ensinamentos.

Ao pessoal do NUCAT, em especial à Dora e ao Macarrão que me ajudaram sempre que possível em momentos importantes, com muitas risadas e muito bom humor, e que fizeram dos meus dias no laboratório mais felizes. Aos amigos de laboratório: Ivone, Rodrigo Brackmann, Virgílio, Christian, Vinícius, Rayssa, Gabriella, às Priscilas, Thaylane, Érica, Diogo, Alessandra e Maria Clara. Obrigada!!

Ao pessoal do I-2000: Leila, Marta, Carlos André, Anacleto, Juninho e Rodrigo Bonfim.

Aos amigos queridos da turma, Sandra por se mostrar sempre leal e companheira, você foi como uma irmã para mim! Diogo, Rafa, Paola, Felipe, Aiany Rayany e Alana pelos momentos de estudos e de risadas e descontração.

Às queridas amigas Taysa, Bianca, Geórgia e Luciana, que sempre que podíamos estávamos juntas quando ia a Curitiba.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DECOMPOSIÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO
EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO

Ana Paola Kim Saravia

Setembro/2014

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

Visando à redução das emissões de CO₂, há um crescente interesse na substituição das fontes não renováveis de energia (petróleo e derivados), por fontes renováveis, que utilizam, por exemplo, a biomassa residual para obtenção de energia. A hidrólise ácida da biomassa fornece como um dos produtos o ácido fórmico que por decomposição produz o hidrogênio, um combustível que possui baixa emissão de poluentes. O objetivo deste trabalho foi o estudo de catalisadores do tipo Mo₂C/C_{ativado}, contendo 1, 5 e 10 % (m/m) de Mo₂C, na reação de decomposição do ácido fórmico. Ao catalisador com melhor desempenho foi adicionado 10 % (m/m) de K₂O buscando aumentar a conversão do ácido fórmico e a seletividade a hidrogênio. Os resultados revelaram que o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado} foi o mais ativo e, por isso, foi escolhido para a adição do promotor K₂O. Embora, o catalisador K-Mo₂C/C_{ativado} não tenha apresentado alteração significativa na atividade, sua seletividade a H₂ alcançou 40 % a 150 °C, enquanto que o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado} obteve um máximo de 35 % de hidrogênio apenas a 275 °C. Além disso, a produção de CO foi reduzida em aproximadamente 50 % no catalisador promovido. Os resultados de TPD de ácido fórmico confirmaram o aumento na produção de hidrogênio e a sua quantificação revelou que a proporção de H₂ e CO₂ ficou mais próxima da estequiométrica (1:1), enquanto que no catalisador não promovido (10 % Mo₂C/C_{ativado}) a proporção obtida foi de 1:4.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

HYDROGEN PRODUCTION BY DECOMPOSITION OF FORMIC ACID USING
MOLYBDENUM CARBIDE SUPPORTED IN CHARCOAL

Ana Paola Kim Saravia

September/2014

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

In order to reduce CO₂ emissions, there is growing interest in the substitution of non-renewable sources of energy (oil and derivatives), by renewable sources, using, for example, the residual biomass for energy. Acid hydrolysis of biomass provides as product formic acid and its decomposition produces hydrogen, a fuel that has low emissions of pollutants. The objective of this work was the study of catalysts of the Mo₂C/Charcoal, containing 1, 5 and 10 % (w/w) of Mo₂C, in the reaction of decomposition of formic acid. At the best catalyst performance was added 10 % (w/w) K₂O as to increase the conversion of formic acid and hydrogen selectivity. The results showed that 10 % Mo₂C/Charcoal was the most active and therefore was chosen for addition of the promoter K₂O. Although the catalyst K-Mo₂C/Charcoal was not statistically significant change in activity, their selectivity reached 40 % H₂ at 150 °C, while the catalyst 10 % Mo₂C/Charcoal achieved a maximum of 35 % hydrogen at 275 °C only. Furthermore, the production of CO was reduced by approximately 50 % in the catalyst promoted. The TPD of formic acid results confirmed the increased production of hydrogen and its quantification revealed that the ratio of H₂ and CO₂ was closer to the stoichiometric (1:1), whereas in the non-promoted catalyst (10 % Mo₂C/Charcoal) the ratio obtained was 1:4.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	4
2.1 Matriz energética atual e os problemas associados às emissões de CO ₂	4
2.2 Biomassa residual	10
2.3 A composição da biomassa.....	11
2.4 A Biorrefinaria	14
2.5 Ácido fórmico: formas de obtenção e fonte de hidrogênio	18
2.6 Decomposição do ácido fórmico e catalisadores utilizados	20
2.7 Carbetos de metais de transição	27
2.7.1 Definição e Propriedades	27
2.7.2 Síntese de Carbetos	30
2.8 Adição do promotor potássio em Mo ₂ C/C _{ativado}	34
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	36
3.1 Materiais Utilizados	36
3.1.1 Gases.....	36
3.1.2 Reagentes.....	36
3.2 Metodologia Experimental	37
3.2.1 Síntese do precursor	37
3.2.2 Síntese do catalisador	37
3.2.2.1 Carburação à Temperatura Programada.....	37
3.2.2.2 Obtenção do Mo₂C suportado.....	39
3.2.3 Adição do promotor potássio	39
3.2.4 Avaliação Catalítica	40
3.3 Caracterização	43
3.3.1 Fisissorção de N₂.....	43
3.3.2 Difractometria de Raios X (DRX).....	45
3.3.3 Quimissorção de CO	46

3.3.4 Dessorção à Temperatura Programada de CO (TPD de CO)	47
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	47
3.3.6 Dessorção do ácido fórmico à temperatura programada (TPD do ácido fórmico)	48
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	50
4.1 Precusores dos carbetos.....	50
4.1.1 Caracterização dos precursores	50
4.2 Síntese dos carbetos não promovidos.....	52
4.3 Síntese do carbeto promovido.....	55
4.4 Caracterização dos carbetos	57
4.4.1 Fisissorção de N₂	57
4.4.2 Difractometria de Raios X (DRX)	58
4.4.3 Quimissorção de CO	61
4.4.4 Dessorção a Temperatura Programada de CO (TPD de CO)	63
4.5 Avaliação Catalítica.....	67
4.5.1 Testes catalíticos para os catalisadores 1 % Mo₂C/C_{ativado}, 5 % Mo₂C/C_{ativado} e 10 % Mo₂C/C_{ativado}	67
4.5.2 Dessorção à Temperatura Programada do Ácido Fórmico (TPD de ácido fórmico)	82
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões	90
Capítulo 6 – Referências Bibliográficas	92
Apêndice.....	106
A: Funcionamento da Unidade Catalítica	106
B: Fatores Cromatográficos.....	108
C: Cálculo do número de átomos de K e Mo presentes no catalisador K-Mo ₂ C/C _{ativado}	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Superfície do β -Mo ₂ C (101) e os produtos que podem e os que não podem ser formados em sua superfície via formação do íon formiato. As esferas de cor vermelha, branca e cinza correspondem aos elementos oxigênio, hidrogênio e carbono, respectivamente (adaptado de LUO <i>et.al.</i> , 2014).	3
Figura 2.1-Matriz energética mundial dos últimos 25 anos (Adaptado de BP <i>Statistical Review of World Energy</i> 2013).	5
Figura 2.2 - Consumo global e as principais fontes de energia (Adaptado de Renewables 2012 – Global Status Report).	6
Figura 2.3 - Emissão global de CO ₂ a partir de combustíveis fósseis de 1900-2008. (Adaptado de EPA - Global Greenhouse Gas Emissions Data, 2013).	7
Figura 2.4 - Contribuição dos gases causadores do efeito estufa, referente ao ano de 2004 (Adaptado de EPA - Global Greenhouse Gas Emissions Data, 2013).....	8
Figura 2.5 - Moléculas de glicose unidas via ligação β -1,4–glicosídicas (Adaptado de MOHAN <i>et.al.</i> , 2006).....	12
Figura 2.6 - Ligações hidrogênio entre as moléculas de glicose (Adaptado de MOHAN <i>et.al.</i> , 2006).....	13
Figura 2.7 - Açúcares que compõem a hemicelulose (Adaptado de GROSS, 2009)...	13
Figura 2.8 - Princípios básicos de uma biorrefinaria (Adaptado de KAMM <i>et.al.</i> , 2006).	14
Figura 2.9 - Possíveis produtos obtidos por transformação de matéria-prima lignocelulósica, em uma biorrefinaria. (Adaptado de KAMM <i>et.al.</i> , 2006).....	16
Figura 2.10 - Rotas possíveis de converter a biomassa lignocelulósica (Adaptado de ALONSO <i>et.al.</i> , 2010).....	17
Figura 2.11 - Rotas de obtenção de importantes moléculas a partir da celulose (Adaptado de HUBER <i>et.al.</i> , 2006).	18

Figura 2.12 - Possíveis configurações dos estados de transição (TS) formadas durante a reação de decomposição do ácido fórmico na superfície do β -Mo ₂ C (101) (fonte: LUO <i>et.al.</i> , 2014).	27
Figura 2.13 - Curva em formato de vulcão para a decomposição do ácido fórmico catalisada por metais em função do calor de formação dos respectivos formiatos (Adaptado de KNÖZINGER e KOCHLOEFL, 2005).	29
Figura 2.14 - Perfil TPR do processo de redução/carburação para o MoO ₃ , utilizando mistura carburante de 20 % (v/v) CH ₄ /H ₂ . As condições utilizadas foram de 0,5 g de MoO ₃ , vazão de gás carburante de 68 μ mol s ⁻¹ e taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹ (adaptado de LEE <i>et al.</i> , 1987).	31
Figura 2.15 - Perfil TPR do processo de redução/carburação para o MoO ₃ , utilizando H ₂ puro. As condições utilizadas foram de 0,5 g de MoO ₃ , vazão de H ₂ de 68 μ mol s ⁻¹ e taxa de aquecimento de 1 °C min ⁻¹ (adaptado de LEE <i>et al.</i> , 1987).	32
Figura 2.16 - Diagrama de equilíbrio obtido a pressão atmosférica a partir das reações (a) C(grafite) + 2H ₂ =CH ₄ e (b) Mo ₂ C + 2H ₂ = 2Mo + CH ₄ (Adaptado de LEE <i>et al.</i> , 1987).	33
Figura 3.1 - Unidade experimental utilizada para a síntese e caracterização dos catalisadores (SOUSA, 2009).	38
Figura 3.2 - Unidade catalítica utilizada para a realização dos testes.	40
Figura 3.3 - Perfil típico do sinal do íon m/z = 28 durante o procedimento de determinação da área específica (SOUSA, 2013).	44
Figura 3.4 - Sinal do íon m/z=28 obtido durante a quimissorção de CO por pulsos. ...	46
Figura 4.1- Difratoograma do suporte (carvão ativado) (A) e dos precursores 1,39 % HMA/C _{ativado} (B), 6,95 % HMA/C _{ativado} , 13,56 % HMA/C _{ativado} (D) e 26,10 % HMA/C _{ativado} (E).	51
Figura 4.2 - Perfis de formação de H ₂ O e CO durante o TPC dos precursores 1,39 % HMA/C _{ativado} (A), 6,95 % HMA/C _{ativado} (B) e 13,56 % HMA/C _{ativado} (C).	53
Figura 4.3 - Perfis de formação de H ₂ O e CO obtidos no TPC do precursor do catalisador K-Mo ₂ C/C _{ativado}	55
Figura 4.4 – Representação esquemática da passivação do catalisador.	56

Figura 4.5 - Difratoograma dos catalisadores 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (A), 5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (B) e 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (C).....	58
Figura 4.6 – Micrografia de HRTEM do catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	59
Figura 4.7 - Difratoograma do catalisador promovido $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ após recarburização até 700°C e posterior passivação.	60
Figura 4.8 - Difratoograma da amostra $\text{K}_2\text{O}/\text{C}_{\text{ativado}}$	61
Figura 4.9 - Representação esquemática da localização das partículas de K_2O sobre a superfície dos catalisadores passivados e recarburados: longe das partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (A), próximo das partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (B), sobre as partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (C) e combinação das hipóteses anteriores (D).....	62
Figura 4.10 - Grupamentos superficiais do carbono, que contém oxigênio e nitrogênio (Adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).....	64
Figura 4.11-Faixas de temperatura correspondentes à liberação de CO_2 (a) e CO (b) a partir da decomposição térmica dos vários tipos de grupos funcionais oxigenados (Adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).....	64
Figura 4.12 - Perfis de dessorção de CO e formação de CO_2 durante o TPD de CO do suporte (A) e dos catalisadores 1% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (B), 5% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (C), 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (D) e $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (E).	65
Figura 4.13 - Conversão de ácido fórmico obtida a diferentes temperaturas para o suporte (carvão ativado) (●).....	68
Figura 4.14-Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o suporte (carvão ativado).....	68
Figura 4.15 - Conversão de ácido fórmico em função da temperatura de reação para os catalisadores 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (■), 5 % $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}_{\text{ativado}}$ (●) e 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (▲).	70
Figura 4.16 - Conversão de ácido fórmico em função da temperatura de reação para os catalisadores 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (■), 5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (●), 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (▲) e $\text{K- Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (▼).	71
Figura 4.17-Conversão do ácido fórmico em função da temperatura de reação para o catalisador $\text{K}_2\text{O}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (■).....	72

Figura 4.18 - Formas de interação possíveis entre as partículas de K_2O e do catalisador $Mo_2C/C_{ativado}$	73
Figura 4.19 - Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o catalisador 1 % $Mo_2C/C_{ativado}$. Foi observada a formação de DME em 275 °C e 300 °C, mas a sua quantificação não foi possível. A formação de H_2O foi observada em todas as temperaturas avaliadas.....	74
Figura 4.20 - Representação esquemática das reações envolvidas na superfície do carvão ativado (GS = grupamentos superficiais do suporte).....	75
Figura 4.21-Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o catalisador 5 % $Mo_2C/C_{ativado}$. Foi observada a produção de DME entre 150 °C e 275 °C, mas a sua quantificação não foi possível.....	76
Figura 4.22-Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o catalisador 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$. Foi observada a produção de DME entre 150 °C e 275 °C, mas a sua quantificação não foi possível..	76
Figura 4.23 - Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o catalisador $K-Mo_2C/C_{ativado}$. Não foi observada a produção de DME em nenhuma temperatura.	77
Figura 4.24 - Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o $K_2O/C_{ativado}$. Não foi observada a produção de DME em nenhuma temperatura.....	81
Figura 4.25-Perfis de TPD do ácido fórmico obtidos para o carvão ativado (escala $-1,0 \times 10^{-11}$ a $9,0 \times 10^{-11}$ para todos os fragmentos).....	83
Figura 4.26-Perfis de TPD do ácido fórmico obtido para o catalisador 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$ (escala $-1,0 \times 10^{-11}$ a $9,0 \times 10^{-11}$ para todos os fragmentos).....	84
Figura 4.27-Perfis de TPD do ácido fórmico obtido para o catalisador $K-Mo_2C/C_{ativado}$ (escala $-1,0 \times 10^{-11}$ a $9,0 \times 10^{-11}$ para todos os fragmentos).	86
Figura 4.28-Perfis de TPD do ácido fórmico obtidos para o $K_2O/C_{ativado}$ (escala $-1,0 \times 10^{-11}$ a $9,0 \times 10^{-11}$ para todos os fragmentos).	88
Figura A.1 - Representação esquemática das posições da torneira de três vias (Adaptado de SOUSA, 2013).....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físicas do ácido fórmico (Fonte: NIST - chemistry webbook).	19
Tabela 2.2 - Reações possíveis da decomposição do ácido fórmico e suas propriedades termodinâmicas (Fonte: NIST chemistry webbook).	21
Tabela 2.3 - Catalisadores utilizados em reações em fase homogênea na decomposição do ácido fórmico.....	22
Tabela 2.4 - Relação e/a com a geometria obtida do composto formado (Adaptado de BREWER, 1968).....	30
Tabela 2.5 - Valores de energia de ionização para os metais alcalinos (adaptado de KISKINOVA, 1992).	34
Tabela 4.1 - Valores de área específica total e de microporos do suporte e precursores.....	50
Tabela 4.2 – Valores de área específica dos catalisadores.....	57
Tabela 4.3 - Quantificação dos sítios ativos dos carbetos (μmol de CO/g de catalisador).....	62
Tabela 4.4-Quantificação do H_2 e do CO_2 formados.	89
Tabela B.1 - Fatores de resposta dos compostos envolvidos na reação.....	109
Tabela B.2 - Fatores de coluna de alguns compostos.....	109

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

ARC – Alumina Recoberta por Carbono

B.E.T. – Brunauer, Emmett, Teller

BPM - Biomoléculas Plataformas

DFT – Teoria do Funcional de Densidade

DME – Dimetil Éter

DRIFTS – Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

HDN – Hidrodesnitrogenação

HDS – Hidrodessulfurização

HMA – Heptamolibdato de Amônio

HMF – 5 – Hidroximetil Furfural

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

HVLV – Alto Valor Agregado

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LVHV – Baixo Valor Agregado

NREL – Laboratório Nacional de Energia Renovável

NTC – Nanotubos de Carbono

PBQ – Coluna cromatográfica Agilent Technologies CP – PoraBOND Q

PM – Coluna cromatográfica Agilent Technologies, modelo 19095P – MS0E

ppm – partes por milhão

T_{50%} - Temperatura na qual a conversão de 50 % é alcançada

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TOF – Turnover Frequency (Frequência de Rotação)

TPC – Carburação à Temperatura Programada

TPD – Dessorção à Temperatura Programada

TPR – Redução à Temperatura Programada

TS – Estados de Transição

WGS – Water Gas Shift Reaction (Reação de Deslocamento Gás Água)

XPS – Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial está baseada no consumo intensivo de petróleo e dos seus derivados, promovendo o desenvolvimento industrial dos diferentes países. Entretanto, se por um lado este crescimento é vital para a economia, por outro, o uso indiscriminado destas fontes de energia ocorre em detrimento da qualidade de vida da população, já que há a emissão de elevadas quantidades de gases que não só são nocivos à saúde humana, mas também que agravam o efeito estufa.

Nos últimos anos, as fontes de energia vêm sofrendo uma transformação quanto à sua origem, isto é, as fontes não renováveis (petróleo e derivados) estão sendo parcialmente substituídas por fontes renováveis (solar, eólica, biomassa). Particularmente no caso das fontes derivadas da biomassa, existe a vantagem de que o CO₂ emitido é reincorporado na natureza pelos vegetais, através da captação deste gás durante o processo de fotossíntese.

Dentre as fontes renováveis, a biomassa residual merece atenção especial, já que se constitui de rejeitos provenientes da agropecuária, para geração de energia. Isto ocorre, por exemplo, com os restos de vegetais que são impróprios para o consumo humano e com o esterco de animais que são usados para a geração de biogás e, posteriormente, de eletricidade (BLEY JÚNIOR *et.al.*, 2009).

Além da geração de energia, a biomassa é uma fonte importante para a obtenção de uma infinidade de produtos químicos de interesse comercial. A partir da hidrólise ácida da biomassa (celulose ou hemicelulose), é possível se obter, por exemplo, o hidroximetilfurfural (HMF) ou o furfural, que por hidrólise posterior convertem-se no ácido levulínico, uma importante molécula plataforma. O ácido fórmico é um co-produto desta hidrólise, e vem recebendo crescente interesse nos últimos anos, pois pode ser decomposto produzindo hidrogênio.

A decomposição do ácido fórmico ocorre via reação de desidrogenação (Equação 1.1) e/ou reação de desidratação (Equação 1.2).



Apesar da possibilidade da ocorrência de ambas, é de interesse que se tenha apenas a primeira reação, uma vez que se obtém como produto principal o hidrogênio, o qual pode ser utilizado industrialmente em reações de hidrogenação ou em células a combustível, que convertem a energia química do hidrogênio em energia térmica e elétrica, com eficiência entre 50 e 60 % e tempo de vida de até 30000 horas (GUPTA *et.al*, 2006; IEA, 2007).

Com o intuito de aumentar a conversão do ácido fórmico, é bastante comum adicionar água ao sistema afim de que o equilíbrio da reação WGS (*Water Gas Shift*) (Equação 1.3) seja deslocado para se obter maior quantidade de hidrogênio gerado.



A reação de desidrogenação do ácido fórmico vem sendo muito estudada na literatura fazendo o uso de catalisadores à base de metais nobres como, por exemplo, Pd e Pt (BULUSHEV *et.al.*, 2010; SOLYMOSI *et.al.*, 2011; BULUSHEV *et.al*, 2012), Au (OJEDA e IGLESIA, 2009; GAZSI *et.al.*, 2011) e ligas dos metais Ag e Cu com Au e Pt (ZHOU *et.al.*, 2008). Os suportes mais utilizados são o carvão ativado, nanotubos de carbono e óxidos (SiO₂, CeO₂, TiO₂).

Com o objetivo de diminuir os custos relativos aos catalisadores à base de metais nobres, os carbetos de metais de transição têm sido usados com muito sucesso, pois apresentam atividade catalítica similar a dos metais nobres em diversas reações, como na síntese de alcoóis (XIANG *et. al*, 2010), reforma do metano (PRITCHARD *et. al*, 2004) e do etanol (MIYAMOTO *et. al*, 2009), na reação WGS (NAGAI *et. al*, 2010; SCHAIDLE *et. al.*, 2010), dentre outras.

Estudos teóricos recentes (LUO *et.al.*, 2014) analisaram a viabilidade da reação de decomposição do ácido fórmico em superfícies de β -Mo₂C (101) e concluíram que os únicos produtos possíveis de serem formados eram CO₂ e H₂, conforme observado na Figura 1.1.

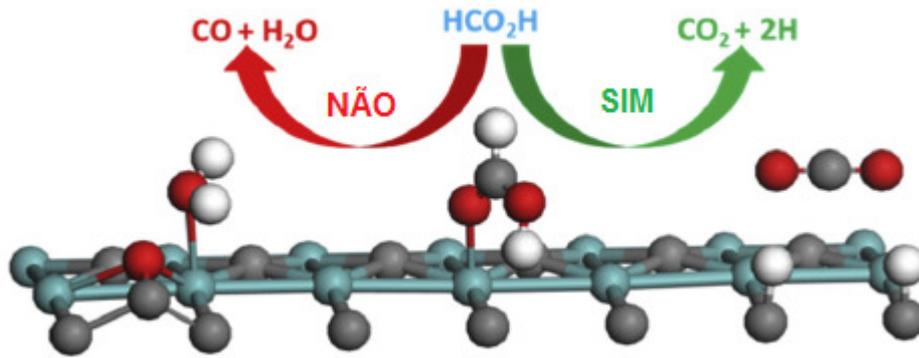


Figura 1.1- Superfície do β - Mo_2C (101) e os produtos que podem e os que não podem ser formados em sua superfície via formação do íon formiato. As esferas de cor vermelha, branca e cinza correspondem aos elementos oxigênio, hidrogênio e carbono, respectivamente (adaptado de LUO *et.al.*, 2014).

Sendo assim, com o intuito de se obter um catalisador com elevada atividade e seletividade para obtenção de hidrogênio a partir da decomposição em fase vapor do ácido fórmico, proveniente da hidrólise ácida de resíduos lignocelulósicos, no presente trabalho foram estudados catalisadores a base de Mo_2C suportado em carvão ativado. O efeito do teor de Mo_2C foi investigado em três níveis distintos: 1, 5 e 10 % (m/m) para avaliar a influência da quantidade da fase ativa sobre a conversão do ácido fórmico e sobre a seletividade ao hidrogênio. Ao melhor destes catalisadores foi adicionado um teor de 10 % (m/m) do promotor óxido de potássio (K_2O), de forma a investigar o efeito do mesmo sobre a conversão de ácido fórmico e a seletividade ao hidrogênio. O teor de K_2O utilizado (10 %) foi selecionado com base nos resultados de BULUSHEV *et.al.* (2012), os quais, ao investigarem o teor do promotor na mesma reação utilizando 1 % Pd/C como catalisador, concluíram que este teor de promotor levaria a valores mais altos de conversão em temperaturas mais baixas da reação.

O estudo apresentado se faz interessante pelo fato de que, até o presente momento, não existem estudos relacionados à utilização do $\text{K-Mo}_2\text{C/C}_{\text{ativado}}$ na reação de decomposição do ácido fórmico.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATRIZ ENERGÉTICA ATUAL E OS PROBLEMAS ASSOCIADOS ÀS EMISSÕES DE CO₂

É de longa data que o homem busca fontes de energia que possam auxiliá-lo no seu dia-a-dia. A descoberta do fogo ocorreu no período paleolítico superior (30.000 a.C.), e que tornou possível ao homem realizar atividades após o pôr do sol e também utilizá-lo como fonte de aquecimento.

A utilização do vento como energia propulsora de barcos e caravelas entre os egípcios, fenícios e romanos, permitiu a expansão e conquista de novos territórios para estes impérios. A criação de moinhos de vento conduziu a moagem de grãos e irrigação e, mais tarde, na Europa do século XVIII, teve sua utilização diversificada para as indústrias têxtil, metalúrgica e madeireira (FARIAS e SELLITTO, 2011).

Nesse mesmo período, a criação da máquina a vapor por James Watt representou um grande avanço no sistema de produção da época, pois conduziu à mecanização do sistema industrial, e que juntamente com a utilização do carvão como fonte de energia, culminou em um grande acontecimento na história da humanidade: a Revolução Industrial.

O aprimoramento de técnicas que permitiram explorar o petróleo em níveis elevados de profundidade do solo em 1859, na Pensilvânia (EUA), tornou-o o principal combustível fóssil utilizado, sendo a gasolina seu principal produto (USP, 1999).

No Oriente Médio, a exploração de petróleo teve início em 1908, quando a Inglaterra conseguiu do governo do Irã (antiga Pérsia) a concessão de dois terços das terras do país para explorá-lo em 60 anos. Por muitos anos não só a Inglaterra, mas os EUA dominaram a extração e venda do petróleo de todo o Oriente Médio. Em 1951, a nacionalização da empresa Anglo-Iranian por parte do governo do Irã gerou uma grave crise e os países desenvolvidos bloquearam a venda do petróleo iraniano. A partir daí, vários conflitos assolaram o mundo, devido à guerra de interesses ocasionada pelo “ouro negro” (LIMA, 2011).

Em 1973, uma das mais graves crises ocorreu durante a Guerra do Yon-Kippur, quando a OPEP aumentou o preço do barril do petróleo em 300 %

(SCHILLING, 2002). A partir deste período, incentivaram-se às discussões relacionadas a fontes alternativas de energia. Como por exemplo, no Brasil iniciou-se uma série de mudanças para reduzir a dependência nacional frente ao petróleo. Assim, incentivou-se o uso do álcool como combustível, a exploração de petróleo em território nacional, a construção de usinas hidrelétricas (Itaipu) e de usinas nucleares (Angra I e Angra II) (SEGURA, 2012).

Ao longo das últimas décadas, as fontes de energia têm mantido praticamente a mesma proporção, mas quando se trata do consumo total, observa-se que houve um aumento bastante significativo (Figura 2.1).

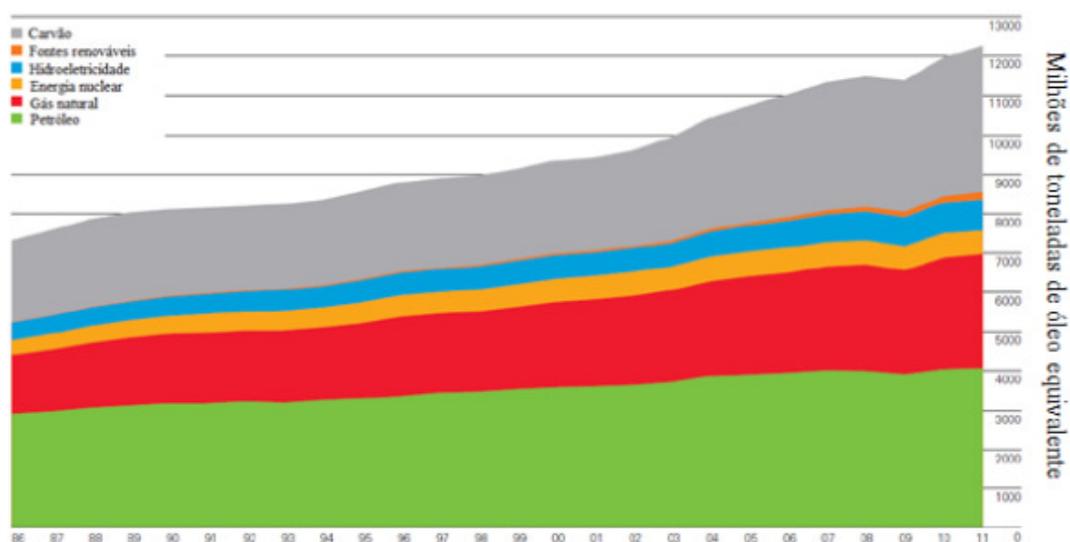


Figura 2.1-Matriz energética mundial dos últimos 25 anos (Adaptado de BP *Statistical Review of World Energy* 2013).

Segundo o *BP Statistical Review of World Energy 2013*, o petróleo continua liderando como o principal combustível no mundo, respondendo por 33,1 % do consumo global de energia. Entretanto, este valor é a menor porcentagem registrada e o óleo perdeu participação no mercado por 13 anos consecutivos. A produção hidrelétrica e de outras energias renováveis vêm alcançando recordes de consumo de energia primária global (6,7 % e 1,9 %, respectivamente).

Observa-se, que há 25 anos, o consumo mundial de energia era superior a 7 milhões de toneladas equivalentes de petróleo e as fontes principais eram o petróleo, o carvão mineral e o gás natural. Entretanto, com o passar dos anos este cenário foi se alterando e hoje as fontes de energia renováveis vêm ocupando um espaço cada

vez mais significativo. Por energias renováveis entendem-se todos os tipos de energia que possam ser consideradas inesgotáveis e incluem aquelas que vêm da natureza, como a eólica, a solar, a hidráulica, a geotérmica, e a maremotriz (relacionada à movimentação da água dos oceanos e a provocada pelas marés), bem como as derivadas de biomassa.

A biomassa pode ser definida como um composto orgânico que possui uma energia química intrínseca. Sua composição é variada, e além de carbono e hidrogênio pode conter oxigênio, nitrogênio e, em menor proporção, enxofre. Dentre os exemplos de biomassa, têm-se as espécies lenhosas e herbáceas, os resíduos da madeira, bagaço, resíduos agrícolas e industriais, resíduos de papel, resíduos urbanos, serragem, resíduos do processamento de alimentos, resíduos animais, plantas aquáticas e algas (YAMAN, 2004).

Dados de 2010 mostram que as energias renováveis correspondem a 16,7 % da energia global total consumida, sendo que aproximadamente 50 % desse valor se deve à biomassa tradicional, isto é, à lenha. A Figura 2.2 ilustra as principais fontes de energia utilizadas, incluindo tanto energias renováveis como não-renováveis.

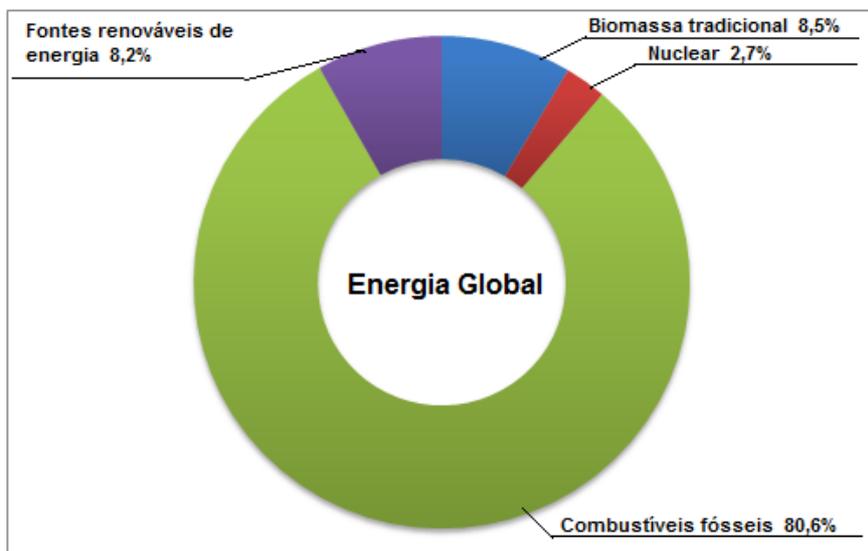


Figura 2.2 - Consumo global e as principais fontes de energia (Adaptado de Renewables 2012 – Global Status Report).

Em se tratando da biomassa, seu uso se faz ainda mais atrativo pelo fato da possível utilização de resíduos agroindustriais como fonte de energia ou como matéria-prima para a obtenção de compostos de interesse. Por exemplo, a biomassa residual das empresas sucroalcooleiras no Brasil e bagaço de cana de açúcar

totalizam uma produção aproximada de 108 milhões de toneladas anuais (SARTORI e FLORENTINO, 2002).

As vantagens associadas à utilização das energias renováveis estão relacionadas principalmente à redução dos gases que contribuem para o efeito estufa, como o CO₂ ou que causam a chuva ácida, como os compostos sulfurados que são produzidos em larga escala na queima de combustíveis fósseis. Quando se utiliza a biomassa ou produtos dela derivados, o dióxido de carbono que é produzido em processos de combustão é reincorporado pelos vegetais durante o processo de fotossíntese, fazendo com que não haja um aumento da sua concentração na atmosfera.

Como observado na Figura 2.3, a emissão de CO₂ ainda é um grave problema, mesmo com constantes apelos, conferências e acordos assinados regularmente, como o Protocolo de Quioto e a Rio+20, as emissões crescem de ano para ano.

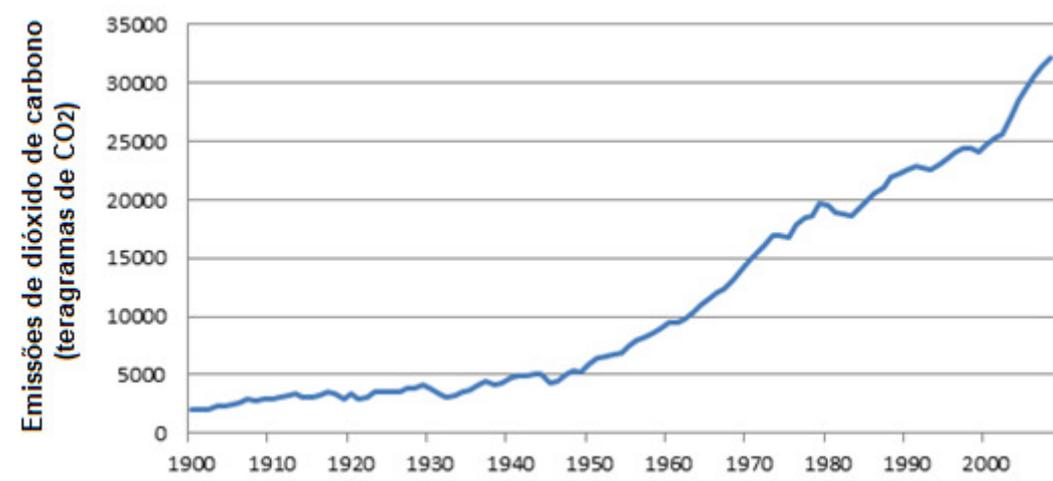


Figura 2.3 - Emissão global de CO₂ a partir de combustíveis fósseis de 1900-2008. (Adaptado de EPA - Global Greenhouse Gas Emissions Data, 2013).

Embora o dióxido de carbono não seja o único gás causador do efeito estufa emitido na atmosfera, conforme observado pela Figura 2.4, possui uma contribuição significativa e que corresponde a 77 % da emissão de gases poluentes totais. Metano, óxidos de nitrogênio e compostos fluorados, embora gerados e lançados na atmosfera em proporção bastante reduzida, também contribuem para as mudanças climáticas e outros efeitos negativos.

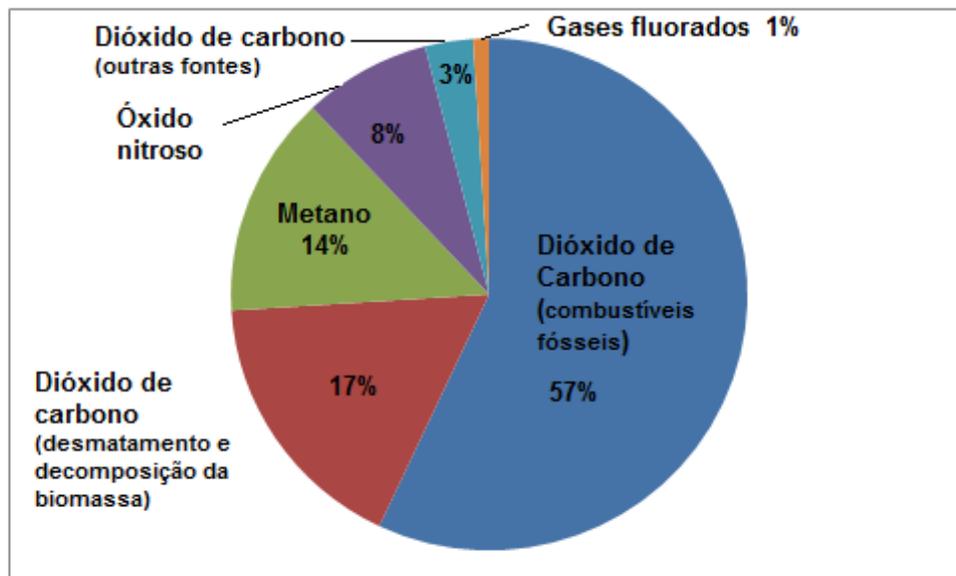


Figura 2.4 - Contribuição dos gases causadores do efeito estufa, referente ao ano de 2004 (Adaptado de EPA - Global Greenhouse Gas Emissions Data, 2013).

Ao longo dos últimos 250 anos, a queima de combustíveis fósseis aumentou a concentração atmosférica de CO_2 em mais de 40 % em relação ao nível pré-industrial de 280 ppm (partes por milhão). Em maio de 2013, a concentração de CO_2 na atmosfera da Terra ultrapassou 400 ppm pela primeira vez, um nível que muitos cientistas consideram bastante perigoso em termos de seu impacto no clima da Terra (UNIVERSITY OF HAWAII AT MANOA, 2013).

Estudos recentes mostram que há uma relação de causa e efeito entre a emissão de CO_2 e o aumento das mortes causadas por doenças respiratórias em locais em que a poluição atmosférica já é grave, como a Califórnia, nos EUA. Mark Jacobson, pesquisador da Universidade de Stanford – EUA (BERGERON, 2013), utilizou um modelo computacional que simula os diversos efeitos que a emissão do CO_2 causa, tendo concluído que:

- ✓ Em temperaturas mais elevadas, que se deve à presença do dióxido de carbono, houve um aumento da taxa da produção de ozônio;
- ✓ O aumento da quantidade de vapor d' água, devido às temperaturas mais elevadas, aumentou a produção de ozônio.

Além disso, o vapor d'água gerado reagiu com moléculas de gases poluentes formando ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico, que são ainda mais prejudiciais, pois a toxicidade associada a estes compostos é superior às moléculas gasosas de compostos nitrogenados, sulfurados e clorados.

Sendo assim, a presença de dióxido de carbono na atmosfera leva a uma maior abundância de produtos químicos nocivos à saúde humana e, desta forma, provoca um aumento no número de óbitos anuais (BERGERON, 2008).

Além do efeito de aumento de ácidos na atmosfera, o aquecimento global causado pela emissão desenfreada do CO₂ pode levar a temperaturas cada vez maiores em todo o planeta, fazendo com que os custos relativos aos alimentos cresçam e a sua oferta seja bastante prejudicada. O nível do mar tende a aumentar devido ao derretimento das geleiras, fazendo com que as cidades costeiras tenham que se reestruturar a fim de evitar inundações causadas pelo avanço dos oceanos. O ciclo da água sofrerá graves consequências, tornando os lugares áridos ainda mais secos e os que têm muita chuva, propensos a enchentes.

Se o nível de CO₂ na atmosfera continuar aumentando, alcançando valores superiores ao dobro do nível pré-industrial, além do aumento de outros gases do efeito estufa, como inevitavelmente acontecerá se não forem tomadas as medidas cabíveis, em breve, a existência humana estará fortemente ameaçada. Cálculos recentes revelam que a temperatura global aumentará 5 °C ou mais até o final do século, provocando uma reorganização radical e empobrecimento de muitos dos ecossistemas que sustentam a civilização humana (SPENCER WEART & AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2013).

Devido às graves consequências relacionadas à utilização de combustíveis fósseis, faz-se necessário implementar alternativas que visem à redução parcial ou, na melhor das hipóteses, total das emissões de CO₂. Para isso, uma das possibilidades é a substituição das fontes de energia não renováveis (carvão, gás natural e petróleo) pelas renováveis, que incluem as energias eólica, solar, geotérmica e a biomassa. Além disso, outra vantagem associada às energias renováveis é a maior acessibilidade, já que os combustíveis fósseis estão concentrados em regiões geopolíticas instáveis e com constantes conflitos políticos e econômicos.

2.2 BIOMASSA RESIDUAL

A biomassa tradicional, a lenha, já foi bastante utilizada como fonte de energia, como mencionado no Item 2.1. Entretanto, esse modo de utilização não pode ser considerado atrativo, pois não considerava o consumo consciente dessa matéria-prima, já que o reflorestamento, que visa a preencher as áreas devastadas pelo homem em prol da geração de energia, não era comumente realizado (BRAND *et.al.*, 2009).

O que está em voga hoje em dia é um conceito que vem sendo bastante difundido e utilizado: o da sustentabilidade. Esse conceito não se preocupa apenas em obter energia, mas sim em gerá-la de uma forma que seja “ecologicamente correta”, com base no princípio de que é preciso utilizar e preservar o meio em que se vive, de maneira a praticar ações conscientizadoras de manejo florestal.

O conceito de biomassa residual está atrelado a esta sustentabilidade, pois utiliza os rejeitos de algumas indústrias, como os da agropecuária, como matéria-prima para geração de energia. São aproveitados os restos de vegetais, que são inadequados para consumo humano ou para o plantio, além de dejetos e esterco da indústria pecuária, os quais são potenciais fontes de energia.

No Brasil, os resíduos oriundos da indústria de papel e celulose, como o licor negro, cascas e resíduos de biomassa, vêm sendo utilizados para geração de energia elétrica. Segundo a ANEEL, em 2008 foram gerados mais de 1 milhão de kW de potência em usinas termoelétricas que utilizam licor negro, que é obtido a partir da dissolução da lignina no processo Kraft, como combustível (BLEY JÚNIOR *et.al.*, 2009).

Pesquisas recentes, realizadas pela Unicamp em maio de 2013, revelaram uma rota bastante promissora para produção de etanol a partir do bagaço da laranja, que antes servia apenas para a produção de ração animal. Utiliza-se o microorganismo *Xanthomonas axonopodis pathovar citri* que aumenta e acelera a produção do álcool, conseguindo produzir 80,8 litros de etanol para cada tonelada de bagaço de laranja seco. O processo convencional utiliza apenas os açúcares que sobram do suco produzido e a produção é bastante inferior à obtida pelas pesquisas: apenas 2,3 litros de etanol (GALLO NETTO, 2013).

Além da redução da quantidade de CO₂ emitido na atmosfera, a utilização da biomassa residual apresenta vantagens que abrangem a melhoria da qualidade das águas e dos solos, uma vez que os resíduos e efluentes seriam previamente tratados

a fim de utilizá-los como, por exemplo, na geração de biogás e, a partir deste, eletricidade (BLEY JÚNIOR *et.al.*, 2009). Outra vantagem é que estas formas alternativas de energia acabam por evitar a sobrecarga das indústrias tradicionais de energia elétrica, como as hidrelétricas.

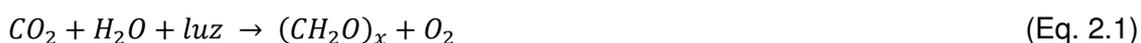
Embora haja um forte apelo na utilização da biomassa, existem ainda muitas limitações, principalmente às relacionadas com o elevado custo de produção para gerar energia elétrica e combustíveis. A obtenção de etanol a partir do bagaço da laranja ainda é uma alternativa inviável pelo alto custo despendido na operação, o qual é 50 % mais caro do que o preço de produção do etanol a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

Em 2011, somente no Brasil, a quantidade de bagaço de laranja produzido atingiu 9,5 milhão de toneladas, quantidade suficiente para produzir 1,14 milhão de toneladas de etanol. Sendo assim, cabe às instituições de pesquisa unir esforços para aperfeiçoar a técnica, de maneira a torná-la viável economicamente (GALLO NETTO, 2013).

Atualmente, muitos estudos têm-se voltado para a produção de moléculas plataforma a partir da biomassa residual. Alguns exemplos das moléculas obtidas a partir da biomassa residual que apresentam elevado valor agregado são glicerol, sorbitol, ácido levulínico, entre outras (WERPY e PETERSEN, 2004).

2.3 A COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA

Os vegetais captam a energia solar que promove a reação entre a água e o dióxido de carbono, que é absorvido do meio ambiente, produzindo moléculas de carboidratos e liberando oxigênio, como observado pela Equação 2.1. O açúcar produzido por fotossíntese é armazenado como um polímero, que é função do tipo de vegetal.



Os açúcares na biomassa são armazenados sob a forma de três tipos diferentes de polímeros: amidos, celulose ou hemicelulose. Outros componentes da biomassa presente em quantidades menores incluem os triglicerídeos, os alcalóides,

pigmentos, resinas, esteróis, terpenos, terpenóides e ceras (HUBER e DUMESIC, 2006).

Podem-se considerar três classes de matérias-primas derivadas de biomassa que são apropriadas para a produção de combustíveis renováveis, a saber (HUBER e CORMA, 2007):

- ✓ Amidos: são formados por monômeros de glicose que se ligam entre si pelas ligações α -glicosídica, originando açúcares de cadeia longa, os polissacarídeos;
- ✓ Triglicerídeos: compreendem os ácidos graxos e o glicerol;
- ✓ Lignocelulósica: corresponde a maior fonte de biomassa, uma vez que está presente em qualquer estrutura vegetal, diferente dos amidos e dos triglicerídeos. Como exemplos, tem-se: os resíduos agrícolas, urbanos e do processamento da madeira (ALONSO *et.al.*, 2010). Neste trabalho, foi dada atenção especial a este tipo de matéria-prima, uma vez que é a mais abundante e que abrange em maior quantidade a biomassa residual.

A biomassa lignocelulósica é constituída essencialmente pela celulose, pela hemicelulose e pela lignina. A celulose é o componente mais abundante, correspondendo a valores que abrangem 40 a 50 % da biomassa total (MOHAN *et.al.*, 2006; ALONSO *et.al.*, 2010). É um polímero formado por monômeros de glicose, os quais são unidos via ligações β -1,4-glicosídicas, o que lhe confere uma estrutura rígida e estável, como ilustrado na Figura 2.5. Possui elevada massa molar (da ordem de 10^6 Da) e cada molécula de celulose possui de 5000 a 10000 moléculas de glicose. As longas cadeias de celulose são ligadas entre si via ligações hidrogênio (Figura 2.6), o que lhe garante uma estrutura com elevada resistência térmica (MOHAN *et.al.*, 2006).

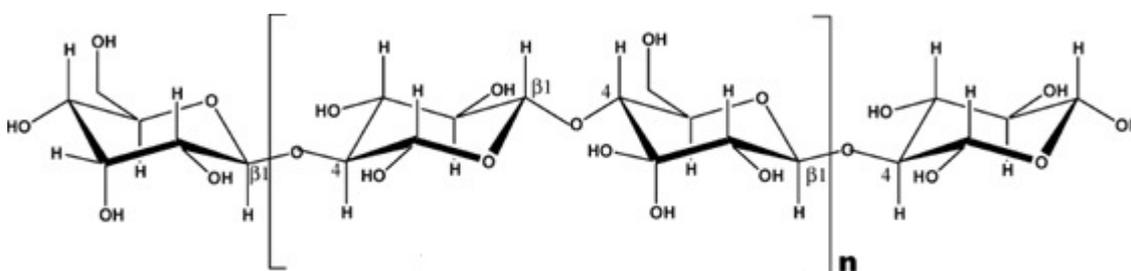


Figura 2.5 - Moléculas de glicose unidas via ligação β -1,4-glicosídicas (Adaptado de MOHAN *et.al.*, 2006).

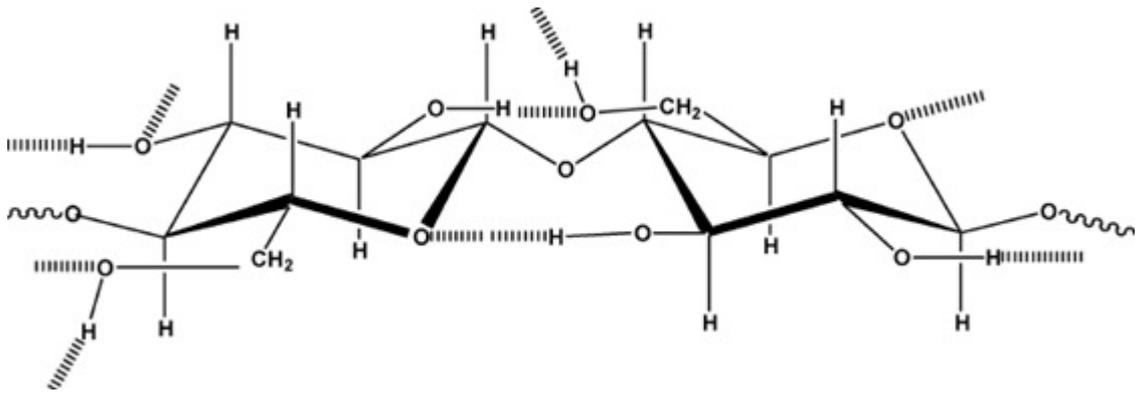


Figura 2.6 - Ligações hidrogênio entre as moléculas de glicose (Adaptado de MOHAN *et.al.*, 2006).

A hemicelulose é um polissacarídeo que possui em sua constituição cinco diferentes tipos de açúcares. São eles: glicose, manose, galactose, xilose e arabinose (Figura 2.7). Possui baixa massa molar e o número de monômeros que se repetem varia de 50-200. A hemicelulose é amorfa em decorrência da sua estrutura ramificada e a hidrólise desta estrutura é mais fácil do que a da celulose (HUBER *et.al.*, 2006). É responsável por 25 a 35 % da constituição da biomassa lignocelulósica.

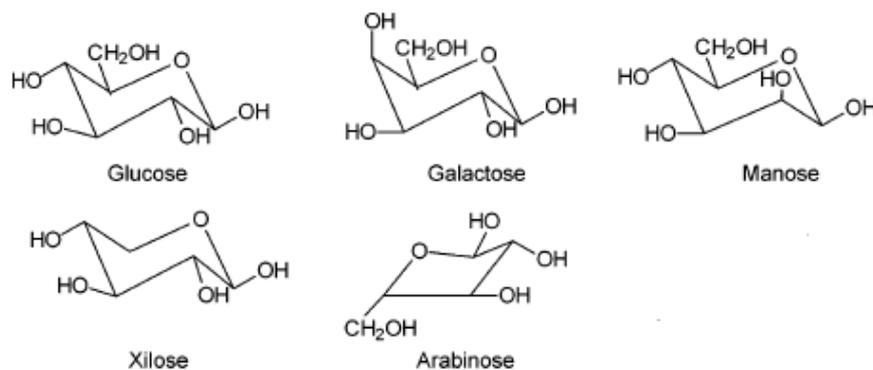


Figura 2.7 - Açúcares que compõem a hemicelulose (Adaptado de GROSS, 2009).

A lignina caracteriza-se por ser um polímero tridimensional amorfo, de elevada massa molar, composto por estruturas de fenilpropano metoxiladas, como álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool cumarílico (HUBER *et.al.*, 2006; CHAKAR e RAGAUSKAS, 2004). Estes compostos proporcionam às plantas rigidez estrutural e resistência a agentes químicos e microbianos. Sua composição varia de acordo com a espécie vegetal, mas em geral, representam de 15 a 20 % da composição total (YAMAN, 2004).

2.4 A BIORREFINARIA

O conceito de biorrefinaria é bastante amplo, sendo que, de maneira geral, pode ser definido como “uma instalação que integra processos e equipamentos para produção de combustíveis, energia e produtos químicos a partir da biomassa”, de acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) (KAMM *et.al.*, 2006). A Figura 2.8 ilustra os princípios básicos de uma biorrefinaria.

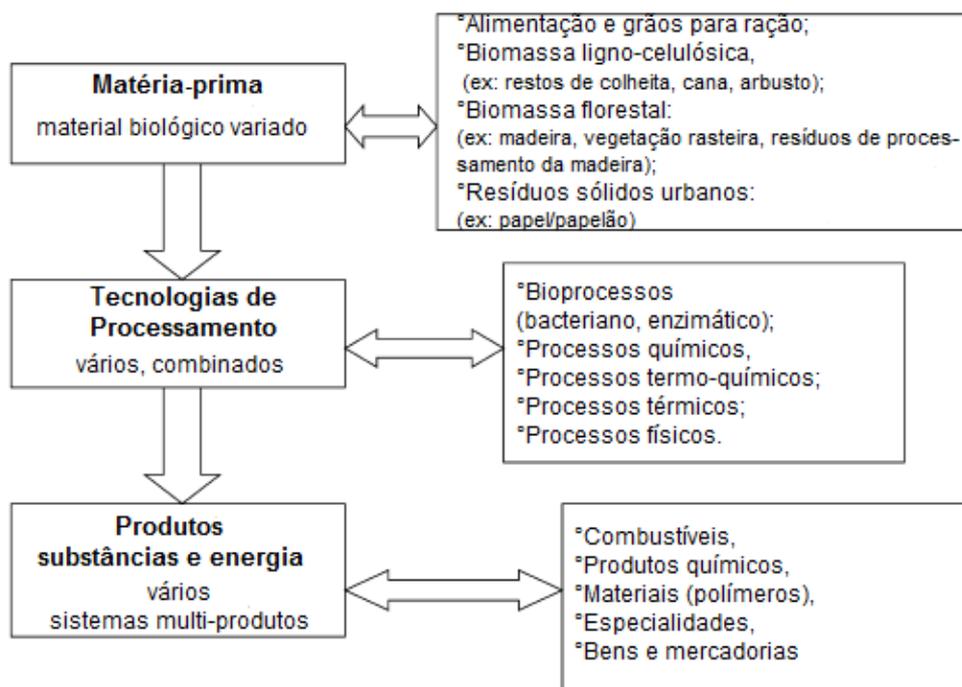


Figura 2.8 - Princípios básicos de uma biorrefinaria (Adaptado de KAMM *et.al.*, 2006).

O principal objetivo de uma biorrefinaria é produzir em menor quantidade espécies de alto valor agregado (HVLV) e em maior quantidade espécies de baixo valor agregado (LVHV), utilizando uma série de operações unitárias. As operações são projetadas para maximizar os produtos extraídos, minimizando os resíduos, convertendo intermediários de baixo valor agregado em energia (FERNANDO *et.al.*, 2006).

A biorrefinaria é um modelo conceitual que tem como principal fundamento a produção simultânea de biocombustíveis e produtos de alto valor agregado, de maneira a se aplicarem os métodos utilizados no refino do petróleo, mas com mínima emissão de resíduos e perdas (DEMIRBAS, M.F., 2009; DEMIRBAS, A., 2009).

Os produtos das biorrefinarias podem ser classificados em dois grupos principais: energéticos (biocombustíveis) e materiais. Os primeiros são assim classificados, pois seu conteúdo energético pode ser diretamente transformado em eletricidade, calor ou com possibilidade de utilização em sistemas de transportes. Os produtos materiais, por sua vez, possuem propriedades físicas e químicas de interesse para os diversos ramos da indústria.

Os produtos energéticos mais importantes que podem ser produzidos em biorrefinarias são biocombustíveis gasosos (biogás, gás de síntese, hidrogênio, biometano), biocombustíveis sólidos (lignina e carvão), biocombustíveis líquidos para transporte (bioetanol, biodiesel e bio-óleo) (CHERUBINI, 2010).

Os produtos químicos mais importantes são os seguintes:

- ✓ produtos de química fina (intermediários, blocos de construção, produtos químicos a granel);
- ✓ ácidos orgânicos (succínico, láctico, itacônico e outros derivados de açúcares);
- ✓ polímeros e resinas (plásticos à base de amido, resinas de fenol, resinas de furano);
- ✓ biomateriais (painéis de madeira, celulose, papel, celulose);
- ✓ fertilizantes.

Os produtos de uma biorrefinaria devem ser capazes de substituir os produtos derivados de combustíveis fósseis provenientes das refinarias de petróleo, tanto os produtos químicos, como os combustíveis. O grande diferencial é que não são observados os efeitos nocivos de uma refinaria convencional, como a emissão de gases poluentes que agravam o efeito estufa.

A fim de estabelecer uma futura produção sustentável desses biocombustíveis e bioquímicos, a integração da química verde em biorrefinarias, juntamente com o uso de tecnologias de baixo impacto ambiental, se faz obrigatória. A química verde pode ser considerada como um conjunto de princípios para a fabricação e aplicação de produtos que se destinam a eliminar o uso ou geração de produtos químicos perigosos ou prejudiciais ao meio ambiente. O objetivo global da química verde combinada com uma biorrefinaria é a produção de produtos químicos genuinamente verdes e sustentáveis (CLARK *et.al.*, 2009).

A Figura 2.9 apresenta um esquema de alguns dos produtos obtidos em uma biorrefinaria, que utiliza como matéria-prima a biomassa lignocelulósica.

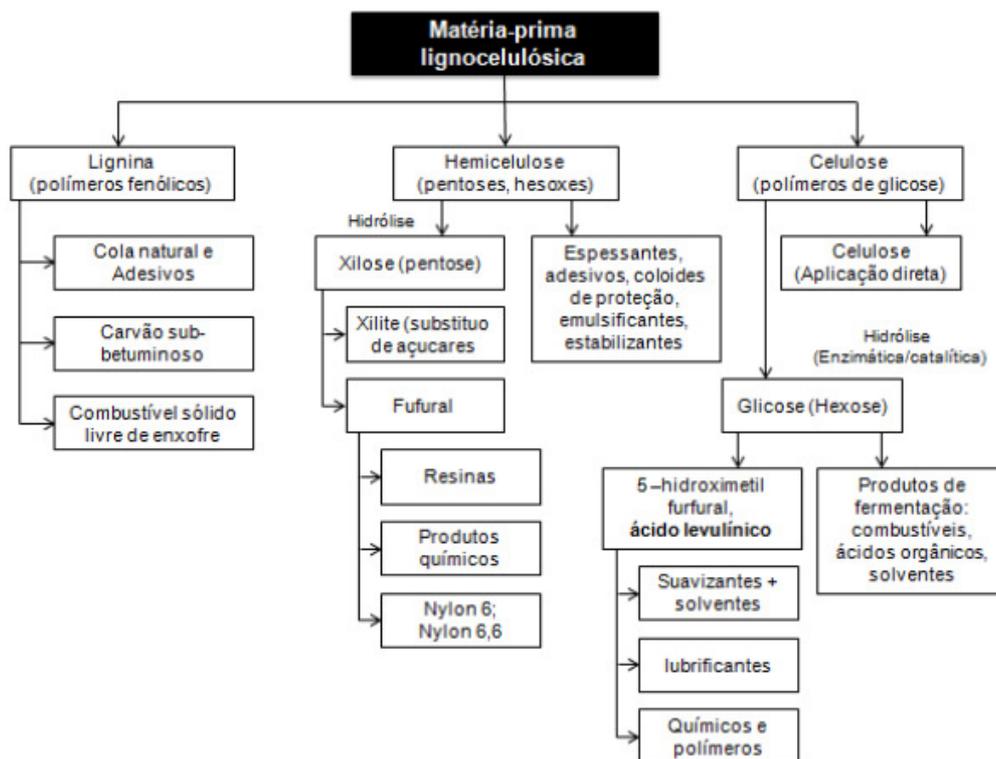


Figura 2.9 - Possíveis produtos obtidos por transformação de matéria-prima lignocelulósica, em uma biorrefinaria. (Adaptado de KAMM *et.al*, 2006).

Os processos que utilizam a biomassa residual para obtenção de produtos de interesse dos mais variados ramos da indústria incluem o fracionamento, a liquefação, a pirólise, a hidrólise, a fermentação e a gaseificação. Os benefícios de uma biorrefinaria integrada são numerosos devido à grande variedade de matérias-primas utilizadas e de produtos obtidos. Como exemplos, têm-se a geração e separação do furfural, a síntese do ácido levulínico e a obtenção da vanilina a partir da celulose e lignina (DEMIRBAS, 2009).

Os polissacarídeos de biomassa podem ser hidrolisados a monossacarídeos (por exemplo: glicose, frutose e xilose), os quais podem, então, ser convertidos por meio de fermentações ou por síntese química, em uma matriz de biomoléculas plataformas (BPM – blocos de produtos químicos com potencial utilização na produção de inúmeros produtos químicos de alto valor agregado).

Em 2004, uma lista dos BPMs mais promissores foi compilada pelo Departamento de Energia dos EUA. Como exemplo, tem-se o ácido levulínico que é obtido por meio da hidrólise ácida de carboidratos (glicose, sucrose e frutose), e pode ser convertido em um grande número de moléculas, graças à sua elevada reatividade (CHERUBINI *et.al.*, 2010). Além do ácido levulínico, obtém-se o ácido fórmico, o qual

vem recebendo cada vez mais atenção devido à possibilidade de geração de hidrogênio como combustível ou como reagente em reações que envolvem moléculas plataformas, gerando produtos de alto valor agregado.

As duas estratégias mais frequentemente utilizadas para degradação da biomassa podem ser observadas na Figura 2.10. A primeira abordagem envolve rotas termoquímicas que processam a lignocelulose em altas temperaturas e/ou pressões, como por exemplo, a pirólise, a gaseificação e a liquefação da biomassa, gerando produtos de grande interesse, como o gás de síntese e o bio-óleo. Um tratamento térmico subsequente é utilizado para um melhoramento das propriedades dos produtos intermediários obtidos e que culminam em uma produção de hidrocarbonetos de grande interesse.

Outra opção de processamento da biomassa é a hidrólise, em que os açúcares e a lignina são isolados da biomassa lignocelulósica e processados de forma seletiva, por caminhos biológicos ou químicos. Em geral, a hidrólise é mais complexa do que a rota termoquímica e apresenta um custo mais elevado. Entretanto, a hidrólise da biomassa leva à obtenção de produtos químicos que não são obtidos via rota termoquímica (ALONSO *et.al.*, 2010).

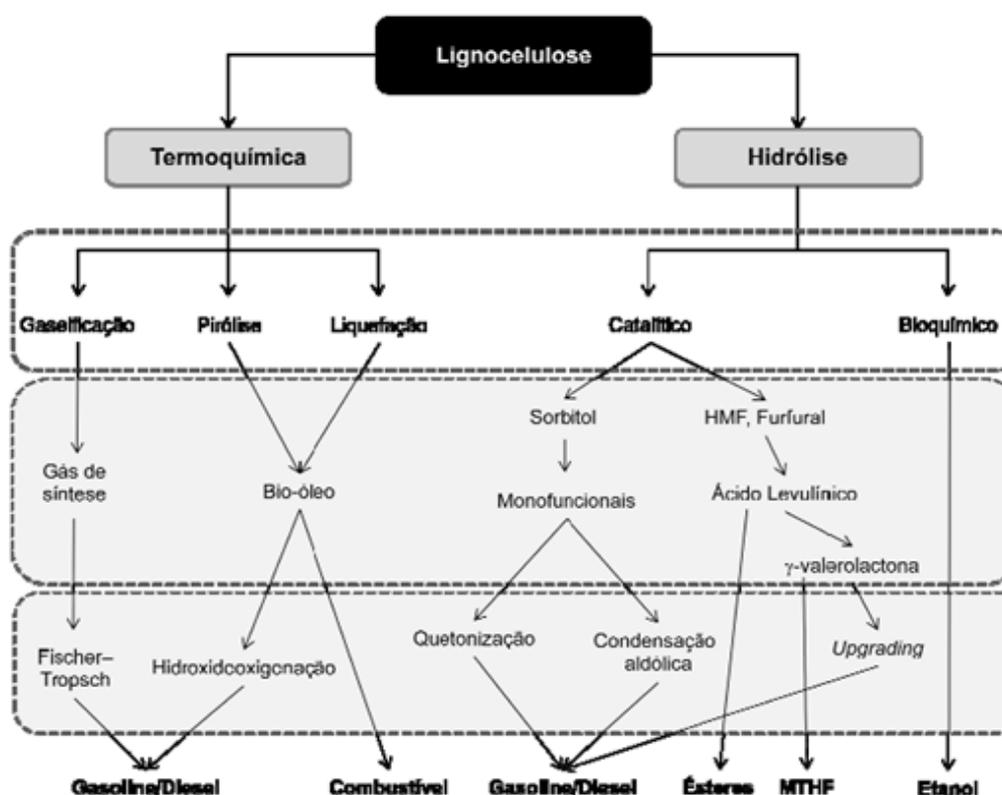
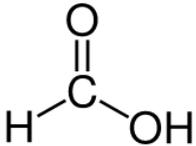


Figura 2.10 - Rotas possíveis de converter a biomassa lignocelulósica (Adaptado de ALONSO *et.al.*, 2010).

O ácido fórmico é um co-produto da geração do ácido levulínico, sendo que seu rendimento fica em torno de 28 % (m/m). A separação de ambos é realizada por meio de destilação e o ácido fórmico é vendido diretamente como uma *commodity* química. Atua como descalcificante, como agente acidulante na indústria têxtil, na preparação de ésteres orgânicos e na fabricação de fármacos, corantes, inseticidas e refrigerantes. Possui um mercado promissor, visto que vem sendo bastante utilizado como regenerador de catalisadores metálicos envenenados por enxofre (KAMM *et.al.*, 2006).

Na Tabela 2.1 são apresentadas as propriedades físicas do ácido fórmico.

Tabela 2.1 - Propriedades físicas do ácido fórmico (Fonte: NIST - chemistry webbook).

Molécula	Propriedades	Valores
	Massa molar	46,03 g mol ⁻¹
	Densidade	1,220 g mL ⁻¹
	Ponto de fusão	8,4 °C
	Ponto de ebulição	100,8 °C
	pKa	3,77
	Índice de Refração	1,3714 (20 °C)
	Viscosidade	1,57cP (a 268 °C)
	Entalpia de vaporização	22,69 kJ mol ⁻¹ (100,8 °C)
	Entalpia de fusão	12,68 kJ mol ⁻¹ (8,4 °C)

Atualmente, sua utilização vem sendo bastante vinculada com o armazenamento e produção de hidrogênio, uma vez que apresenta elevada densidade energética e possui excelente estabilidade à temperatura ambiente (LOGES *et.al.*, 2008; GRASEMANN e LAURENCZY, 2012; ENTHALER *et.al.*, 2010).

A seguir são apresentadas algumas das propriedades do hidrogênio que tornam o seu uso mais vantajoso frente a combustíveis utilizados comercialmente:

- ✓ o hidrogênio difunde-se pelo ar mais rapidamente do que outros combustíveis, com um coeficiente de dispersão de 0,61 cm²/s. A rápida taxa de dispersão do hidrogênio torna o uso deste combustível mais atrativo;

- ✓ é menos denso do que outros combustíveis, com densidade de 1,32 kg m³, em condições padrões. Já o propano possui densidade de 4,23 kg m³ e o vapor da gasolina 5,82 kg m³;
- ✓ a inflamabilidade do hidrogênio é uma função do nível de concentração e é muito maior do que a de metano ou de outros combustíveis. O limite de inflamabilidade do hidrogênio no ar em condição ambiente é 4-75 % (vol), do metano no ar é 4,3-15 % (vol), e da gasolina no ar é 1,4-7,6 % (vol). A ampla faixa de valores e inflamabilidade do hidrogênio dá mais controle sobre o funcionamento do motor de emissões e de consumo de combustível;
- ✓ quando a sua concentração está na faixa de inflamabilidade, o hidrogênio pode sofrer ignição com uma quantidade muito pequena de energia (0,02 mJ), devido à sua baixa energia de ignição. A gasolina por sua vez necessita de 0,24 mJ e o metano 0,28 mJ.

Entretanto, apesar de possuir uma notável eficiência energética e ser designado como o combustível do futuro, existem desafios tecnológicos que necessitam de estudos e investimentos, como a segurança na produção, transporte, armazenamento e distribuição (GUPTA, 2009; NAVARRO *et.al.*, 2007).

2.6 DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO E CATALISADORES UTILIZADOS

A decomposição do ácido fórmico possui duas rotas possíveis: desidrogenação e desidratação. Enquanto que na primeira há a formação de H₂ e CO₂, na segunda são gerados H₂O e CO. Embora ambas as reações possam ocorrer, é desejável que sejam utilizadas condições que favoreçam a ocorrência apenas da rota de desidrogenação, uma vez que se obtém H₂ (combustível) e CO₂, que é reincorporado ao meio ambiente pelos vegetais através da fotossíntese.

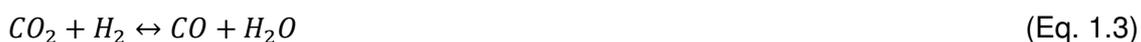
Na Tabela 2.2, encontram-se os valores da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de cada uma dessas reações.

Tabela 2.2 - Reações possíveis da decomposição do ácido fórmico e suas propriedades termodinâmicas (Fonte: NIST chemistry webbook).

Reação	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$	-32,9	31,2	215
$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$	-12,4	28,7	138

Com o intuito de favorecer uma das reações, em especial a de desidrogenação, a qual é objeto de estudo do presente trabalho, fatores como o tipo de catalisador, concentração do ácido fórmico e temperatura devem ser consideradas (TEDSREE *et.al.*, 2011).

Os produtos de ambas as reações podem ser correlacionados através da reação de deslocamento gás - água (WGS):



Com o intuito de aumentar a quantidade de hidrogênio formada, livre de CO, é comum a prática da reforma a vapor, que é responsável por causar um deslocamento no equilíbrio da reação (BULUSHEV *et.al.*, 2010; YASAKA *et.al.*, 2006; JACOBS *et.al.*, 2005).

O tipo de catalisador utilizado favorece uma ou outra reação. Por este motivo, é de longa data que são estudados diferentes catalisadores com o objetivo comum de gerar hidrogênio como produto principal.

A decomposição do ácido fórmico utilizando catalisadores em fase homogênea teve início em 1967 com COFFEY, que estudou um complexo de irídio e fosfina ($IrH_2Cl(PPh_3)_3$)⁸ altamente ativo (TOF = 1187 h⁻¹). Os complexos de metais de transição foram abordados por YOSHIDA *et.al.* (1978), STRAUSS *et.al.* (1979) e por PAONESSA *et.al.* (1982), que tiveram resultados satisfatórios apenas para o complexo de platina e fosfina, em que o TOF alcançou um valor de 100 h⁻¹ à temperatura ambiente. Outros catalisadores que apresentaram resultados bastante satisfatórios foram também estudados, conforme mostrado na Tabela 2.3. Os catalisadores empregados nos processos em meio homogêneo caracterizam-se pelo fato de formarem complexos altamente estáveis e por possuírem atividade catalítica elevada. Entretanto, quando se trata de separar o catalisador dos produtos formados têm-se um grande problema: o elevado custo associado à operação, o que muitas vezes acaba

tornando o processo inviável. Por este motivo, muitas vezes opta-se por trabalhar em condições heterogêneas, buscando catalisadores sólidos que apresentem bom desempenho.

Tabela 2.3 - Catalisadores utilizados em reações em fase homogênea na decomposição do ácido fórmico.

Catalisador (precursor) e ligantes	Solvente/meio	Atividade	T/°C	Referência
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(m\text{-dppm})_2]$	Acetona	TOF = 500 h ⁻¹	25	GAO <i>et.al.</i> (2000)
([Ir(Cp*)-4,4'-hidroxi-2,2'-bipiridina])	Aquoso	TOF = 3.100 h ⁻¹	60	HIMEDA (2009)
		TOF = 1,4x10 ⁴ h ⁻¹	90	
$[\text{Ru}_2(\text{HCO}_2)_2(\text{CO})_4]$	TEA	TOF = 1,8x10 ⁴ h ⁻¹	120	MORRIS <i>et.al.</i> (2009)
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4]$	DMF	TOF = 1.470 h ⁻¹	107	CZAUN <i>et.al.</i> (2011)

dppm = difenilfosfino metano

Cp* = pentametilciclopentadienil

bpy = 2,2'-bipiridina

TEA = trimetilamina

DMF = dimetilformamida

Os primeiros estudos sobre a reação de decomposição do ácido fórmico empregando-se catalisadores heterogêneos datam do início do século XX, quando SABATIER e MAILHE (1911) estudaram catalisadores metálicos e óxidos nessa reação. Nos anos subsequentes, SCHWAB e RIENÄCKER, em 1936, realizaram estudos utilizando catalisadores à base de ligas metálicas, em particular, cobre-ouro e prata-ouro. Esses autores ainda estudaram a atividade de diversos catalisadores metálicos nesta reação como ferro, níquel, cobre, paládio, prata, platina e ouro. Foram também foco de constantes pesquisas os catalisadores bi-metálicos. Todos, porém, buscam algo em comum: reações a baixas temperaturas, com elevada atividade do catalisador e elevada seletividade à formação de H₂ (MARS *et.al.*, 1963).

Em 2009, OJEDA e IGLESIA observaram que as nanopartículas de ouro finamente dispersas e suportadas em Al₂O₃, ao contrário do ouro metálico mássico, apresentavam atividade relevante na decomposição do ácido fórmico, produzindo

hidrogênio praticamente livre de CO, em temperaturas na faixa de 70 a 110 °C. Os autores concluíram que os sítios ativos não correspondiam a partículas do metal visíveis pela microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), mas sim a regiões muito menores, no caso de átomos de ouro isolados.

BULUSHEV *et. al.* (2010) estudaram catalisadores do tipo Pd/C, Au/C e Au/TiO₂ com diferentes teores metálicos. A atividade do catalisador 1 % Pd/C foi maior do que a do catalisador 10 % Pd/C, devido à maior dispersão das partículas metálicas com valores de TOF a 100 °C de 255 h⁻¹ e 180 h⁻¹, respectivamente. Os catalisadores Au/C e Au/TiO₂ apresentaram menor atividade catalítica quando comparados aos catalisadores de Pd. Entretanto, Au/TiO₂ mostrou-se mais resistente ao envenenamento por CO do que os catalisadores Pd/C e os autores verificaram uma sinergia entre as nanopartículas de Au e TiO₂, que resultou em uma elevada atividade catalítica para a reação de decomposição do ácido fórmico.

No ano seguinte, SOLYMOSI *et.al.* (2011) utilizaram uma grande variedade de metais nobres suportados em carvão ativo: Ir, Pd, Pt, Ru e Rh. O catalisador que apresentou os melhores resultados de conversão e seletividade para o H₂ foi o Ir/C, a 150 °C. Além disso, a reforma a vapor levou à geração de H₂ livre de CO nestes mesmos catalisadores, em temperaturas que abrangeram a faixa de 110 °C a 150 °C.

No mesmo ano, GAZSI *et al.* (2011) estudaram a influência de diferentes suportes (SiO₂, CeO₂, carvão ativado, Al₂O₃, ZSM-5, TiO₂) quando se utilizou 1 % Au como fase ativa e concluíram que SiO₂, CeO₂ e carvão ativado conduziam preferencialmente à reação de desidrogenação, enquanto que Al₂O₃, ZSM-5 e TiO₂ formavam H₂O e CO (desidratação). O catalisador mais ativo foi o 1 % Au/SiO₂, para o qual foi observada conversão completa do ácido fórmico em temperatura maior ou igual a 250 °C (temperatura superior à observada para os catalisadores estudados anteriormente, com base em outros metais nobres). Para este catalisador, a seletividade ao H₂ foi de 100 %, no caso da reação a 100 °C, porém diminuiu para 98 % na faixa de 150 – 200 °C e para 97 % a temperaturas superiores a 250 °C.

A adição de um segundo metal é uma forma conhecida de alterar as propriedades eletrônicas da fase ativa, o seu comportamento de adsorção, a sua dispersão e o tamanho da partícula. Por este motivo, ZHOU *et.al.*, (2008) fizeram o estudo de ligas de Pd com Au, Cu e Ag suportados em carvão ativo e observaram que o catalisador Pd-Ag/C se destacou por apresentar elevada estabilidade das nanopartículas de Pd dispersas em meio aquoso, durante a reação da decomposição do ácido fórmico e de reforma do ácido, uma vez que ambos os metais apresentam estabilidade melhorada quando estão presentes em ambiente de pH elevado, ou seja,

em solução contendo íons formiato (oriundos de sais, como HCOONa) ou que contenham ácido fórmico diluído. Foi verificado que o catalisador Pd/C sofria rápida desativação, enquanto que os catalisadores Pd-Au/C e Pd-Ag/C, com tamanho de partículas próximas a 3,5 nm (Pd-Au) e 8 nm (Pd-Ag), produziram menores concentrações de CO (máximo de 80 ppm CO), a temperaturas próximas a 100 °C. A atividade moderada do Pd-Au/C aumentou significativamente quando CeO₂ foi inserido como promotor já que o TOF passou de 27 h⁻¹ para 227 h⁻¹. A presença de Au normalmente inibe a adsorção de CO na superfície do catalisador e, quando o CeO₂ foi adicionado, este efeito foi potencializado, isto é, catalisadores do tipo Pd-Au/C mostraram-se como sendo mais ativos do que os Pd-Ag/C.

BULUSHEV *et.al* (2012) adicionaram potássio ao catalisador 1 % Pd/C, com o intuito de avaliar o seu efeito sobre a taxa de formação de H₂. O teor de potássio foi variado de 2 a 20 % (em peso) e resultados de HRTEM revelaram que não houve diferença significativa no tamanho médio das partículas nas amostras em que se adicionaram os diferentes teores do promotor potássio, indicando que a inserção do metal alcalino não afetou a dispersão das partículas do metal nobre. O teor de 10 % de potássio foi o que conduziu aos melhores resultados: conversão de 50 % e seletividade de 99,8 %, a 72 °C, enquanto que o catalisador sem o potássio forneceu 50 % de conversão e seletividade de 99 % a 115 °C.

Com o intuito de avaliar a existência de um efeito sinérgico entre as partículas metálicas da fase ativa e as de potássio, foram utilizadas diferentes configurações do leito catalítico, de tal modo que em duas o potássio estaria em contato direto com o paládio (A e B), e nas outras duas não haveria o contato entre os metais (C e D), como descrito a seguir:

- A. Impregnação ao ponto úmido da solução de K₂CO₃ no catalisador 1 % Pd/C, utilizando quantidade suficiente para obtenção de 10 % de potássio;
- B. Mistura física entre o sal K₂CO₃ (para obtenção de 10 % de potássio) e o catalisador 1 % Pd/C;
- C. No reator, colocou-se primeiramente o 10 % K/C, em seguida, adicionou-se lã de quartzo e, por fim, o catalisador 1 % Pd/C;
- D. No reator, colocou-se primeiramente o catalisador 1 % Pd/C, em seguida a lã de quartzo e, depois, o 10 % K/C.

Quantidades iguais do paládio (0,068 mg) foram utilizadas em todas as configurações descritas anteriormente. Os autores observaram uma maior atividade para as amostras de paládio que estavam em contato direto com o potássio, seja por impregnação ou por mistura física, o que foi atribuído a um efeito sinérgico entre as partículas dos metais. Os íons potássio se difundiriam para a proximidade das partículas de Pd na mistura física durante a etapa de redução em H₂ a 300 °C, ou durante a reação com ácido fórmico, o que foi confirmado pelos resultados de um estudo de Espectroscopia de Energia Dispersiva/ Microscopia Eletrônica de Transmissão (EDS/TEM). Esses resultados indicaram que o potássio estava ausente no catalisador Pd/C da mistura física antes da reação/redução, mas que estava presente após a redução e/ou reação, indicando que de fato houve a mobilidade do potássio. Entretanto, tal fato não foi observado nas configurações C e D, pois, provavelmente, a lã de quartzo inibiu a difusão do potássio em direção ao paládio.

Os catalisadores à base de metais nobres são os que apresentam o melhor desempenho na desidrogenação do ácido fórmico. Entretanto, devido ao seu elevado custo, é cada vez maior a busca por catalisadores que apresentem atividade catalítica similar, mas que sejam economicamente viáveis.

Diante deste panorama, os carbetos de metais de transição surgem como alternativas promissoras, uma vez que apresentam atividade catalítica similar a dos catalisadores à base de metais nobres, em uma série de reações de interesse (RAMANATHAN e OYAMA, 1995).

Os carbetos de metais de transição dos grupos 5 e 6 (molibdênio e tungstênio), apresentam comportamento catalítico semelhante ao de metais nobres dos grupos 9 e 10 (Pd, Pt e Rh), na síntese de alcoóis (XIANG *et. al*, 2010), reforma do metano (PRITCHARD *et. al*, 2004) e do etanol (MIYAMOTO *et. al*, 2009), na reação WGS (NAGAI *et. al*, 2010; SCHAIDLE *et. al.*, 2010), dentre outras. A aplicação destes materiais, em sua maior parte, em reações de hidrotreamento (hidrodessulfurização – HDS e hidrodessnitrogenação - HDN). No campo da eletroquímica, é cada vez mais frequente o seu uso como ânodo em células a combustível de membranas poliméricas, substituindo o Ru e a Pt (GUIL-LÓPEZ *et.al.*, 2010; WEIGERT *et.al.*, 2009; NAGAI *et.al.*,2007).

Alguns dos temas tratados acima têm sido alvos de constantes estudos por parte do grupo de Solymosi. Em 2007, utilizou-se o Mo₂C suportado em carvão ativado e nanotubos de carbono (NTC), em teores de 1, 5 e 10 %, a fim de catalisar a reação de decomposição do etanol para geração de hidrogênio. A 450 °C, o Mo₂C/NTC, nos teores de 1 e 10 %, levou a rendimentos de H₂ de 47,1 e 45,4 %, enquanto que o

catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ nos teores de 1, 5 e 10 % levou a rendimentos de 36,1 % e 32 %, aproximadamente. Essa atividade superior do sistema suportado nos nanotubos de carbono pode estar associada ao fato de que a água gerada pode reagir com CO e CH_4 , gerando maior quantidade de H_2 . A reforma a vapor do etanol, em proporção de 3:1 (água:etanol) no $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ conduziu a um desaparecimento quase que por completo de CO e CH_4 . Além disso, o catalisador exibiu uma notável estabilidade: houve pequena diminuição na conversão e na formação dos produtos principais, como H_2 e acetaldeído.

KÓOS e SOLYMOSI (2010) estudaram a utilização de Mo_2C na reação de desidrogenação do ácido fórmico, empregando diferentes teores e suportes (nanotubos de carbono - NTC, carvão Norit e SiO_2). O 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{Norit}}$ foi o que conduziu aos melhores resultados, alcançando 100 % de conversão na temperatura de 150 °C. Com a finalidade de aumentar a seletividade a hidrogênio, os autores promoveram a reforma a vapor da reação, em que ocorre o deslocamento do equilíbrio em direção à formação de maior quantidade de hidrogênio. Os catalisadores que obtiveram 100 % de seletividade para o hidrogênio foram 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ (100 °C e 150 °C), 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{Norit}}$ (170 °C e 200 °C) e 5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{Norit}}$ (100 °C).

Recentemente foi publicado um estudo teórico utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) empregando a fase hexagonal (101) do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ como catalisador na reação de decomposição do ácido fórmico (LUO *et.al.*, 2014). Em cada etapa da dissociação do ácido, foi levada em consideração a configuração tridimensional da molécula em relação à superfície do catalisador, como os átomos de C, H e O estariam ligados e foram até mesmo calculadas as distâncias interatômicas. Também foram obtidos os valores de energia de adsorção de cada intermediário que poderia ser formado e quanto mais negativo o valor obtido, mais estável era a ligação da espécie com a superfície do carbeto. A partir destes resultados, foi possível prever um mecanismo para dissociação do ácido fórmico em estruturas do tipo $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (101), tendo os autores concluído que a rota preferencial era a da formação do íon formiato para geração de hidrogênio.

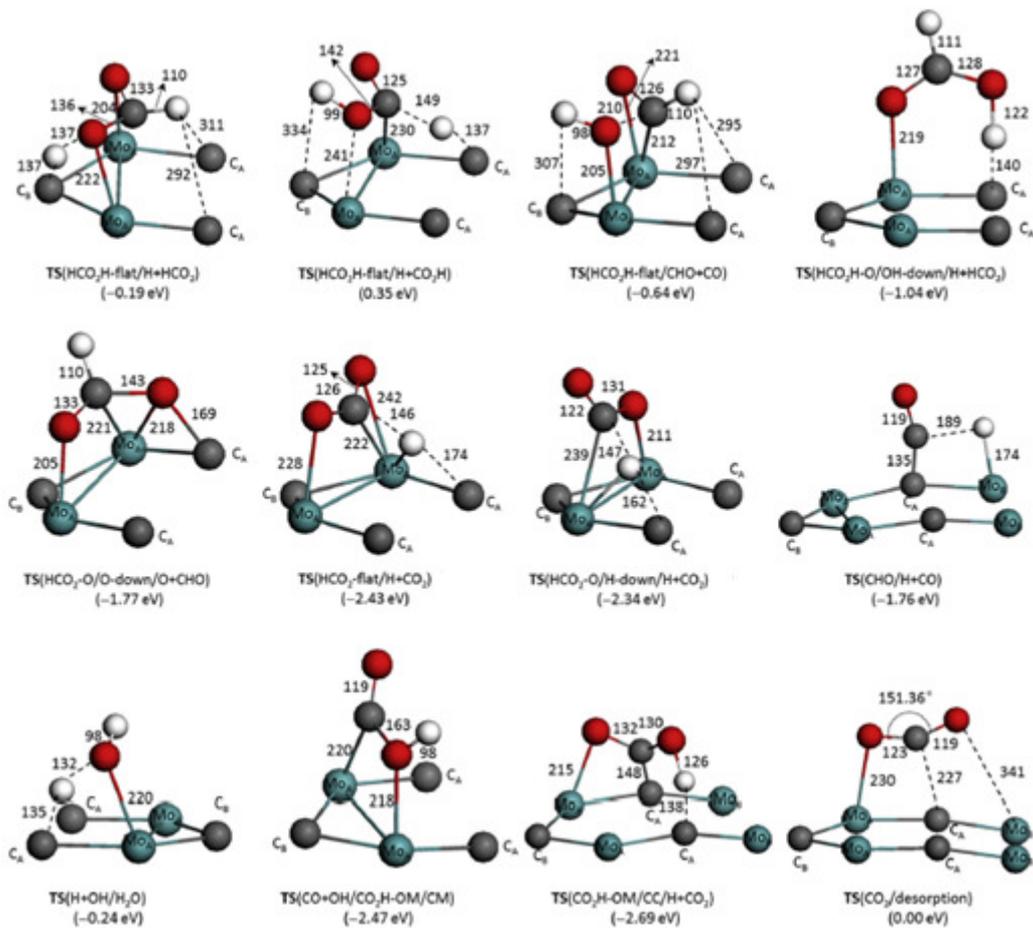


Figura 2.12 - Possíveis configurações dos estados de transição (TS) formadas durante a reação de decomposição do ácido fórmico na superfície do β -Mo₂C (101) (fonte: LUO *et.al.*, 2014).

2.7 CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

2.7.1 DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES

São estruturas formadas a partir da inserção de átomos de carbono nos interstícios da rede cristalina de metais. Há três fatores determinantes para a obtenção destes materiais, no que se diz respeito à interação carbono-metal:

- ✓ diferença de eletronegatividade entre os átomos;
- ✓ tamanho dos átomos envolvidos na ligação;

- ✓ tipo de ligação entre os elementos envolvidos.

Os carbetos podem ser divididos em quatro categorias: intersticiais, covalentes, intermediários e iônicos (PIERSON, 1996), sendo que apenas os dois primeiros grupos possuem importância industrial relevante e são ditos refratários, ou seja, retardam o aparecimento dos processos de desgaste por atrito e sinterização durante os processos catalíticos (GUIL-LÓPEZ *et al.*, 2012). No presente estudo, apenas os carbetos intersticiais serão tratados, pois especificamente na área da catálise sua aplicação é crescente.

Os carbetos intersticiais são aqueles que têm os metais dos grupos 4, 5 e 6 da Tabela Periódica ligados a átomos de carbono, como por exemplo os carbetos de tungstênio e molibdênio. Uma das características dos metais de transição é apresentar, no nível eletrônico mais externo, elétrons desemparelhados em orbitais *d*, o que os torna altamente reativos. Sendo assim, esses metais de transição tendem a se ligar fortemente a um substrato, o que pode não ser desejável do ponto de vista da catálise, pois a forte interação sítio ativo-substrato não seria desfeita e ocorreria, na verdade, a desativação do sítio ativo ou a quebra da molécula reagente (FIGUEIREDO e RAMOA RIBEIRO, 1987). Na catálise, segundo Sabatier, o ideal é que o substrato apresente interação moderada com os sítios ativos, de forma que ele não seja fortemente adsorvido e bloqueie os sítios ativos do catalisador, e nem apresente uma interação tão fraca com os sítios que a reação não ocorra. Assim, existe uma estabilidade ótima na interação entre o catalisador e o substrato que corresponde à atividade catalítica máxima. A curva em formato de vulcão para a atividade de decomposição do ácido fórmico, apresentada na Figura 2.13, representa o Princípio de Sabatier de forma clara e objetiva. Observa-se que é desejável que os catalisadores tenham adsorção moderada com o substrato, de forma que a reação ocorra a uma taxa de reação elevada, como pode ser observado para os metais que ocupam o topo da curva vulcão (Pt, Ir, Ru, Pd e Rh), os chamados metais nobres.

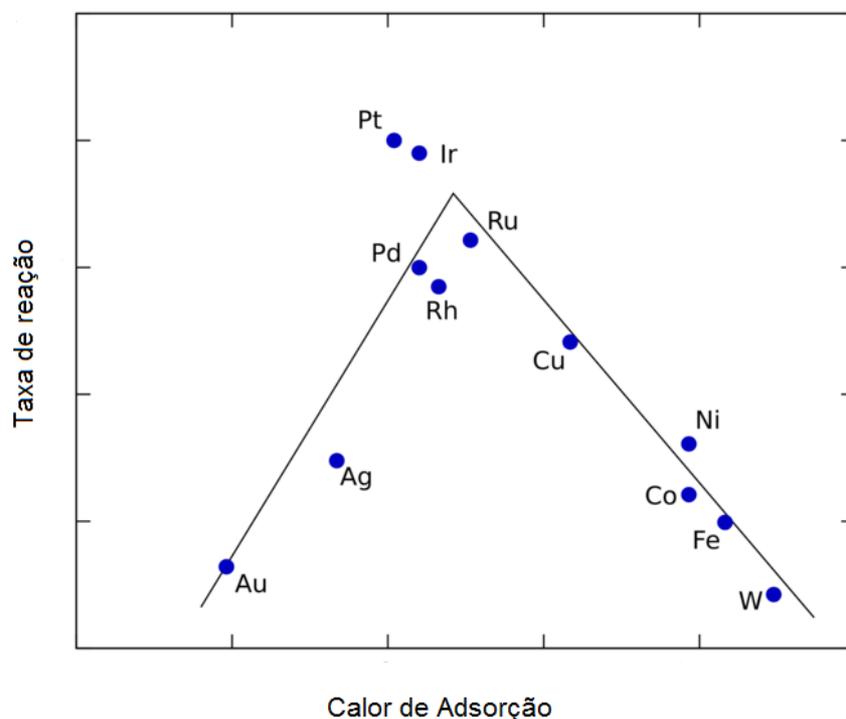


Figura 2.13 - Curva em formato de vulcão para a decomposição do ácido fórmico catalisada por metais em função do calor de formação dos respectivos formiatos (Adaptado de KNÖZINGER e KOCHLOEFL, 2005).

A inserção de átomos de carbono na rede cristalina dos metais de transição, localizados à esquerda da Tabela Periódica, como tungstênio ou molibdênio, formando os carbetos correspondentes leva a uma atenuação da força com que estes compostos ligam-se ao substrato, e sua atividade catalítica passa a ser similar à dos metais nobres. A melhoria observada é resultante de transformações nas propriedades eletrônicas, o que resulta em materiais que combinam as propriedades físicas dos cerâmicos e as propriedades eletrônicas dos metais, o que se traduz em elevada dureza e resistência, elevadas condutividades térmicas e elétricas, além de serem quimicamente inertes, terem maior estabilidade térmica e ponto de fusão elevado (OYAMA, 1996; PIERSON, 1996). Suas principais vantagens frente aos metais nobres incluem também menor preço e maior disponibilidade, mas o principal: apresentam maior resistência ao envenenamento com relação ao monóxido de carbono (XIANG *et. al.*, 2010; LIU *et. al.*, 2003) e ao enxofre (PRITCHARD *et. al.*, 2004; SCHAIDLE *et. al.*, 2010).

Há também modificações de natureza geométrica nos carbetos formados, que são regidas pela regra empírica de Hägg, que afirma que as novas estruturas

formadas tendem a adotar estruturas simples, quando a razão “ e/a ” (número de elétrons sp por átomo de metal) for menor do que 0,59, o que corresponde aos carbeto de metais dos grupos 4, 5 e 6 da Tabela Periódica. Por exemplo, a estrutura do molibdênio metálico é do tipo bcc , mas ao se formar o carbeto de molibdênio (Mo_2C), a estrutura formada é do tipo hcp (CHEN, 1996). Estas diferenças estruturais relacionadas ao metal e seu carbeto correspondente, são justificadas segundo a teoria Engel-Brewer, que afirma que a ligação ocorre devido à superposição dos orbitais sp do não-metal (carbono) com orbitais d do metal (BREWER, 1968), de modo que a nova geometria observada depende da razão obtida e/a . A relação entre as razões “ e/a ” relacionados à estrutura, encontram-se na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Relação e/a com a geometria obtida do composto formado (Adaptado de BREWER, 1968).

Razão e/a	Geometria
Até 1,5	bcc
1,7 a 2,1	hcp
2,5 a 3,0	fcc

Ao se introduzir carbono na rede cristalina dos metais, há um aumento da distância entre os átomos metálicos de maneira que ocorre uma contração do orbital d (NGUYEN, 2005), o que garante que o mesmo seja preenchido em grande extensão, atingindo valores de densidade eletrônica muito próximos aos de metais nobres (LEVY e BOUDART, 1973).

2.7.2 SÍNTESE DE CARBETOS

Os métodos para obtenção de carbeto são bastante antigos e seus primeiros registros remontam ao século XIX. A técnica utilizada era baseada em conceitos metalúrgicos, os quais utilizavam fornos elétricos e elevadas temperaturas de síntese (acima de 1100 °C). Além disso, eram utilizados metais, hidretos metálicos ou óxidos metálicos que ao reagir com carbono ou um gás carburante (em excesso), como um hidrocarboneto, formavam os carbeto, os quais possuíam baixos valores de área

específica, que provavelmente se devia à sinterização das partículas superficiais, bem como à deposição de coque.

Objetivando sintetizar carbetos de elevada área específica, os quais são de maior interesse na área da catálise, VOLPE e BOUDART (1985) desenvolveram uma nova técnica denominada de Carburização a Temperatura Programada (TPC). Este método consiste na passagem de uma mistura carburante 20 % (v/v) CH_4/H_2 , com vazão de $68 \mu\text{mols s}^{-1}$, por um reator de quartzo que contém 0,5 g de MoO_3 , para obtenção do Mo_2C . A faixa de temperatura de reação utilizada foi de 277-727 °C, com taxa de aquecimento de aproximadamente 1 °C min^{-1} . Concomitantemente, os sinais dos íons água e metano eram acompanhados por espectrômetro de massas. Os perfis obtidos podem ser visualizados na Figura 2.14.

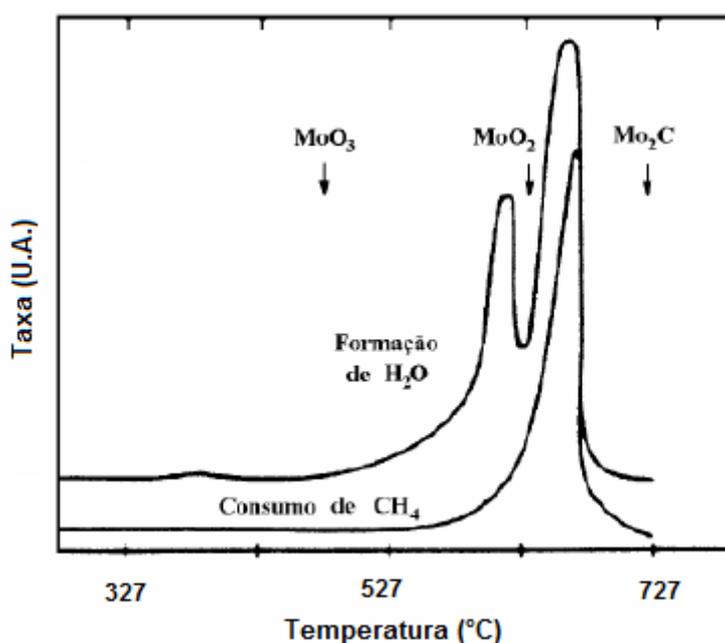


Figura 2.14 - Perfil TPR do processo de redução/carburização para o MoO_3 , utilizando mistura carburante de 20 % (v/v) CH_4/H_2 . As condições utilizadas foram de 0,5 g de MoO_3 , vazão de gás carburante de $68 \mu\text{mols s}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1} (adaptado de LEE *et al.*, 1987).

Com o intuito de se observar o perfil de redução, as mesmas condições foram utilizadas, mas com corrente de hidrogênio puro (Figura 2.15).

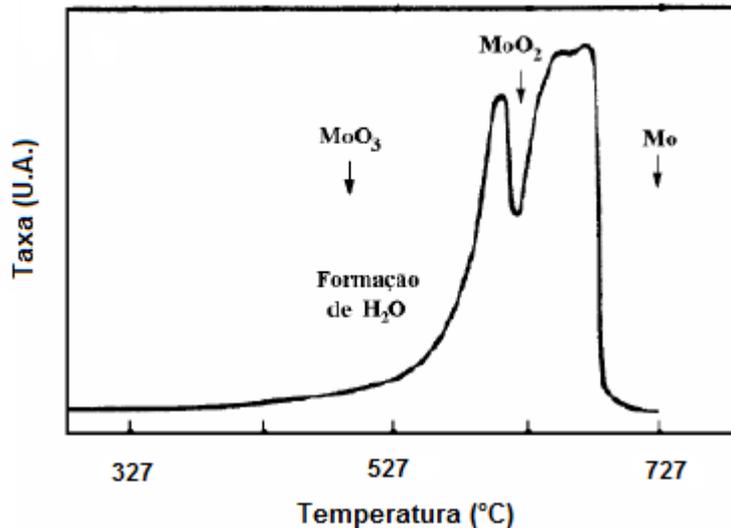


Figura 2.15 - Perfil TPR do processo de redução/carburação para o MoO_3 , utilizando H_2 puro. As condições utilizadas foram de 0,5 g de MoO_3 , vazão de H_2 de $68 \mu\text{mol s}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (adaptado de LEE *et al.*, 1987).

A Figura 2.14 mostra que para haver a formação do carbeto são necessárias duas etapas: a primeira consiste na transformação $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$, observado pelo primeiro pico, e a segunda consiste na reação $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$, sendo que a formação de água ocorre ao mesmo tempo em que o metano é consumido, ou seja, as reações de redução e carburação ocorrem simultaneamente. O carbeto formado foi analisado pela técnica de difratometria de raios X (DRX) e tendo sido constatado que sua estrutura era de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ do tipo *hcp*.

A Figura 2.15 apresenta um perfil similar ao da Figura 2.14, entretanto, nota-se que o produto final obtido a partir da redução do MoO_3 é o molibdênio metálico, com área específica de $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por este motivo, não é conveniente que ao se sintetizar carbetos de metais de transição, a redução seja levada até o estado metálico, pois valores muito baixos para a área específica são encontrados, assim como eram obtidos pelas técnicas metalúrgicas convencionais.

A análise das condições termodinâmicas faz-se importante no sentido de se evitar a formação de carbono pirolítico sobre a superfície do carbeto formado, o qual conduz a uma redução na área específica do material, devido ao entupimento dos poros. A Figura 2.16 mostra a relação entre quantidade de metano utilizada para a carburação (em porcentagem) e a temperatura final de carburação. Observa-se que para uma mistura carburante contendo 20 % (v/v) CH_4/H_2 , a temperatura utilizada para a carburação deve ser de no máximo $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Acima deste valor de temperatura

haverá o deslocamento do ponto que está sobre a curva “a” para a região que possui um excesso de formação de carbono, isto é, carbono pirolítico. Desta forma, o ideal é trabalhar em condições que possibilitem que o sistema permaneça entre as curvas “b” e “a”, isto é, que ele seja termodinamicamente viável.

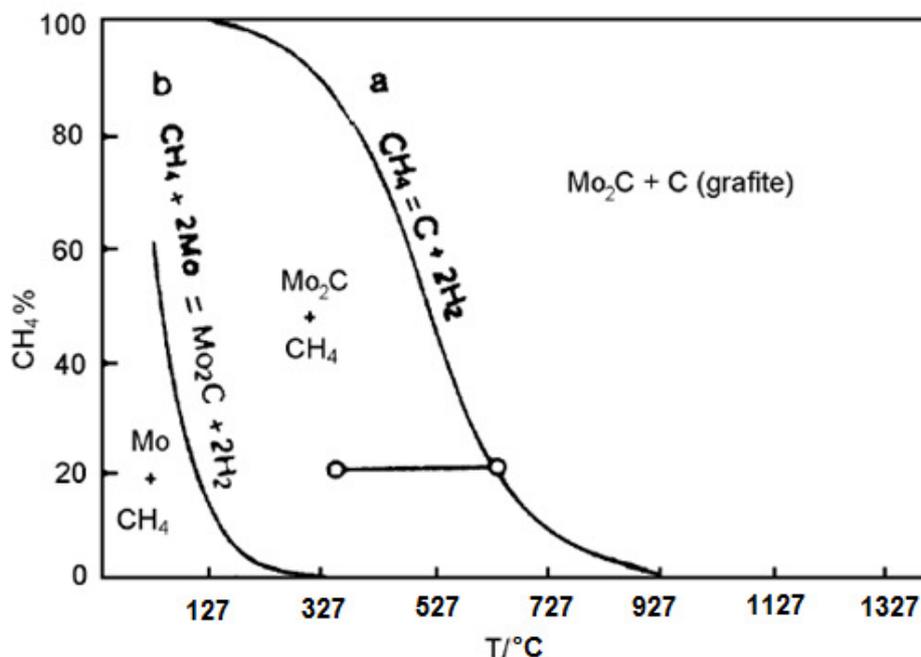


Figura 2.16 - Diagrama de equilíbrio obtido a pressão atmosférica a partir das reações (a) $C(\text{grafite}) + 2H_2 = CH_4$ e (b) $Mo_2C + 2H_2 = 2Mo + CH_4$ (Adaptado de LEE *et al.*, 1987).

Os parâmetros determinantes para a obtenção de carbetos com áreas específicas e estruturas cristalográficas distintas são a taxa de aquecimento, a temperatura final da reação, a razão molar da mistura carburante (CH_4/H_2) e a vazão da mistura gasosa (OYAMA *et al.*, 1992; NGUYEN *et al.*, 2005; PIELASZEK *et al.*, 2005), além de outros como velocidade espacial (GUIL LÓPEZ *et al.*, 2012). É possível, portanto, aperfeiçoar estes fatores a fim de se obter materiais com excelente desempenho catalítico, ou seja, que possuam elevada área específica e baixo teor de carbono pirolítico na superfície.

2.8 ADIÇÃO DO PROMOTOR POTÁSSIO EM $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ATIVADO}}$

O promotor é uma substância que altera a atividade e a seletividade do catalisador, uma vez que ao se ligar à sua superfície faz com que ocorra uma modificação da intensidade da ligação entre a fase ativa e a molécula adsorvida, em decorrência do surgimento de efeitos eletrônicos e/ou geométricos (HOLMILD *et.al.*, 1993; VAN SANTEN, 1991).

Os metais alcalinos são elementos de elevada eletropositividade, com baixo potencial de ionização, como mostrado na Tabela 2.5. Observa-se que o césio e o rubídio possuem os menores valores de potencial de ionização, ou seja, conseguem transferir o elétron de valência mais facilmente e, por este motivo, são os metais com o melhor potencial para atuarem como promotores. Entretanto, devido ao elevado custo associado, não costumam ser utilizados. Sendo assim, é comum a utilização do potássio como promotor, pois, é o que apresenta a melhor relação custo x benefício.

Tabela 2.5 - Valores de energia de ionização para os metais alcalinos (adaptado de KISKINOVA, 1992).

Metal	Energia de ionização (eV)
Li	5,39
Na	5,14
K	4,34
Rb	4,18
Cs	3,89

O potencial de ionização e a força com que o metal alcalino é adsorvido no substrato dependem de três fatores principais:

- ✓ o tipo do metal alcalino (tamanho do átomo e seu potencial de ionização);
- ✓ a natureza do substrato;
- ✓ o grau de cobertura do metal alcalino sobre o substrato (KISKINOVA, 1992).

A explicação estaria no fato de que quando o metal alcalino é adsorvido em uma superfície de metal de transição, como tungstênio ou platina, ocorre a

hibridização do orbital s com os níveis superiores de valência do metal-substrato. O estado s é ampliado e diminuído em energia e, portanto, o potencial eletrostático em torno das espécies alcalinas adsorvidas será reduzido, havendo redução da função trabalho local, tornando a superfície do catalisador extremamente favorável para que ocorram reações (BONZEL, 1987).

Segundo estudos recentes, a adição do promotor K_2CO_3 em catalisadores do tipo Mo_2C vem sendo investigada em algumas reações, principalmente as de síntese de Fischer-Tropsch (WOO *et.al.*, 1991; XIANG *et.al.*, 2007; LEE *et.al.*, 1995). Nestes estudos, os autores observaram a ocorrência de reações secundárias (desejadas) gerando um aumento da quantidade de alcoóis formada e, conseqüentemente, uma diminuição dos hidrocarbonetos gerados. Além disso, fatores como estrutura do suporte, temperatura da reação e da razão (K/Mo) também podem influenciar os resultados obtidos (WU *et.al.*, 2013). Há outras reações que utilizam o mesmo catalisador e promotor descritos, como a reforma seca do metano (DARUJATI e THOMSON, 2005); decomposição e reforma do metanol (KOÓS *et.al.*, 2008), além de estudos teóricos da adsorção das moléculas do etanol e do metanol sobre a superfície do catalisador promovido (FARKAS e SOLYMOSI, 2008).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 GASES

- ✓ Hélio (Air Products, 99,995% de pureza);
- ✓ Hidrogênio (Air Products, 99,995% de pureza);
- ✓ Metano (Air Products, 99,995% de pureza);
- ✓ Mistura 30% (v/v) N₂/He (Linde, > 99,5% de pureza);
- ✓ Argônio (Air Products, 99,995% de pureza);
- ✓ Oxigênio (Air Products, 99,995 % de pureza);
- ✓ Nitrogênio (Air Products, 99,995% de pureza);
- ✓ Mistura 20 % (v/v) CO/He (Linde, 99,995 % de pureza).

3.1.2 REAGENTES

- ✓ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Fluka Analytical, ≥ 99 % de pureza)
- ✓ Carvão ativado (Merck)
- ✓ Iso-octano (2,2,4-trimetilpentano, Vetec Química Fina, ≥ 99,5 % de pureza)
- ✓ Carbonato de potássio P.A. anidro (Vetec Química Fina, ≥ 99 % de pureza)
- ✓ Ácido fórmico (Sigma-Aldrich , > 95% de pureza).

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 SÍNTESE DO PRECURSOR

Os precursores das amostras $x \% \text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (m/m) ($x = 1, 5$ e 10) foram preparados pela metodologia de impregnação ao ponto úmido, empregando-se soluções de heptamolibdato de amônio (HMA) de modo a gerar amostras com teores nominais do sal de $1,39 \% \text{ (m/m)}$, $6,95 \% \text{ (m/m)}$ e $13,56 \% \text{ (m/m)}$. Após impregnação da solução de heptamolibdato de amônio as amostras foram secas em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e armazenadas em frascos. Os precursores $x \% (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{\text{ativado}}$ serão designados por $x \% \text{HMA}/\text{C}_{\text{ativado}}$.

3.2.2 SÍNTESE DO CATALISADOR

3.2.2.1 Carburação à Temperatura Programada (TPC)

Para obtenção dos perfis de carburação dos catalisadores estudados ($1, 5$ e $10 \% \text{ (m/m)}$), utilizou-se a metodologia de Carburação à Temperatura Programada (TPC) (LEE *et.al.*, 1987), que consiste, sucintamente, em submeter à amostra a uma programação de temperatura sob a ação de uma mistura carburante ($20 \% \text{CH}_4/\text{H}_2$), a um aquecimento da temperatura ambiente ($30\text{ }^\circ\text{C}$) até $1000\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As carburações foram acompanhadas pelo monitoramento contínuo dos íons $m/z = 18$ (H_2O) e $m/z = 28$ (CO) no espectrômetro de massas.

Uma representação esquemática da unidade utilizada para sintetizar os carbetos é apresentada na Figura 3.1.

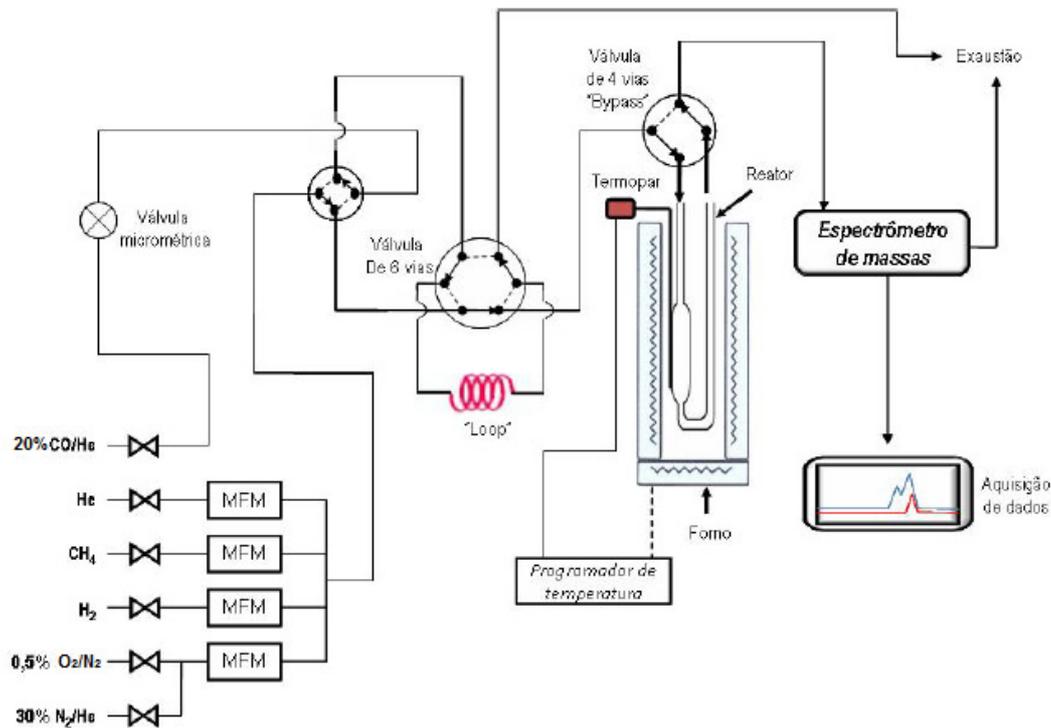


Figura 3.1 - Unidade experimental utilizada para a síntese e caracterização dos catalisadores (SOUSA, 2009).

Os gases utilizados foram procedentes de cilindros que estavam conectados aos controladores de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) por tubos de aço de 1/8" de diâmetro. As vazões desejadas dos gases foram selecionadas no painel de controle (MKS, modelo Type 247) antes do início dos experimentos.

A unidade era constituída por um reator de quartzo em "U", com diâmetro de 6 mm e bulbo com diâmetro de 12 mm, em que o precursor ou o catalisador eram acomodados sobre lã de quartzo.

Utilizou-se um forno para aquecimento do reator, que estava conectado a um controlador / programador de temperatura (Therma, modelo TH 2031P).

Uma válvula de seis vias (Valco, modelo 4C6UWT), contendo um loop de volume conhecido, estava localizada antes do reator. Este sistema era utilizado quando se desejava injetar um volume conhecido de um determinado gás na linha que precede o reator.

A válvula de quatro vias (Valco, modelo 4C4UWT) direcionava a corrente gasosa para o reator, bem como permitia que o reator fosse isolado, quando a válvula era colocada na posição "by-pass".

Os gases, ao saírem do reator, eram direcionados para um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) acoplado em linha com o reator. Os sinais dos gases utilizados na síntese e caracterização dos catalisadores eram monitorados continuamente por um computador conectado ao espectrômetro de massas.

3.2.2.2 Obtenção do Mo₂C suportado

Após a obtenção dos perfis de carburação, conforme Seção 4.2, foi obtida a temperatura final de carburação (650 °C). A carburação dos precursores consistia em submeter o precursor (0,2 g) a um aquecimento da temperatura ambiente (30 °C) até 650 °C, com taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹, sob uma corrente de 20 % CH₄/H₂ (v/v) (100 mL min⁻¹). Alcançada a temperatura final desejada, a mesma era mantida constante por duas horas.

Encerrada a etapa de carburação, o reator era resfriado com uma corrente de hidrogênio (80 mL min⁻¹), até que fosse alcançada a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras eram passivadas com 0,5 % O₂/N₂ (v/v) (50 mL min⁻¹), durante 12 h e armazenadas em dessecador até sua utilização.

A etapa de passivação foi realizada quando houve necessidade de transportar os carbetos para realizar alguma caracterização *ex-situ*, devido a sua natureza pirofórica. Esta etapa conduziu à formação de uma camada superficial de óxido que impedia que o oxigênio atmosférico oxidasse totalmente a amostra, possibilitando assim a sua caracterização.

3.2.3 ADIÇÃO DO PROMOTOR POTÁSSIO

A solução de K₂CO₃ foi preparada de modo a se obter um teor nominal de K₂O de 10 % (m/m) após a impregnação, tendo sido adicionada ao catalisador passivado pelo método da impregnação ao ponto úmido. Pelo fato de se ter preparado um volume de solução superior ao volume de poros da amostra, houve a necessidade de se fazerem múltiplas adições da solução, com secagens intermediárias em estufa a 90 °C, durante uma hora. Ao término das impregnações, a amostra foi seca em estufa, utilizando temperatura de 90 °C, por um período de 20 h.

Transcorrido este tempo, a amostra foi calcinada em atmosfera inerte, empregando-se 100 mL min^{-1} de He, e foi submetida a aquecimento numa taxa constante ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), partindo-se da temperatura ambiente ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) até atingir $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Alcançada esta temperatura, a mesma foi mantida constante por um período de 2 h. Em seguida, a amostra foi armazenada em dessecador até sua utilização.

A fim de verificar a temperatura de carburação do catalisador promovido, submeteu-se $0,2 \text{ g}$ da amostra $\text{K-Mo}_2\text{C/C}_{\text{ativado}}$ à metodologia TPC, em que a amostra foi aquecida da temperatura ambiente ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Verificou-se uma mudança na temperatura de formação do carbeto ($700 \text{ }^\circ\text{C}$).

A impregnação da solução de K_2CO_3 foi feita também apenas no suporte, de maneira a gerar a mesma quantidade de K_2O suportado no carvão ativado ($10 \text{ } \text{m/m}$). Esta amostra foi denominada de $\text{K}_2\text{O/C}_{\text{ativado}}$.

3.2.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os testes catalíticos foram realizados na unidade representada na Figura 3.2.

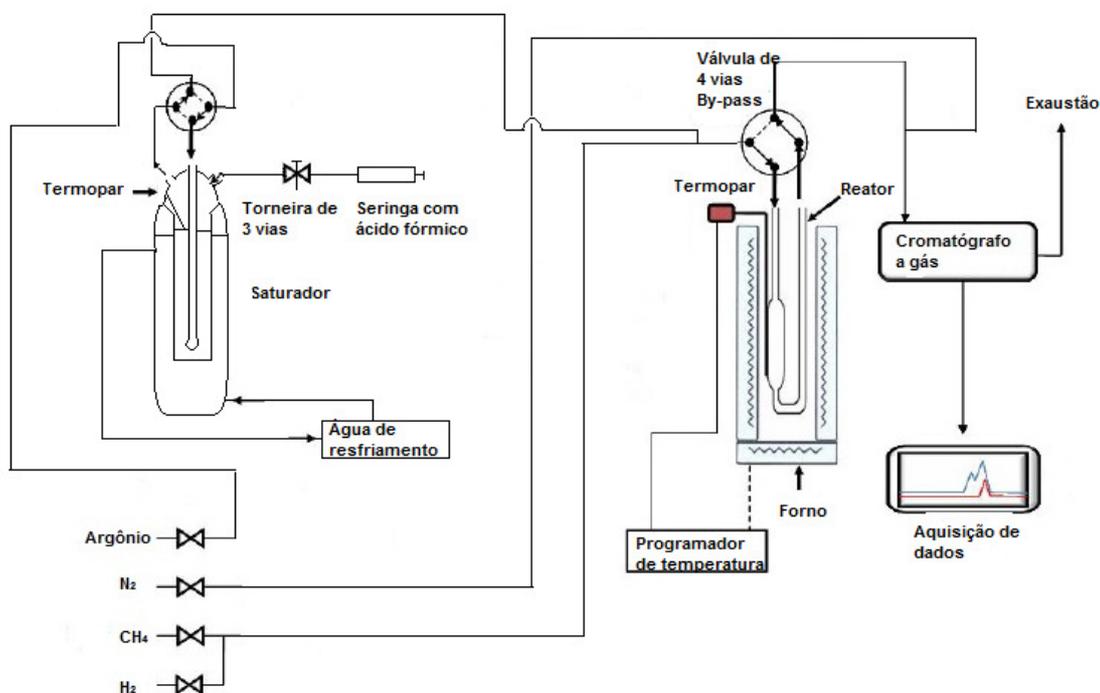


Figura 3.2 - Unidade catalítica utilizada para a realização dos testes.

Num procedimento típico de avaliação catalítica, o catalisador era sintetizado *in situ* pela metodologia TPC, empregando as condições descritas no Item 3.2.2 (catalisadores não promovidos) ou Item 3.2.3 (catalisador promovido).

Ao final desta etapa, o catalisador era resfriado em corrente de hidrogênio (80 ml min⁻¹) até 50 °C (temperatura inicial da reação). Ao alcançar esta temperatura, a válvula de 4 vias do reator era posicionada no sentido “*by-pass*” e suspendia-se a alimentação de H₂. Os gases argônio (gás de arraste) e N₂ (padrão interno) tinham, então, suas vazões ajustadas nos valores de 30 mL min⁻¹ e 10 mL min⁻¹, respectivamente. A válvula de 4 vias era mantida na posição “*by-pass*” por 15 min para limpeza da linha (remoção do H₂ residual). Após este período, abria-se a válvula para a posição “reator” e esperava-se mais 15 min (limpeza) e, depois, a válvula era novamente colocada na posição “*by-pass*”, para então dar início ao teste catalítico.

A corrente de argônio (gás de arraste) era direcionada para o saturador borbulhando através do ácido fórmico contido no seu interior e arrastando seus vapores. A temperatura do saturador era mantida a 25 °C, por meio de um banho termostatizado. Para que o nível do ácido permanecesse sempre em uma mesma faixa no interior do saturador, o sistema possuía uma seringa de vidro que estava conectada ao saturador por meio de uma torneira de três vias. Antes da reposição do ácido, retirava-se o ar que pudesse existir na linha por meio da torneira e, só após este procedimento, o ácido era alimentado ao saturador (Figura A1 - Apêndice A). O ácido era repostado ao sistema no início de cada teste catalítico.

A válvula de 4 vias situada antes do reator podia ser posicionada em “*by pass*”, direcionando a carga (ácido fórmico presente na corrente de argônio) diretamente para o cromatógrafo, ou em “reator”, permitindo o acesso da carga ao interior do reator.

Antes de iniciada a reação propriamente dita, procedia-se à análise cromatográfica da carga. Para isso, a válvula de 4 vias era posicionada em “*by-pass*”, direcionando a corrente gasosa para o cromatógrafo. Antes de atingir a válvula injetora, uma corrente de nitrogênio (padrão interno, vazão 10 mL min⁻¹) era misturada à carga reacional. A injeção da carga contendo o padrão interno era repetida até que as áreas do N₂ e do ácido fórmico, obtidas a partir de no mínimo três análises cromatográficas consecutivas, permanecessem constantes.

Em seguida, a válvula de “*by-pass*” era colocada na posição “reator”, dando início à reação na menor temperatura (50 °C). A primeira análise da corrente de efluentes do reator visando ao cálculo da conversão e da distribuição de produtos era efetuada 15 min após o início da reação, sendo repetida em intervalos de 1 h por mais três vezes. Ao final de 4 h de reação, a temperatura do reator era elevada para o

próximo valor desejado, a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹. Uma vez alcançada a nova temperatura, tinha-se o tempo zero da reação e os procedimentos de análise cromatográfica eram repetidos. Desta maneira, cada um dos catalisadores estudados foi avaliado na seguinte sequência de temperaturas: 50 °C, 75 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C, 250 °C, 275 °C e 300 °C. Ao final da última injeção na última temperatura de reação (300 °C), a temperatura do reator era abaixada para 100 °C e a reação nesta temperatura era repetida, de modo a avaliar a possível desativação do catalisador. Não foi observada desativação para nenhum dos catalisadores estudados.

O cromatógrafo a gás utilizado para a análise cromatográfica do reagente e dos produtos foi um Shimadzu, modelo GC-2014, acoplado em linha com o reator e dotado de dois detectores de condutividade térmica.

A programação de temperatura utilizada foi tal que os produtos pudessem ser separados e a visualização dos picos ocorresse de forma clara.

A quantificação dos produtos de reação foi realizada com base na área dos picos do cromatograma e os produtos foram separados por duas colunas cromatográficas: a primeira (Agilent Technologies, modelo 19095P – MS0E), designada por PM, possuía 30 m de comprimento; 0,53 mm de diâmetro interno e 50 µm de filme; a segunda (Agilent Technologies, CP-PoraBOND Q), designada por PBQ, possuía 50 m de comprimento; 0,53 mm de diâmetro interno e 10 µm de filme. As colunas permaneceram a 40 °C por 5 min, para somente então iniciar o aquecimento a uma taxa de 5 °C min⁻¹ até 65 °C. Em seguida, a taxa de aquecimento foi aumentada para 10 °C min⁻¹ e a temperatura elevada até 250 °C, onde permaneceram nessa temperatura por 36 min.

Para obtenção dos valores da conversão do ácido fórmico (X), utilizou-se a Equação 3.1:

$$X (\%) = \frac{A_{AFe}^c - A_{AFs}^c}{A_{AFe}^c} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

A_{AFe}^c = Área corrigida do ácido fórmico alimentada ao reator;

A_{AFs}^c = Área corrigida do ácido fórmico na saída do reator.

As áreas corrigidas do ácido fórmico foram calculadas através do fator de resposta obtido para o ácido fórmico, utilizando argônio como gás de arraste (Apêndice B).

Para o cálculo da distribuição de produtos, utilizou-se a Equação 3.2.

$$S_i(\%) = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde:

S_i é a distribuição molar percentual referente ao produto i ;

y_i é a fração molar do produto i , que é calculada a partir das áreas corrigidas dos produtos, segundo a Equação 3.3.

$$y_i = \frac{A_{ci}}{\sum_{i=1}^n A_{ci}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 FISISSORÇÃO DE N_2

Os valores de área específica total e de microporos dos precursores 1,39 % HMA/C_{ativado}, 6,95 % HMA/C_{ativado}, 13,56 % HMA/C_{ativado} e do suporte foram obtidos pelos métodos B.E.T. e t-plot, respectivamente, em que se utilizou o equipamento ASAP 2020 (MICROMERITICS). Anteriormente à análise descrita, as amostras foram previamente tratadas a 300 °C, por 18 h sob vácuo, de modo a retirar gases e umidade fisissorvidos nas amostras.

Já a obtenção dos valores de área específica dos carbetos foi feita na unidade descrita no Item 3.2.2, a mesma em que a síntese foi feita, a fim de evitar a exposição do carbetos ao ar atmosférico. Empregou-se o método B.E.T. de um ponto aplicado à

adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com a metodologia proposta por TEIXEIRA DA SILVA (1994).

Após a realização da carburação, os catalisadores foram resfriados até atingirem a temperatura ambiente com gás hélio (50 mL min^{-1}). Em seguida, trocou-se o gás de admissão ao reator de He puro para a mistura $30\% N_2/He$ (v/v). Ajustou-se a vazão da mistura em 50 mL min^{-1} e os sinais dos íons $m/z=4$ e $m/z=28$ foram monitorados no espectrômetro de massas, até que ficassem estáveis.

Para obtenção dos picos de calibração, ajustou-se a vazão do N_2 puro em 50 mL min^{-1} , que passou por um *loop* de volume conhecido ($v = 2,39\text{ mL}$). Após o ajuste da vazão, foram dados três pulsos.

A etapa seguinte consistiu na obtenção dos picos de dessorção. O reator foi imerso em nitrogênio líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) observando-se, então, que o sinal $m/z=28$, relativo ao N_2 , originava um pico negativo, correspondente à fisissorção do nitrogênio na superfície do catalisador. O sinal do íon $m/z=28$ voltava à linha de base e, então, o banho de nitrogênio líquido era removido. Neste momento surgia um pico positivo, o qual está relacionado à dessorção do N_2 . Os picos descritos podem ser visualizados na Figura 3.3.

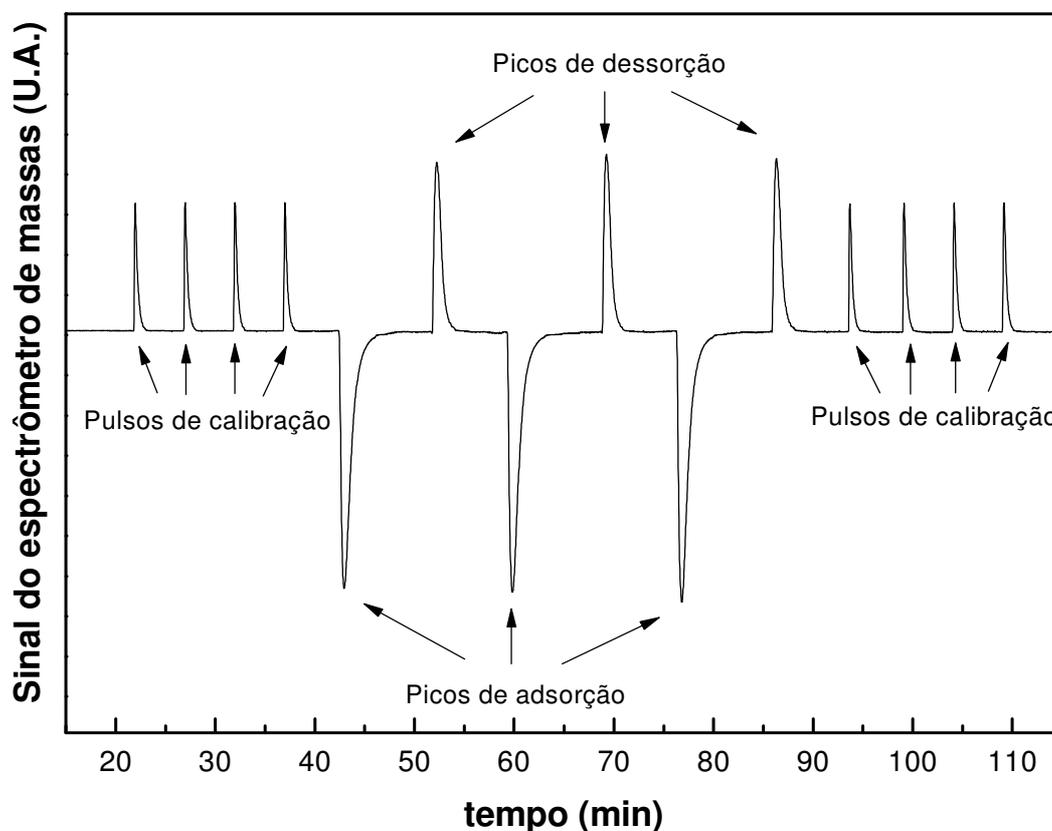


Figura 3.3 - Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de determinação da área específica (SOUSA, 2013).

De posse das áreas dos picos de calibração e dessorção, calculou-se a área dos catalisadores, através da Equação 3.4.

$$S_g = \frac{N_{des} \cdot N_A \cdot A}{m_{cat}} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde:

$$N_{des} = N_{cal} \cdot \frac{A_{des}}{A_{cal}} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

S_g =área específica (m^2/g);

N_{des} = número de mols de N_2 dessorvidos, obtido pela Equação 3.5;

N_{cal} =número de mols do pulso de calibração do nitrogênio puro;

A_{des} =área do pico de dessorção;

A_{cal} =área do pico de calibração;

N_A =número de Avogadro;

A = área de cobertura de uma molécula ($1,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molécula de } \text{N}_2$);

m_{cat} =massa de catalisador utilizada (g);

P/P_0 = pressão parcial do nitrogênio (0,3).

3.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A fim de se identificar as fases cristalinas presente nos precursores, catalisadores e suporte, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X. Os catalisadores promovidos e não promovido, após sua obtenção, eram passivados com o intuito de protegê-los da ação oxidante do ar atmosférico.

Aplicou-se o método do pó para realização dos experimentos, sendo utilizado um difratômetro da RIGAKU, modelo Miniflex operado a 30 kV e 15 mA, com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre (λ , $\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) para aquisição de dados. O ângulo de incidência da radiação variou de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com velocidade

de 2° por minuto e passo de 0,05. Utilizou-se o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para identificação das espécies obtidas.

3.3.3 QUIMISSORÇÃO DE CO

Esta análise foi realizada *in situ*, logo após a determinação da área específica dos catalisadores pelo método B.E.T. de um ponto, como descrito no Item 3.3.1. Com a finalidade de quantificar os sítios ativos dos catalisadores, a metodologia empregada foi o método de pulsos a temperatura ambiente.

Selecionou-se a vazão da mistura gasosa (20 % CO/He) em 50 mL min⁻¹, que passou pelo *loop* de volume conhecido (2,39 mL). Pulsos da mistura foram efetuados monitorando-se o sinal do íon m/z=28 no espectrômetro de massas. Foram dados tantos pulsos quanto o necessário para se obter picos de intensidade constante (Figura 3.4).

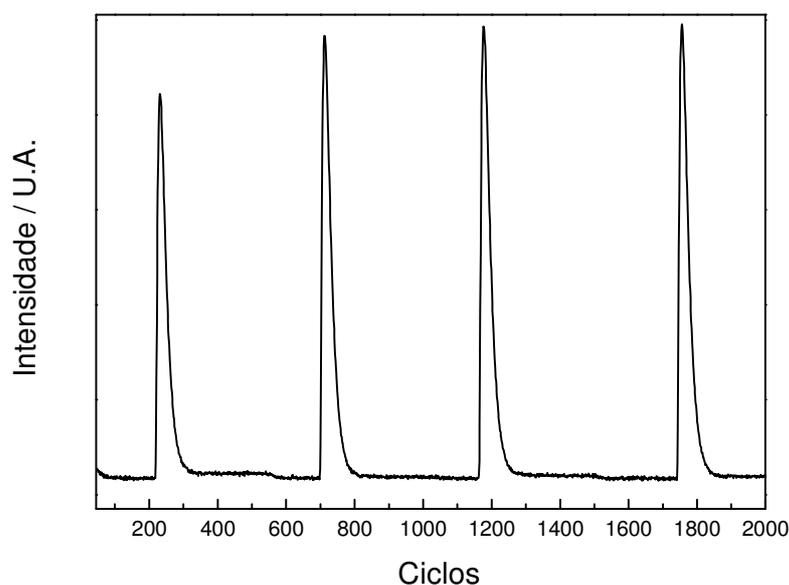


Figura 3.4 - Sinal do íon m/z=28 obtido durante a quimissorção de CO por pulsos.

Empregando-se a Equação 3.6 foi possível determinar a quantidade de CO quimissorvida.

$$N_{CO} = N_M \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_i}{A_m}\right) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde:

N_{CO} = número de mols de CO quimissorvidos;

N_M = número de mols correspondente à A_M (19,88 μ mols de CO);

A_M = área média dos últimos picos, onde não há mais quimissorção de CO, ou seja, a superfície do catalisador está saturada;

A_i = área dos primeiros picos, onde há quimissorção de CO;

n =número de pulsos em que foi verificada a existência de quimissorção de CO.

3.3.4 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO (TPD DE CO)

Encerrada a etapa de quimissorção, deu-se início ao TPD de CO, de modo a investigar a força dos sítios ativos. Para tal, ajustou-se a vazão de hélio em 100 mL min^{-1} e a temperatura foi elevada com uma taxa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até atingir 1000 $^{\circ}\text{C}$. O sinal dos íons $m/z=28$ e $m/z=44$ foram acompanhados no espectrômetro de massas, permitindo assim obter o perfil de dessorção de CO e do CO_2 .

3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada a fim de observar as partículas de molibdênio, determinando o espaçamento basal do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

Após a obtenção do catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ pela metodologia da Carburização à Temperatura Programada, passivou-se a amostra com 0,5 % O_2/N_2 por um período de 12 h e, em seguida, ela foi armazenada em dessecador até sua utilização.

A preparação da amostra passivada para análise consistiu, numa primeira etapa, na sua moagem em um almofariz. O pó foi então suspenso em álcool etílico e disperso em ultrasom. Em seguida, a suspensão foi depositada em uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão, JEOL 3010, operado a 300 kV e dotado de um filamento termo-iônico de LaB6, o que resultou em uma resolução pontual de 0,17 nm. O processamento das imagens foi realizado com o auxílio do programa Digital Micrograph versão 2.5.

3.3.6 DESSORÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD DO ÁCIDO FÓRMICO)

O uso desta técnica visou uma complementação dos resultados obtidos nos testes catalíticos de decomposição do ácido fórmico. Os ensaios foram realizados em uma unidade multipropósito equipada com um micro reator de quartzo em forma de U, onde a vazão dos gases é controlada por um controlador de vazão mássica MKS e analisada em linha por espectrômetro de massa Balzers (Quadstar 422), com um quadrupolo PRISMA QMS 422.

Os catalisadores 10 % Mo₂C/C_{ativado} e K-Mo₂C/C_{ativado} foram sintetizados na própria unidade de análise, de modo a evitar a sua exposição à atmosfera. Ao final da etapa de carburação as amostras foram resfriadas com H₂ (80 mL min⁻¹) até a temperatura ambiente. Em seguida, as válvulas foram colocadas na posição “*by-pass*”, de forma a isolar o reator afim de que gás hélio substituísse o hidrogênio, com vazão de 60 mL min⁻¹.

A próxima etapa consistiu na adsorção do ácido pela superfície do catalisador, através da passagem do gás inerte pelo saturador (mantido a 25 °C) e deste, até o reator. A adsorção do ácido fórmico na superfície dos carbetos na temperatura de 25 °C durou 30 min. Transcorrido este período, isolou-se o saturador do sistema, com o objetivo de retirar o ácido que não foi adsorvido, utilizando He com vazão de 60 mL min⁻¹. A limpeza durou 1 h e, somente após este período, foi iniciado o procedimento de monitoramento dos sinais dos fragmentos associados aos compostos formados durante a realização do TPD utilizando o espectrômetro de massas. Quando os sinais ficaram estáveis, isto é, atingiram os menores valores possíveis, é que se iniciou o aquecimento do sistema, com taxa de 20 °C min⁻¹ até 300 °C, utilizando gás hélio. Ao

atingir esta temperatura, o sistema permaneceu por mais 2 h nesta condição, até que os sinais dos íons dos compostos formados retornassem à linha de base.

Através da análise TPD foi possível quantificar o H₂ e CO₂ formados durante o experimento para ambos os catalisadores. Após os experimentos, utilizou-se H₂ e He como arraste e foram feitos pulsos de 22,32 μmols de gás. O mesmo foi feito para o CO₂. Então, foram obtidas as áreas de calibração para ambos os gases (4,86 x 10⁻⁹ para o H₂ e 2,41 x 10⁻⁹ para o CO₂). Em seguida, calcularam-se as áreas do H₂ e do CO₂ obtidas dos perfis de dessorção. A quantificação dos produtos H₂ e CO₂ foi feita da seguinte forma:

$$\text{Quantificação do produto } (\mu\text{mol}) = \frac{\text{Área do produto por TPD} \times 22,32\mu\text{mol}}{\text{Área do produto da calibração}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Para obter o número de sítios em função da massa de catalisador, dividiu-se os valores obtidos da Equação 3.7 pela massa dos carbetos utilizada (0,2 g).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRECURSORES DOS CARBETOS

Os precursores dos carbetos suportados em carvão ativado contendo 1, 5 e 10 % de Mo₂C, compreendem as seguintes amostras: 1,39 % HMA/C_{ativado}, 6,95 % HMA/C_{ativado} e 13,56 % HMA/C_{ativado}, que foram sintetizados conforme descrito na Seção 3.2.2. A seguir, apresentam-se os resultados da caracterização textural e física do suporte e dos precursores.

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

4.1.1.1 Fisissorção de N₂

Os valores de área específica e de microporos dos precursores e do suporte, obtidos por fisissorção de N₂ empregando respectivamente os métodos B.E.T. e t-plot são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores de área específica total e de microporos do suporte e precursores.

	Amostra			
	Carvão ativado	1,39 % HMA/C _{ativado}	6,95 % HMA/C _{ativado}	13,56 % HMA/C _{ativado}
Área específica B.E.T. (m ² g ⁻¹)	759	643	502	430
Área de microporos (m ² g ⁻¹)	420	326	253	176
Porcentagem relativa de microporos (%)	55	51	50	41

Analisando a Tabela 4.1 nota-se que o valor encontrado para a área do suporte é bastante elevado o que está de acordo com o fato deste ser um material microporoso e está dentro da faixa de valores reportada na literatura para materiais de carbono (SERP *et.al.*, 2003).

Os valores de área dos precursores são inferiores ao do suporte devido ao entupimento e/ou bloqueio dos poros que ocorre devido à incorporação do HMA. Além disso, é possível perceber que apesar de grande parte da microporosidade do suporte ser preservada, a sua diminuição em função do aumento do teor de heptamolíbdatato é mais intensa do que a área total, indicando que o bloqueio/entupimento dos microporos ocorre de forma preferencial no promotor de maior teor (13,56 % HMA/C_{ativado}).

4.1.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos precursores e do suporte, obtidos conforme metodologia descrita na Seção 3.3.2, encontram-se na Figura 4.1. Para efeito de comparação, está presente na figura o difratograma do precursor 26,10 % HMA/C_{ativado} realizado pelo grupo anteriormente (MAI, 2012).

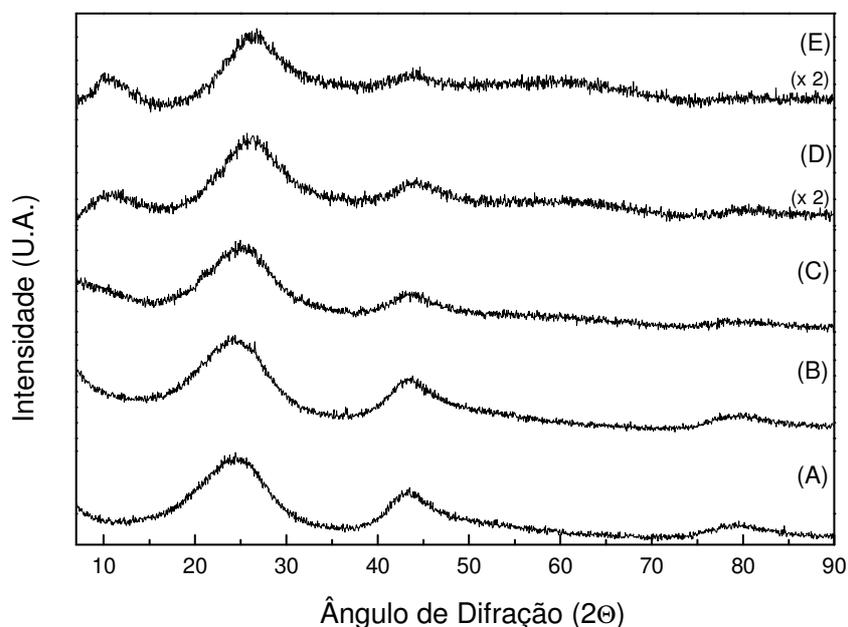


Figura 4.1- Difratograma do suporte (carvão ativado) (A) e dos precursores 1,39 % HMA/C_{ativado} (B), 6,95 % HMA/C_{ativado}, 13,56 % HMA/C_{ativado} (D) e 26,10 % HMA/C_{ativado} (E).

Analisando o difratograma do carvão ativado é possível perceber três picos localizados nos ângulos de difração (2θ) de $24,6^\circ$ (plano 0 0 2), $43,5^\circ$ (plano 1 0 0) e $79,5^\circ$ (plano 0 0 6) que são característicos de materiais carbonosos. Outra característica deste tipo de material é que os picos são largos e com baixa intensidade (BELIN *et. al.*, 2005).

Todas as amostras apresentam características de material amorfo, ou seja, observa-se a presença de picos largos e com baixa intensidade, o que sugere que os cristalitos de heptamolibdato de amônio apresentam dimensões inferiores ao limite de detecção do equipamento.

Nota-se que há semelhanças entre o difratograma do suporte (carvão ativado) e os difratogramas das amostras com teores mais baixos dos precursores (1,39 % HMA/C_{ativado} e 6,95 % HMA/C_{ativado}). Os picos de difração observados estão relacionados ao carvão ativado, sendo que o que difere entre eles é a intensidade de cada pico, e isso se deve ao fato de que o $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ encontra-se impregnado sobre o suporte.

O difratograma da amostra do precursor com teor de 13,56 % HMA/C_{ativado} assemelha-se mais ao da amostra contendo 26,10 % HMA/C_{ativado} (MAI, 2012). Os picos de difração observados para o carvão ativado são decorrentes do ordenamento decorrente do empilhamento das folhas de grafeno que o compõe. À medida que o teor de heptamolibdato de amônio incorporado ao carvão ativado aumenta, ocorre um provável desordenamento do empilhamento das folhas de grafeno e, por isso, há uma diminuição na intensidade dos picos. É possível notar, entretanto, que ocorre o surgimento de picos em $2\theta = 10,3^\circ$ e $2\theta = 26,4^\circ$, e isso se deve à presença do heptamolibdato de amônio (ficha 27-1013, JCPDS), indicando que o mesmo se encontra altamente disperso.

4.2 SÍNTESE DOS CARBETOS NÃO PROMOVIDOS

Os perfis de formação de H_2O e CO obtidos durante o TPC dos precursores 1,39 % HMA/C_{ativado}, 6,95 % HMA/C_{ativado} e 13,56 % HMA/C_{ativado} são apresentados na Figura 4.2.

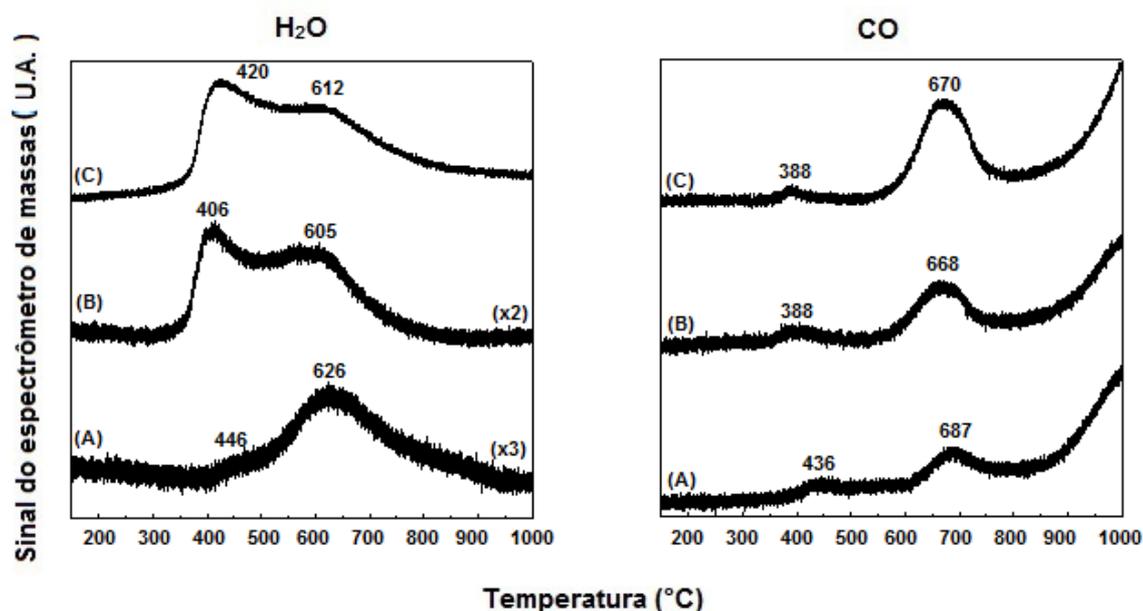


Figura 4.2 - Perfis de formação de H₂O e CO durante o TPC dos precursores 1,39 % HMA/C_{ativado} (A), 6,95 % HMA/C_{ativado} (B) e 13,56 % HMA/C_{ativado} (C).

Observa-se que para os precursores 6,95 % HMA/C_{ativado} e 13,56 % HMA/C_{ativado} há a formação de dois picos de água, enquanto para o precursor 1,39 % HMA/C_{ativado} é possível notar a presença de um pico com um ombro em 446 °C, que correspondem à redução MoO₃ → MoO₂.

O segundo pico de água próximo a 600 °C é acompanhado pela formação de CO com máximo em torno de 670 °C e que está associado aos processos simultâneos de redução e carburação do MoO₂, os quais conduzem à formação do β-Mo₂C (OYAMA, 1992). Em função dos resultados apresentados na Figura 4.2, a temperatura final de carburação dos precursores 1,39 % HMA/C_{ativado}, 6,95 % HMA/C_{ativado} e 13,56 % HMA/C_{ativado} para obtenção dos catalisadores 1, 5 e 10 % Mo₂C/C_{ativado}, foi escolhida como 650 °C/2 horas, utilizando a mistura carburante 20 % CH₄/H₂. A temperatura de carburação obtida encontra-se em concordância com os valores utilizados anteriormente pelo grupo (SOUSA, 2009; ROCHA, 2010; MAI, 2012; GOMES, 2013; SOUSA, 2013; SCALDAFERRI, 2014).

Os picos da água formados na amostra podem ser associados às reduções que ocorrem em um primeiro momento MoO₃ → MoO₂ e, e em seguida, devido à redução MoO₂ → MoO_x, com x < 2. O MoO₂ não é reduzido a Mo⁰ pois a presença do metano provoca a carburação do óxido MoO_x, impedindo que o molibdênio seja reduzido até sua fase metálica. Assim, analisando o perfil de redução da amostra

1,39 % HMA/C_{ativado}, nota-se que o ombro presente em 446 °C é devido à redução $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ e que é menos intenso do que os picos presentes nos perfis dos precursores com maiores teores de HMA, uma vez que nesse caso a quantidade de HMA impregnada foi pequena.

Entretanto, ao analisar o pico de formação de H_2O localizado em 626 °C (Figura 4.2 – A) nota-se que a sua área é superior ao ombro localizado em 446 °C. Ora, se o carvão ativado puro for aquecido, ocorre a liberação de CO_2 devido aos grupamentos superficiais, conforme pode ser observado adiante na Seção 4.4.4. Além disso, o hidrogênio é parte integrante deste sistema, pois faz parte da mistura carburante, então é possível inferir que a reação reversa de deslocamento gás-água (WGS) possa estar ocorrendo (Equação 1.3), explicando o porquê de no perfil de formação de H_2O da amostra 1,39 % HMA/C_{ativado} o segundo pico de formação de H_2O ser mais intenso do que o primeiro.



Observa-se ainda que os perfis apresentam áreas diferentes dos picos, uma vez que a quantidade de MoO_3 aumenta e, portanto, a área do primeiro pico será tão maior quanto maior o teor de HMA. Entretanto, a formação de H_2O do segundo pico está relacionada não só à redução $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_x$ mas também à contribuição da reação reversa de deslocamento gás-água. Como as quantidades de CO_2 liberadas ao aquecer o suporte são constantes, então se pode concluir que o aumento da intensidade do segundo pico de formação de H_2O está relacionado ao aumento do teor de molibdênio.

Todas as amostras apresentaram um pico de formação de CO com máximo na faixa de temperatura 668 - 687 °C e que ocorre simultaneamente ao segundo pico de formação de H_2O . Além disso, nota-se que em temperaturas superiores a 850 °C a intensidade do sinal do CO aumenta, o que é atribuído à formação do eteno ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$), devido à reação de acoplamento do metano que ocorre no Mo_2C formado, conforme proposto por GOMES *et.al.* (2004).

4.3 SÍNTESE DO CARBETO PROMOVIDO

Após a adição de 10 % (m/m) K_2CO_3 ao catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico (10 % $Mo_2C/C_{ativado}$, conforme será apresentado na Seção 4.5), a amostra resultante ($K-Mo_2C/C_{ativado}$) foi estudada por TPC a fim de se verificar qual deveria ser a temperatura de recarburização a ser empregada anteriormente à avaliação catalítica. Vale ressaltar que a incorporação do potássio foi feita ao catalisador $Mo_2C/C_{ativado}$ na forma passivada e, por isso, houve a necessidade de se submeter essa amostra a TPC.

Na Figura 4.3 encontram-se os perfis de formação de H_2O e CO obtidos durante o TPC até 1000 °C da amostra $K-Mo_2C/C_{ativado}$.

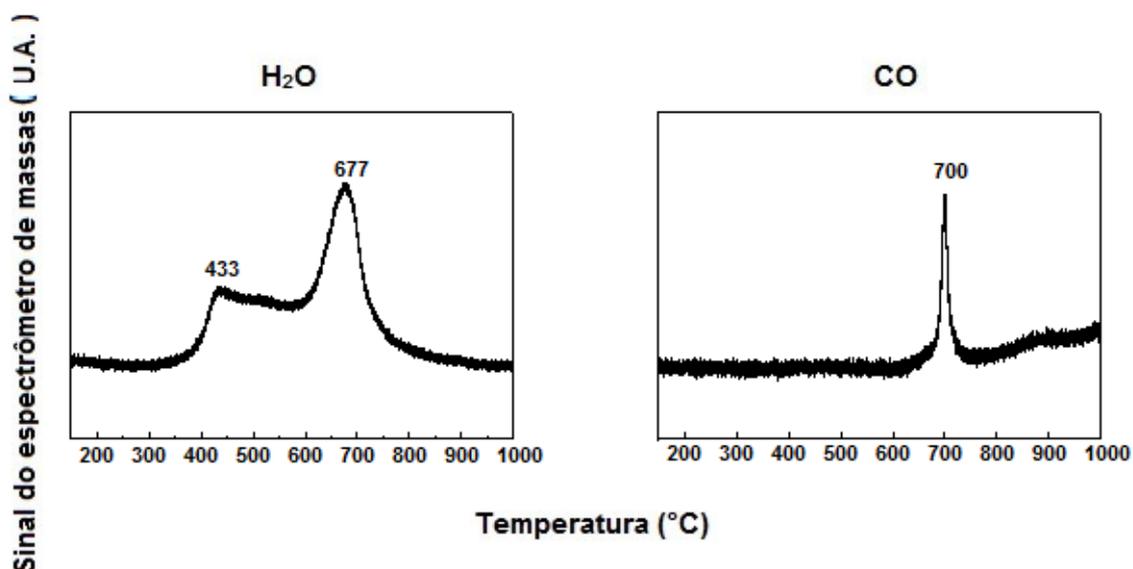


Figura 4.3 - Perfis de formação de H_2O e CO obtidos no TPC do precursor do catalisador $K-Mo_2C/C_{ativado}$.

A análise dos perfis da H_2O e do CO apresentados na Figura 4.3 sugere que o primeiro pico de formação de água localizado em 433 °C está associado à redução $MoO_x \rightarrow MoO_2$ e que o segundo, localizado em 677 °C, está relacionado à redução/carburização simultâneas do MoO_2 a $\beta-Mo_2C$. A temperatura de carburização do catalisador $K-Mo_2C/C_{ativado}$ apresentou um aumento em relação ao catalisador não promovido e, em função dos resultados da Figura 4.3, as condições de recarburização do catalisador $K-Mo_2C/C_{ativado}$ foram fixadas em 700 °C / 2 horas.

A comparação dos perfis de formação de água obtidos durante o TPC das amostras 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$ (Figura 4.2 – C) e $K-Mo_2C/C_{ativado}$ (Figura 4.3) revela

diferenças significativas com relação à intensidade dos picos. Com efeito, o primeiro pico de formação de água na Figura 4.2 – C é mais intenso do que o segundo, enquanto que no perfil da Figura 4.3 é o inverso, isto é, o segundo pico é o de maior intensidade.

O fato do segundo pico de formação de água na Figura 4.3 ser mais intenso do que o primeiro indica que na amostra K-Mo₂C/C_{ativado} passivada há a presença de MoO₂. Esta afirmação poderia a princípio causar estranheza, já que a etapa de passivação de Mo₂C causa a formação de uma fina camada de óxidos subestequiométricos de molibdênio (MoO_x), cuja função é a de proteger o carbeto quando da sua exposição à atmosfera, conforme observado na Figura 4.4.

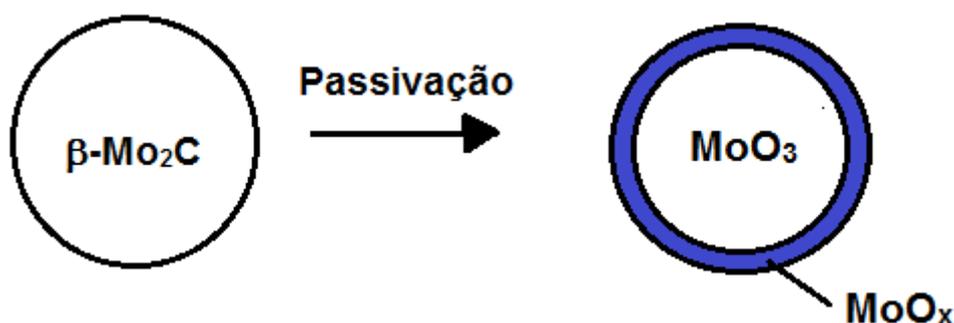


Figura 4.4 – Representação esquemática da passivação do catalisador.

Neste trabalho, uma solução de K₂CO₃ foi impregnada à amostra passivada 10 % Mo₂C/C_{ativado} de modo a se obter o catalisador promovido. Após a etapa de impregnação, a amostra foi seca a 90 °C e, em seguida, calcinada a 500 °C em atmosfera inerte. A decomposição do K₂CO₃ ocorre segundo a Equação 4.1.



A 500 °C, o CO₂ pode reagir com o Mo₂C e se decompor segundo:



O oxigênio formado seria então o responsável pela oxidação do Mo_2C e MoO_x a MoO_2 , explicando assim o fato do segundo pico de formação de água na Figura 4.3 ser mais intenso do que o primeiro.

SCALDAFERRI (2014) ao impregnar o catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com solução de KNO_3 , verificou o mesmo comportamento do sinal da água para a amostra promovida K-20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, constatando a presença de MoO_2 na amostra passivada. Além disso, observou-se picos relativos ao MoO_2 por DRX e associou esse resultado à liberação de O_2 que ocorreu durante a fase de calcinação do sal (decomposição do KNO_3 em atmosfera inerte) e que acabou oxidando o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARBETOS

4.4.1 FISISSORÇÃO DE N_2

Os valores de área específica dos catalisadores sintetizados por carburação a temperatura programada são reportados na Tabela 4.2, onde se observa que todos apresentam valores de área inferiores aos dos respectivos precursores. Esta diminuição dos valores de área específica indica que durante a etapa de carburação provavelmente ocorreu um bloqueio e/ou entupimento adicional dos poros do suporte.

Tabela 4.2 – Valores de área específica dos catalisadores.

Amostra	1% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	5% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	K - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$
Área específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	363	324	307	337

Apesar do valor de área do catalisador promovido com potássio ($337 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ser ligeiramente superior à do catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ($307 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), os valores podem ser considerados iguais se for assumido um erro experimental de 10 %.

O valor de área específica obtido para o $\text{K}_2\text{O}/\text{C}_{\text{ativado}}$ foi de $268 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ que é inferior ao do suporte ($759 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e isso se deve ao fato de que ao impregnar a

solução de K_2CO_3 no carvão ativado ocorreu o bloqueio e/ou entupimento dos poros do suporte.

Analisando o valor da área específica do $K_2O/C_{ativado}$ nota-se que seu valor é inferior ao catalisador promovido, o que sugere que as partículas de K_2O estejam se depositando não só no suporte, mas também sobre o $Mo_2C/C_{ativado}$, e isso se deve ao fato de haver atração entre as partículas do óxido (sítios básicos) sobre as partículas do Mo_2C (sítios ácidos). Na Seção 4.4.3 será abordada de maneira mais aprofundada a natureza destas partículas.

4.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Na Figura 4.5 são apresentados os difratogramas dos catalisadores 1, 5 e 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$, sendo que todos possuem características de material amorfo, ou seja, presença de picos largos e pouco intensos.

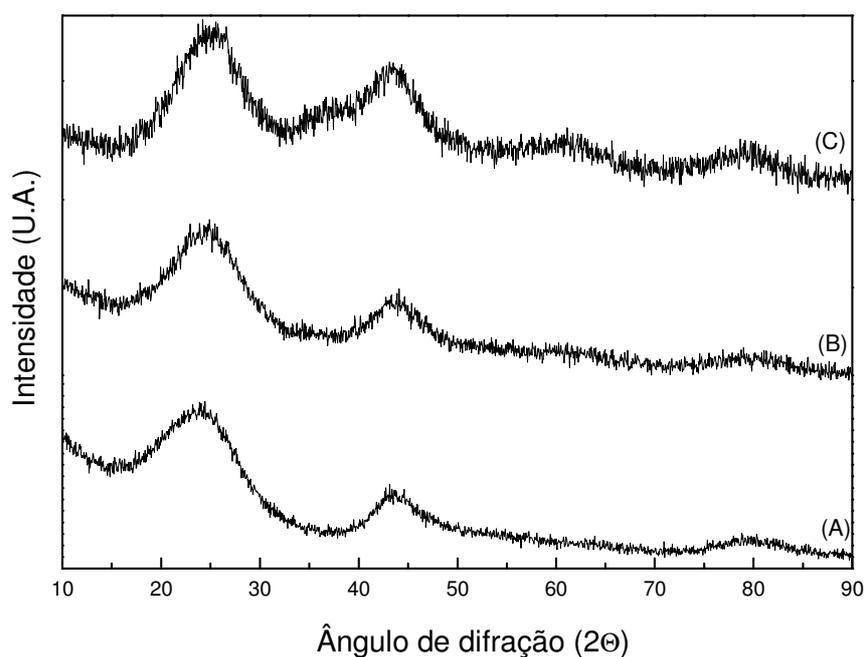


Figura 4.5 - Difratograma dos catalisadores 1 % $Mo_2C/C_{ativado}$ (A), 5 % $Mo_2C/C_{ativado}$ (B) e 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$ (C).

Observa-se que há dois picos pouco intensos que são comuns a todas as amostras, localizados em $2\theta = 24,5^\circ$ e 44° os quais são referentes ao suporte

(Figura 4.2 – A). Embora não se tenha observado picos característicos do β - Mo_2C nos catalisadores 1 e 5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$, é possível afirmar que a formação do carbeto ocorreu uma vez que se observou a formação de CO durante o TPC (Seção 4.2).

Apenas no catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ é possível observar um ombro em $2\Theta=36,5^\circ$ e dois picos com baixa intensidade em 61° e 79° , os quais podem ser atribuídos ao Mo_2C . No entanto, não é possível afirmar qual a estrutura do carbeto formado, pois não há picos perfeitamente definidos que permitiriam uma atribuição inequívoca.

Com o intuito de se determinar qual a fase do Mo_2C formada, foi realizada a análise por microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) do catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (Figura 4.6). Com o auxílio do programa Digital Micrograph, versão 2.5., foi possível calcular a distância entre os planos cristalográficos das nanopartículas formadas, sendo que o valor encontrado foi de 2,27 Å, que corresponde ao plano (101) do β - Mo_2C (JCPDS 35 – 0787).

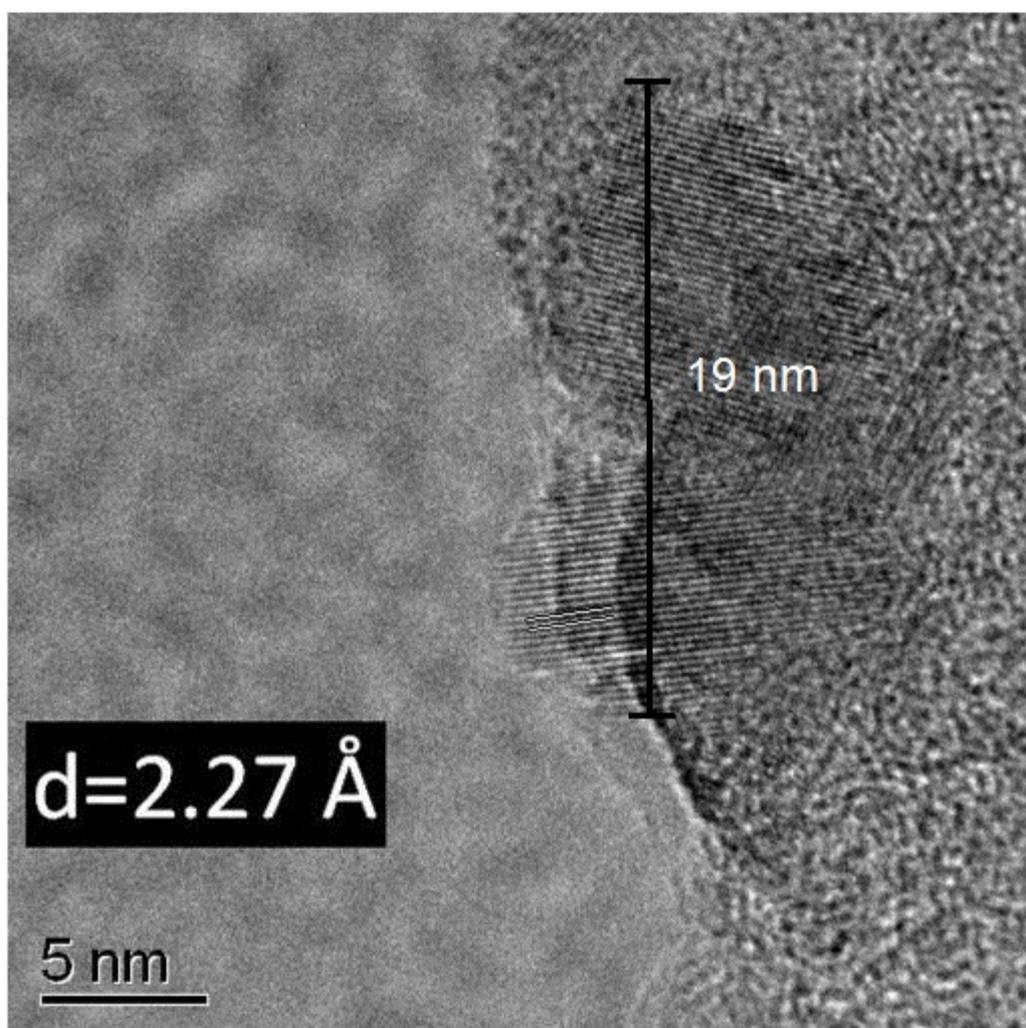


Figura 4.6 – Micrografia de HRTEM do catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$.

A Figura 4.7 apresenta o difratograma do catalisador promovido $K-Mo_2C/C_{ativado}$ após ser recarburado a $700\text{ }^{\circ}C$ e passivado.

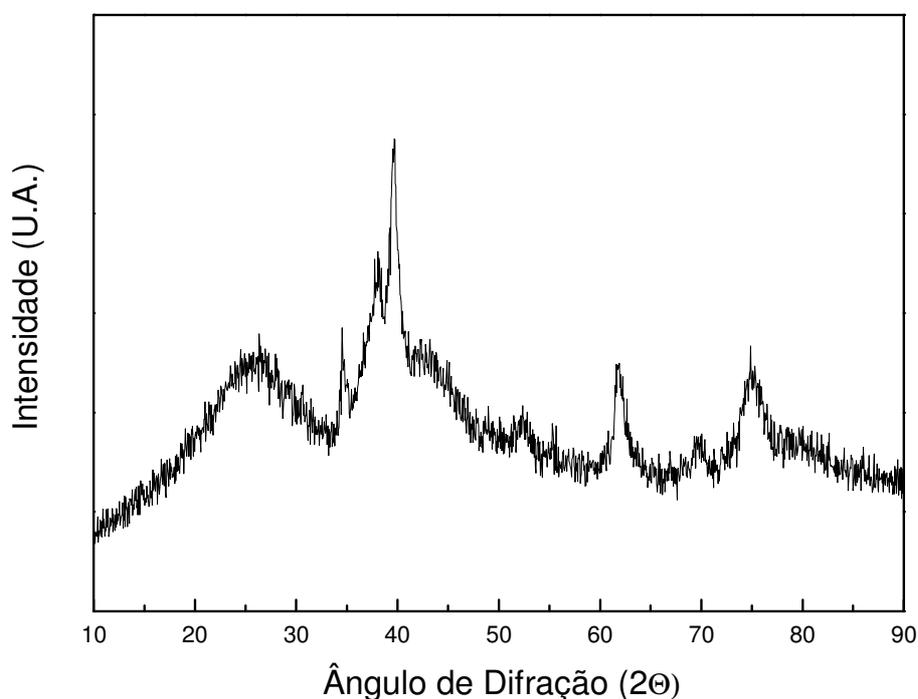


Figura 4.7 - Difratograma do catalisador promovido $K-Mo_2C/C_{ativado}$ após recarburagem até $700\text{ }^{\circ}C$ e posterior passivação.

A figura anterior mostra que a recarburagem do $K-Mo_2C/C_{ativado}$ conduziu à formação de uma estrutura com picos característicos de $\beta-Mo_2C$ (JCPDS 35-0787) com o pico de maior intensidade relativa ($I=100\%$) localizado em $2\theta = 39,4^{\circ}$.

A presença do $\beta-Mo_2C$ é muito mais evidente no difratograma da Figura 4.7 do que na Figura 4.5 – C, e tal fato pode ser atribuído à maior temperatura de carburação que o catalisador promovido foi submetido ($700\text{ }^{\circ}C$), o que pode ter causado a sinterização das partículas de $\beta-Mo_2C$.

A fim de se avaliar se a incorporação de potássio ao carvão ativado conduziria à formação de espécies cristalinas, a amostra $K_2O/C_{ativado}$ foi analisada por DRX tendo-se obtido o perfil apresentado na Figura 4.8.

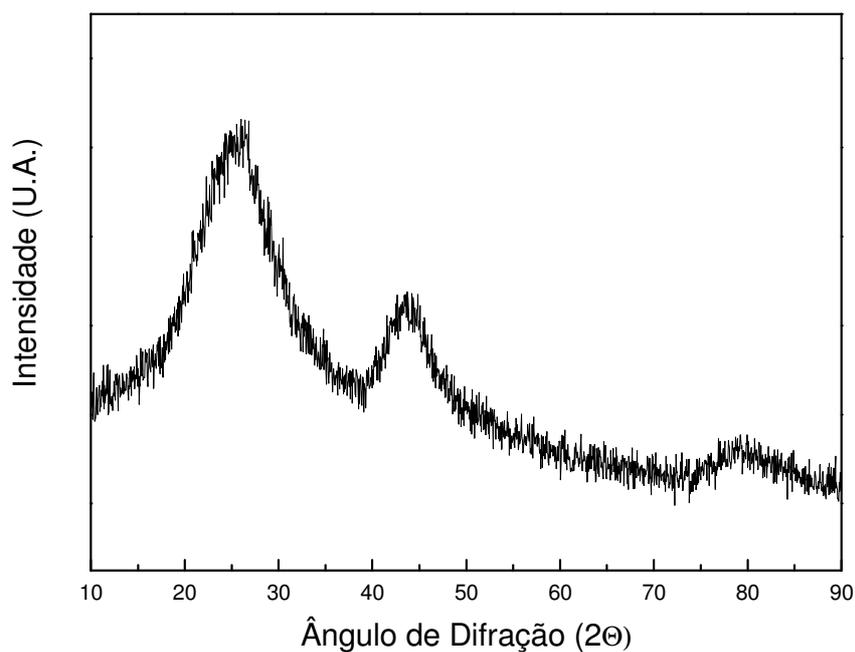


Figura 4.8 - Difratoograma da amostra $K_2O/C_{ativado}$.

O difratograma da amostra $K_2O/C_{ativado}$ foi similar ao do suporte (Figura 4.2 – A), não tendo sido observados picos correspondentes ao K_2O . Este resultado sugere que o K_2O encontra-se altamente disperso no suporte ou na forma de partículas amorfas.

4.4.3 QUIMISSORÇÃO DE CO

As medidas de quimissorção de CO foram realizadas *in situ* imediatamente após a etapa de síntese e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.3. Em se tratando de carbetos, assume-se que a quimissorção é do tipo linear (NAGAI *et. al.* 2000), de modo que cada molécula de CO está quimissorvida a um sítio ativo.

Tabela 4.3 - Quantificação dos sítios ativos dos carbetos (μmol de CO/g de catalisador)

Amostra	Carvão ativado	1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	K- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	$\text{K}_2\text{O}/\text{C}_{\text{ativado}}$
Sítios ativos (μmol de CO/g da amostra)	4	18	35	62	16	0

Observa-se que os resultados obtidos seguem a tendência esperada, pois quanto maior o teor da fase ativa no catalisador, maior é o número dos sítios ativos. O baixo valor de CO quimissorvido no carvão ativado pode estar relacionado com os grupamentos funcionais ou com defeitos cristalinos presentes em sua estrutura.

Após as etapas de impregnação de K_2CO_3 , secagem e calcinação em atmosfera inerte, as partículas de K_2O formadas podem ter se depositado na superfície do catalisador segundo uma das seguintes maneiras:

- (i) sem interação com as partículas de Mo_2C ;
- (ii) na proximidade das partículas de Mo_2C ;
- (iii) na superfície das partículas de Mo_2C ;
- (iv) combinação das hipóteses anteriores.

Uma representação das hipóteses (i) a (iv) é apresentada na Figura 4.9.

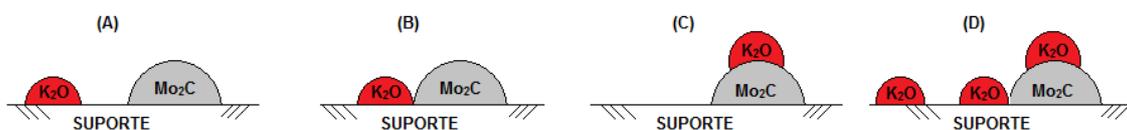


Figura 4.9 - Representação esquemática da localização das partículas de K_2O sobre a superfície dos catalisadores passivados e recarburados: longe das partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (A), próximo das partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (B), sobre as partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (C) e combinação das hipóteses anteriores (D).

No caso do catalisador promovido por K_2O , observou-se uma redução de 74 % na quantidade de CO quimissorvido quando comparado ao catalisador não promovido

10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$, o que pode estar associado ao fato das partículas de óxido de potássio estarem se sobrepondo às partículas de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, como proposto nas Figuras 4.9 – C e 4.9 - D e, desta maneira, a quantidade de moléculas de CO quimissorvidas diminui. As outras duas possíveis propostas para a deposição das partículas de K_2O e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ sobre o suporte (Figuras 4.9 – A e 4.9 - B) não conduziram à redução significativa de moléculas de CO quimissorvidas, ou seja, a redução seria inferior a 10 %.

Sabendo que o K_2O é um óxido do tipo básico e, portanto, possui afinidade por estruturas como o Mo_2C , que possui sítios ácidos de Brønsted e de Lewis (SCHWARTZ *et.al.* 2000), então a ligação que ocorre entre estas espécies é forte o suficiente para que as partículas do óxido interajam com as partículas do carvão (Figura 4.9 – C). A quantidade de potássio impregnada no catalisador é alta (10 % (m/m)) o suficiente para recobrir totalmente as partículas de Mo_2C . Desta forma, a hipótese mais viável é a de que algumas partículas de K_2O tenham se distribuído de tal forma que parte tenha se depositado sobre as partículas de Mo_2C (o que explica a diminuição do valor de quimissorção) e outra parte tenha se depositado sobre o suporte na forma proposta na hipótese (iv), representada na Figura 4.9-D. Estes resultados confirmam a hipótese levantada na Seção 4.4.1, em que o valor de área específica do $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ foi superior ao $\text{K}_2\text{O}/\text{C}_{\text{ativado}}$, o que indica que as partículas de K_2O estariam se depositando sobre o Mo_2C .

4.4.4 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO (TPD DE CO)

Uma característica da superfície do carvão ativado é a presença na sua superfície de diversos grupamentos funcionais diversos que possuem oxigênio e/ou nitrogênio em sua estrutura. A natureza desses grupos depende da origem do carvão e dos tratamentos a que foi submetido durante a etapa de ativação. A sua identificação pode ser efetuada por decomposição em atmosfera inerte, conforme reportado por FIGUEIREDO e PEREIRA (2010). Na Figura 4.10 é possível observar os principais grupamentos passíveis de estarem presentes na superfície de carvões ativados.

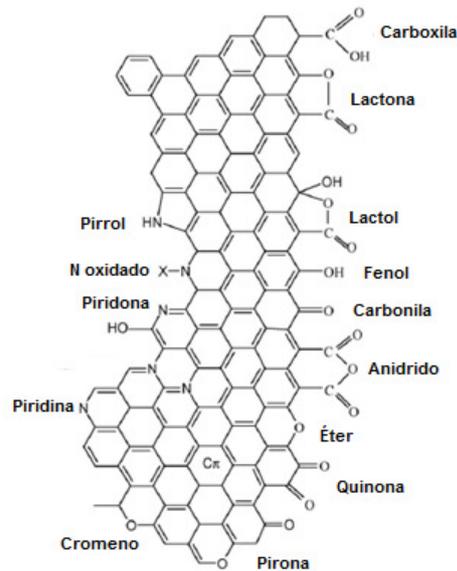


Figura 4.10 - Grupamentos superficiais do carbono, que contém oxigênio e nitrogênio (Adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

Na Figura 4.11 são apresentadas as faixas de temperatura correspondentes à liberação de CO e CO₂ que ocorre durante a decomposição térmica em atmosfera inerte dos diferentes grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carvão ativado. Nota-se que a decomposição dos grupos funcionais com a liberação de CO torna-se significativa entre 400 e 1000 °C, enquanto que a liberação de CO₂ já é significativa a 200 °C (decomposição dos grupamentos carboxila).

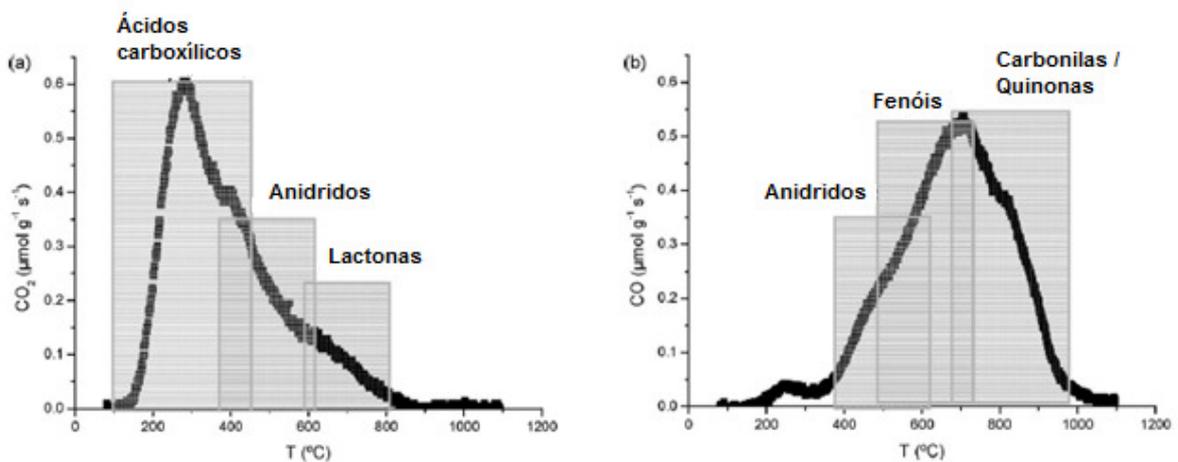


Figura 4.11-Faixas de temperatura correspondentes à liberação de CO₂ (a) e CO (b) a partir da decomposição térmica dos vários tipos de grupos funcionais oxigenados (Adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

Na Figura 4.12 são apresentados os perfis de formação de CO e CO₂ referentes à análise por TPD de CO dos quatro catalisadores estudados e do suporte. Neste caso, os perfis são apresentados até 400 °C, uma vez que, em temperaturas superiores a esta, os grupamentos superficiais presentes no carvão ativado (anidridos, fenóis, carbonilas e quinonas (Figura 4.11 – b)), sofrem decomposição térmica, contribuindo de forma significativa com o aumento da intensidade do sinal do CO. Sendo assim, limitou-se a análise dos perfis a 400 °C para que o sinal observado no experimento fosse decorrente unicamente da dessorção do CO previamente adsorvido.

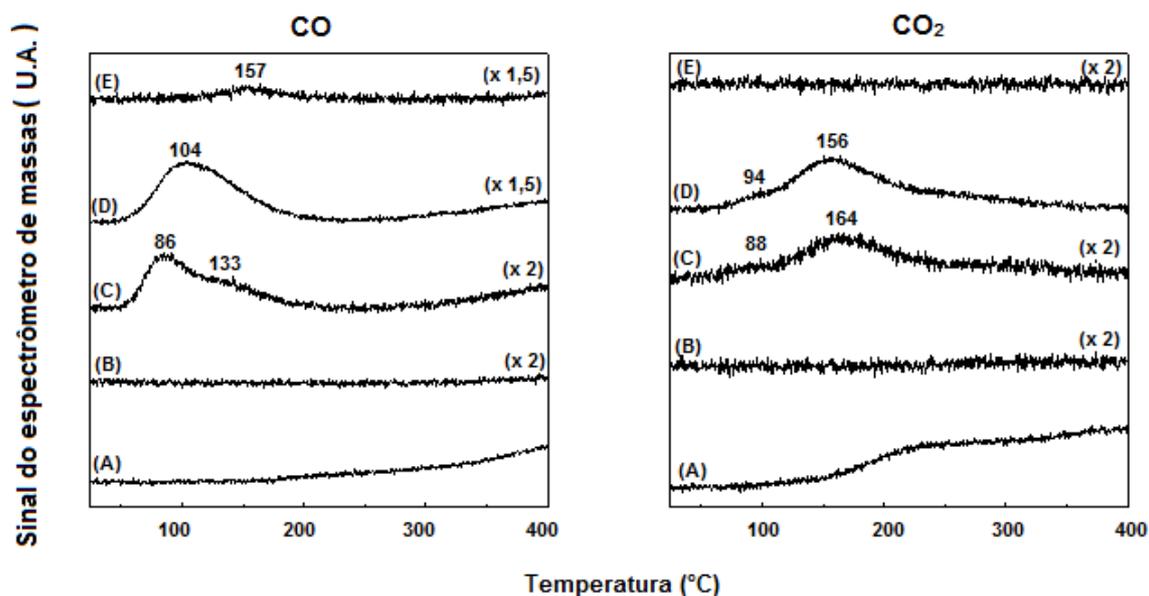


Figura 4.0.12 - Perfis de dessorção de CO e formação de CO₂ durante o TPD de CO do suporte (A) e dos catalisadores 1% Mo₂C/C_{ativado} (B), 5% Mo₂C/C_{ativado} (C), 10% Mo₂C/C_{ativado} (D) e K-Mo₂C/C_{ativado} (E).

Com relação ao sinal do CO observado para o suporte (Figura 4.12 – A), nota-se que na faixa de temperatura entre 25 °C e 200 °C, o mesmo caracteriza-se como uma reta, o que está de acordo com o valor quase nulo de quimissorção de CO obtido. Em temperaturas superiores a 200 °C ocorre um ligeiro aumento da intensidade relativa do CO, o que pode estar relacionado ao início da decomposição de grupamentos funcionais existentes na superfície do suporte, conforme observado na Figura 4.11 - b.

No caso do catalisador 1% Mo₂C/C_{ativado} não foram observados picos referentes à dessorção do CO na faixa de temperatura estudada, o que indicaria a

ausência de quimissorção do mesmo no catalisador. No entanto, as análises de quimissorção de CO (Item 4.4.3) indicaram que a quantidade de CO quimissorvida por este catalisador é superior à quimissorvida pelo suporte (Tabela 4.3) e, deste modo, picos de dessorção deveriam ser observados. A não observação de nenhum pico de dessorção de CO pode estar relacionada à sensibilidade do espectrômetro de massas.

No perfil de dessorção de CO do catalisador 5 % Mo₂C/C_{ativado} observa-se a existência de duas regiões de dessorção, uma caracterizada pelo máximo localizado a 86 °C e, a outra, pelo ombro a 133 °C. Por outro lado, o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}, exibiu a presença de apenas um pico de dessorção (em 104 °C). O K-Mo₂C/C_{ativado} apresentou um pico de dessorção em 157 °C, o que leva a crer que a adição do promotor (K₂O) e a sua interação com o Mo₂C resultou na alteração das propriedades eletrônicas do Mo₂C e conduziu à formação de sítios de maior força, já que houve um deslocamento do máximo da temperatura de dessorção de CO de 104 °C para 157 °C.

Com relação à dessorção de CO₂ ao longo do TPD de CO, os perfis apresentados na Figura 4.12 indicam que não houve liberação de CO₂ na faixa de temperaturas investigada no caso das amostras 1 % Mo₂C/C_{ativado} e K-Mo₂C/C_{ativado}. O sinal da molécula de CO₂ apresentou pico de dessorção com máximo em 164 °C acompanhado de um ombro a 88 °C para o catalisador 5 % Mo₂C/C_{ativado}, enquanto para o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}, o máximo de dessorção foi observado a 156 °C e o ombro a 94 °C. A formação do CO₂ pode provavelmente ocorrer devido à reação de Boudouart:



isto é, as moléculas de CO dessorvidas podem estar reagindo entre si formando CO₂, numa reação promovida pelo Mo₂C.

Com relação ao carvão ativado, nota-se que o sinal relativo à molécula de CO₂ aumenta continuamente a partir de 150 °C, o que pode ser relacionado à decomposição térmica dos grupamentos funcionais superficiais.

Não se verificou modificação no sinal do CO₂ para o K-Mo₂C/C_{ativado}, uma vez que a reação de Boudouart estaria ocorrendo em uma menor extensão devido à baixa quantidade de moléculas de CO na superfície do catalisador que estariam sendo dessorvidas. Desta maneira, ao se impregnar o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado} com solução de K₂CO₃ provavelmente houve recobrimento dos microporos e/ou bloqueio

dos mesmos com o K_2O , conforme visto pelos resultados de análise textural (Seção 4.4.3). Assim, pode-se dizer que a superfície do catalisador se tornou menos propensa para que a reação de Boudouart ocorresse, gerando menos CO_2 .

4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.5.1 TESTES CATALÍTICOS PARA OS CATALISADORES 1 % $MO_2C/C_{ATIVADO}$, 5 % $MO_2C/C_{ATIVADO}$ E 10 % $MO_2C/C_{ATIVADO}$

O objetivo da dissertação nesta etapa consistiu em avaliar o efeito do teor de $\beta-Mo_2C$ sobre o desempenho catalítico dos materiais estudados. O catalisador com o melhor desempenho foi selecionado para a posterior adição do promotor K_2O . O critério para a comparação da performance dos catalisadores foi a temperatura na qual a conversão de 50 % era alcançada ($T_{50\%}$), tendo sido considerado o catalisador mais eficiente aquele para o qual essa conversão foi obtida em uma menor temperatura.

A Figura 4.13 apresenta os resultados de conversão de ácido fórmico em função da temperatura para o suporte empregado. Conforme se pode observar, somente em temperaturas de reação superiores a 275 °C foi observada a conversão do ácido, tendo sido alcançada uma conversão de 30 % para a temperatura de 300 °C. Este resultado indica que o carvão ativado apresenta uma baixa atividade, sendo que a conversão do ácido observada é decorrente ou de efeitos térmicos (decomposição), ou da ação dos grupamentos superficiais oxigenados presentes na sua superfície.

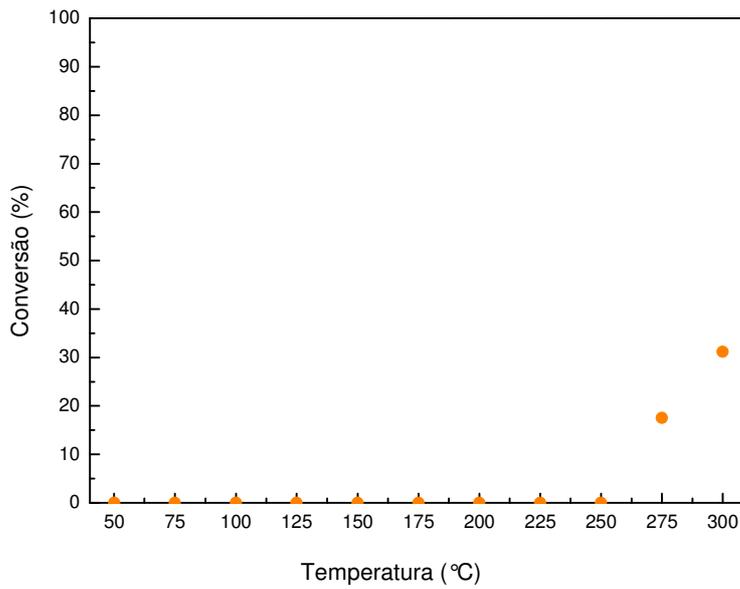


Figura 4.13 - Conversão de ácido fórmico obtida a diferentes temperaturas para o suporte (carvão ativado) (●).

Na Figura 4.14 é apresentada a distribuição molar em base seca dos produtos de reação observados para as temperaturas de reação de 275 °C e 300 °C, quando se empregou o carvão ativado como catalisador.

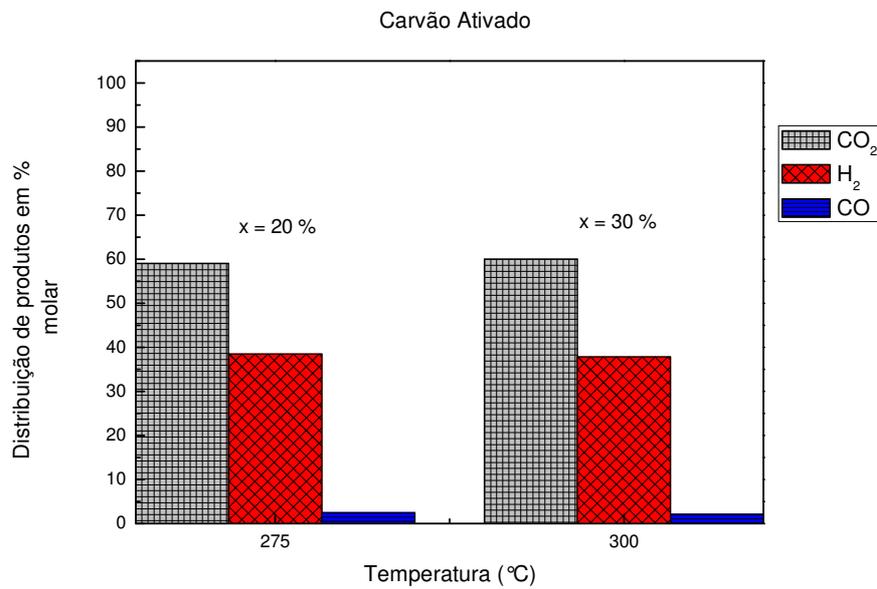


Figura 4.14-Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o suporte (carvão ativado).

A presença de H₂, CO₂ e CO como produtos de reação indica que as reações de decomposição:



ocorrem de forma simultânea, a primeira em maior extensão do que a segunda, já que a porcentagem molar de CO₂ é muito maior do que a de CO.

Se a reação de decomposição do ácido fórmico em CO₂ e H₂ é a predominante, então as porcentagens molares desses compostos deveriam ser próximas, já que os mesmos são formados numa proporção de 1:1. Entretanto, o que se observa na Figura 4.14 é que a porcentagem molar de CO₂ é superior à do hidrogênio, sugerindo que nas temperaturas de 275 °C e 300 °C os grupamentos superficiais existentes na superfície do carvão ativado (anidridos, fenóis, carbonilas e/ou quinonas – Figura 4.11 – b) promovam a reação de desproporcionamento de CO (Reação de Boudouard):



A ocorrência simultânea das reações de decomposição do ácido fórmico (Equações 1.1 e 1.2) e de desproporcionamento do CO, explicam a maior proporção de CO₂ nos produtos de reação.

Na Figura 4.15 são apresentados os resultados obtidos na conversão do ácido fórmico em função da temperatura quando se empregaram os catalisadores 1, 5 e 10 % Mo₂C/C_{ativado}.

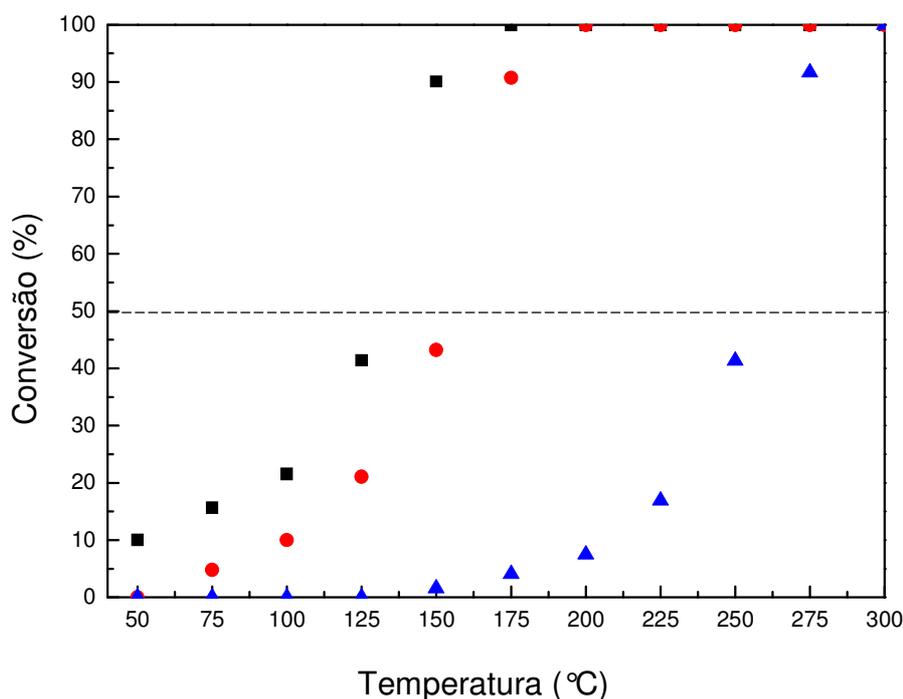


Figura 4.15 - Conversão de ácido fórmico em função da temperatura de reação para os catalisadores 10 % Mo₂C/C_{ativado} (■), 5 % Mo₂C/C_{ativado} (●) e 1 % Mo₂C/C_{ativado} (▲).

A comparação dos resultados da Figura 4.15 com os obtidos para o carvão ativado (Figura 4.13) revela claramente que o Mo₂C apresenta atividade na reação em estudo. É possível observar que as três curvas obtidas apresentam a mesma tendência e que o catalisador de melhor desempenho foi o 10 % Mo₂C/C_{ativado}, o que está de acordo com os resultados de quimissorção de CO (Seção 4.4.3). Com efeito, esse catalisador apresentou o valor mais alto de quimissorção, o que significa um maior número de sítios ativos disponíveis para a reação. Assim, o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}, que quimissorveu 62 μmols de CO por grama, foi aquele no qual foram obtidas as conversões mais elevadas, sendo seguido do catalisador 5 % Mo₂C/C_{ativado}, que quimissorveu 35 μmols de CO/g de catalisador e levou a conversões intermediárias e, por fim, o catalisador com menor teor (1 % Mo₂C/C_{ativado}), que quimissorveu 18 μmols de CO /g de catalisador, para o qual foram observadas as menores conversões para uma mesma temperatura.

Com base no critério de seleção que foi determinado previamente, *i.e.*, temperatura para a qual se alcançou a conversão de 50 %, observa-se da Figura 4.15 que a mesma foi alcançada a 130 °C para o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}, 153 °C

para o 5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ e 255 °C para o catalisador 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$, respectivamente. Por este motivo, o catalisador selecionado para a incorporação do promotor K_2O foi o 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$.

O teor de promotor (K_2O) adicionado foi de 10 % (m/m) e a metodologia utilizada para a sua incorporação foi descrita na Seção 3.2.3. A justificativa de se utilizar este teor de promotor baseia-se no trabalho de BULUSHEV *et al.* (2012) no qual os autores avaliaram o efeito da adição de vários teores de K_2O a catalisadores de Pd sobre a atividade catalítica na decomposição do ácido fórmico, tendo verificado que o teor que conduziu à maior atividade foi 10 % em massa. A Figura 4.16 apresenta os resultados de conversão obtidos na reação de decomposição do ácido fórmico para os catalisadores não promovidos (1, 5 e 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$) e para o catalisador promovido K- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$.

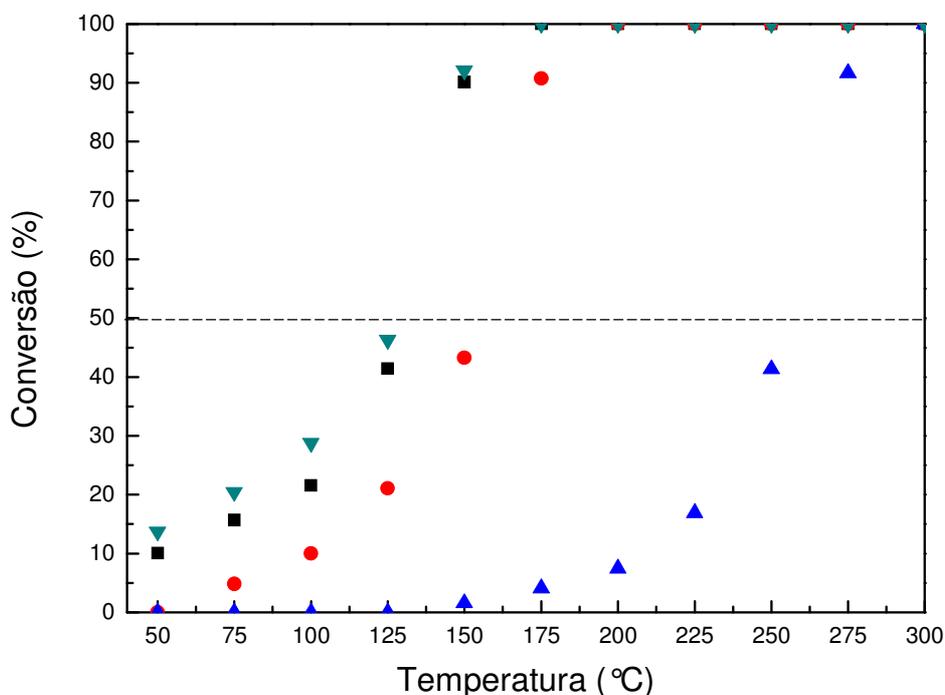


Figura 4.16 - Conversão de ácido fórmico em função da temperatura de reação para os catalisadores 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (■), 5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (●), 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (▲) e K- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (▼).

De acordo com os resultados da Figura 4.16, nota-se que não foram obtidas grandes modificações na conversão do ácido fórmico pela incorporação do promotor como o reportado por BULUSHEV *et al.* (2012) para o sistema K-Pd/C que

observaram que a adição de K_2O a um catalisador 1 % Pd/C conduziu a uma diminuição de $T_{50\%}$ de 113 °C para 68 °C. Por exemplo, a 125 °C a conversão do catalisador 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$ foi de 40 %, enquanto que a do $K-Mo_2C/C_{ativado}$ foi de 45 %, variação que está dentro do erro experimental. Entretanto, em temperaturas maiores ou iguais a 150 °C, as conversões obtidas para ambos os catalisadores são praticamente idênticas.

De acordo com os resultados de quimissorção de CO reportados na Seção 4.4.3, a adição do K_2O ao catalisador 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$ conduziu a uma redução do número de sítios ativos de 62 para 16 $\mu\text{mols de CO/g}$ de catalisador, mas isso não se refletiu numa diminuição da conversão, como era de se esperar. Este resultado sugere que o K_2O é ativo na reação de decomposição do ácido fórmico.

Com efeito, observa-se na Figura 4.17 que para o catalisador $K_2O/C_{ativado}$ a reação se inicia acima de 150 °C, alcançando conversão de 7 % a 175 °C e de 95 % a 300 °C. Esse último resultado é superior ao relatado por BULUSHEV *et.al.* (2012) para o catalisador 10 % K_2O/C_{Norit} já que os autores reportam uma conversão de 75 % a aproximadamente 300 °C. Talvez a diferença entre os resultados deste trabalho e os de BULUSHEV *et.al.* (2012) esteja relacionada à natureza/tipo do carvão utilizado em cada uma das pesquisas.

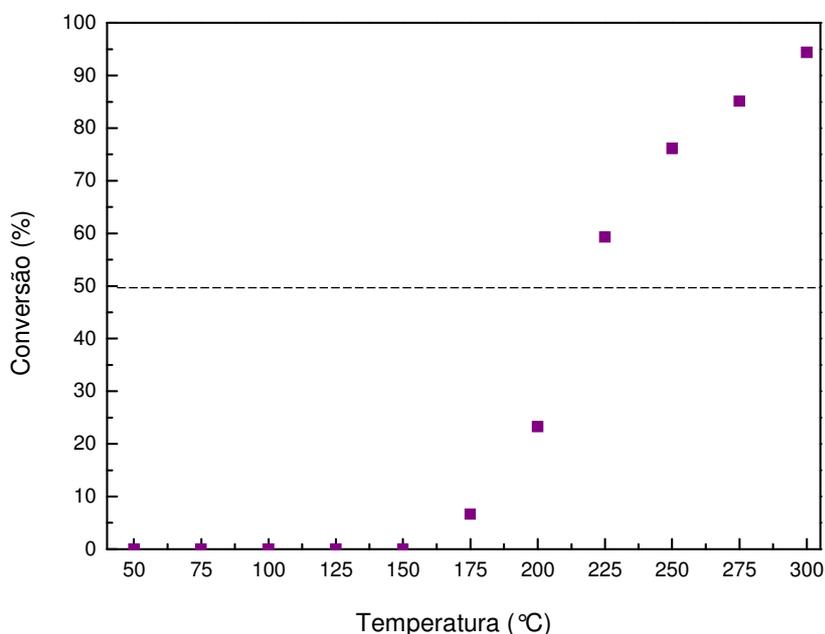


Figura 4.17-Conversão do ácido fórmico em função da temperatura de reação para o catalisador $K_2O/C_{ativado}$ (■).

Com base nos resultados de quimissorção de CO (Seção 4.4.3) concluiu-se que o K_2O inibe a quimissorção de CO pelo Mo_2C conduzindo a uma diminuição do número de sítios ativos. Dessa maneira, seria natural esperar que as atividades de $K-Mo_2C/C_{ativado}$ e $1\% Mo_2C/C_{ativado}$ fossem iguais, já que esses catalisadores apresentaram valores de quimissorção de CO próximos. No entanto, a atividade do $K-Mo_2C/C_{ativado}$ foi muito superior à do $1\% Mo_2C/C_{ativado}$ e próxima à do $10\% Mo_2C/C_{ativado}$. Esse resultado sugere que, na verdade, o Mo_2C é que está promovendo o K_2O , que se encontra depositado em cima das partículas de Mo_2C ou que se encontra na interface entre as partículas, conforme esquematizado na Figura 4.18. As partículas de K_2O isoladas são aquelas que apresentam atividade mostrada na Figura 4.17.

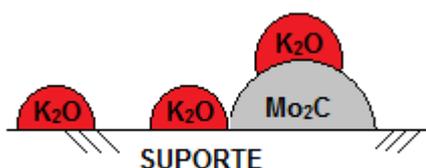


Figura 4.18 - Formas de interação possíveis entre as partículas de K_2O e do catalisador $Mo_2C/C_{ativado}$.

Em resumo: se por um lado o K_2O suprime a quimissorção de CO do Mo_2C diminuindo o número de sítios, por outro, a interação K_2O-Mo_2C altera as propriedades eletrônicas do K_2O fazendo com que fique mais ativo, a ponto de compensar a perda de sítios ativos do Mo_2C que ocorre por conta do recobrimento.

Nas Figuras 4.19, 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam-se os resultados de distribuição de produtos observados para os catalisadores $1\% Mo_2C/C_{ativado}$, $5\% Mo_2C/C_{ativado}$, $10\% Mo_2C/C_{ativado}$, $K-Mo_2C/C_{ativado}$ e $K_2O/C_{ativado}$.

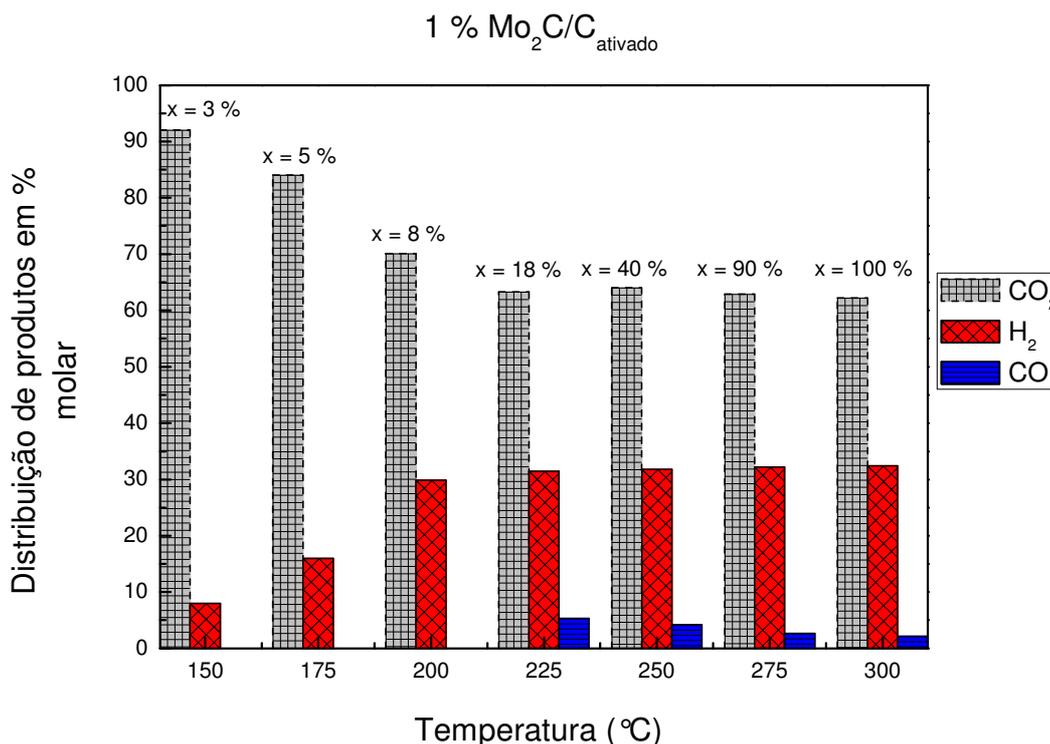


Figura 4.19 - Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o catalisador 1 % Mo₂C/C_{ativado}. Foi observada a formação de DME em 275 °C e 300 °C, mas a sua quantificação não foi possível. A formação de H₂O foi observada em todas as temperaturas avaliadas.

Para o catalisador 1 % Mo₂C/C_{ativado}, observa-se que em todas as temperaturas de reação avaliadas a produção de CO₂ superou a de H₂, sendo que a diferença é mais acentuada em temperaturas menores. À medida que a temperatura aumentou, diminuiu a quantidade de CO₂ gerada e aumentou a de H₂. A partir de 225 °C a formação de CO passou a ser observada e as quantidades de CO₂ e H₂ formadas passaram a ser aproximadamente constantes.

Conforme discutido, a decomposição do ácido fórmico ocorre segundo as Equações 4.4 (formando CO₂ e H₂) e 4.5 (formando CO e H₂O), com a primeira tendo uma maior extensão do que a segunda. A ocorrência simultânea da reação de desproporcionamento do CO explica o fato da razão CO₂/H₂ ser maior do que 1. Entretanto, somente essa hipótese não consegue explicar os valores da porcentagem molar de CO₂ e H₂ obtidos para o catalisador 1 % Mo₂C/C_{ativado} nas temperaturas de reação de 150 e 175 °C, já que nelas a razão CO₂/H₂ é de 9:1 e 8,5:1,5, respectivamente.

Os baixos teores de H_2 observados para as temperaturas de 150 e 175 °C podem ser explicados levando-se em conta o trabalho de OLIVEIRA JR. *et.al.* (2014). Nesse trabalho, os autores mostraram, através de resultados experimentais e cálculos teóricos empregando a teoria funcional de densidade (DFT), que o Mo_2C apresenta a capacidade de absorver o hidrogênio. Assim, com base nesse trabalho, pode-se supor que o H_2 formado nas temperaturas de reação de 150 e 175 °C em pequenos teores migrem para o interior do Mo_2C , fazendo com que a razão CO_2/H_2 seja muito superior a 1, conforme reportado na Figura 4.19.

Em temperaturas de reação superiores a 200 °C, a razão CO_2/H_2 mantém-se praticamente constante com valores superiores a 1, o que é explicado pela ocorrência da reação de desproporcionamento do CO formado segundo a Equação 4.4, conforme discutido quando da análise dos resultados da Figura 4.14. Esquematicamente:

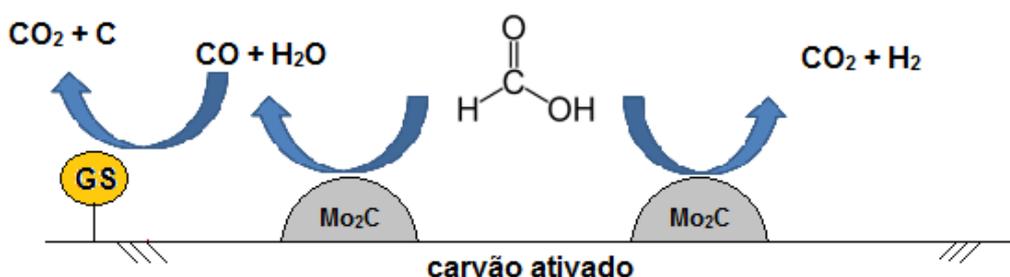


Figura 4.20 - Representação esquemática das reações envolvidas na superfície do carvão ativado (GS = grupamentos superficiais do suporte).

É ainda importante observar que a partir de 225 °C a presença de CO foi detectada e que o seu teor decresce a partir de 275 °C, temperatura a partir da qual foi observada a formação de DME em pequenas quantidades. Uma discussão mais detalhada sobre a formação do dimetil-éter será efetuada posteriormente.

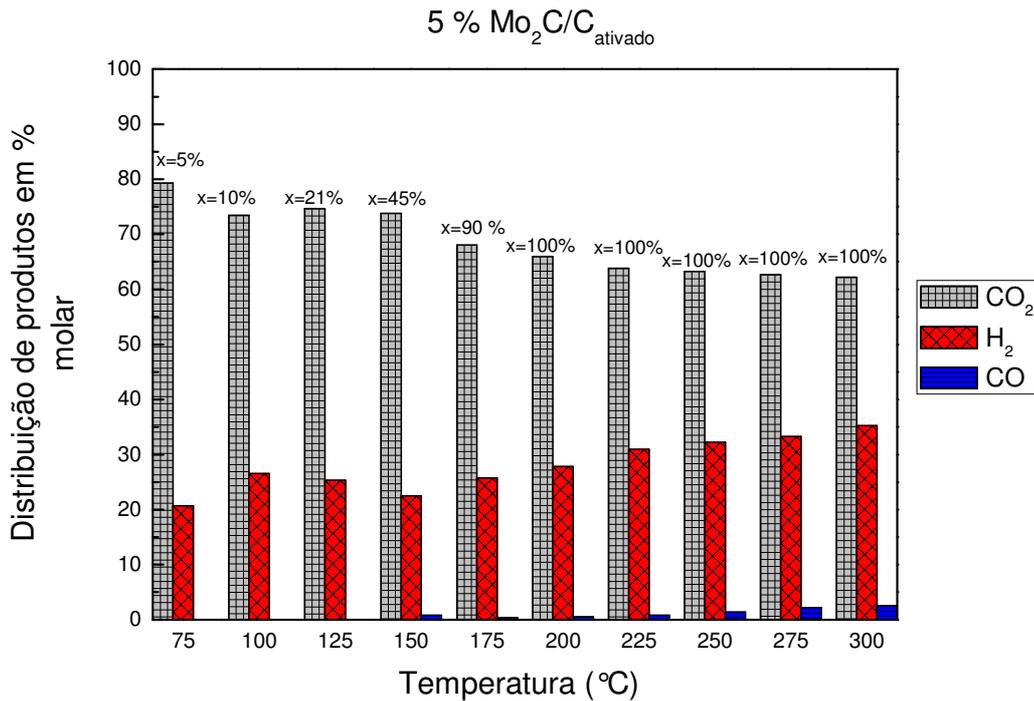


Figura 4.21-Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o catalisador 5 % Mo₂C/C_{ativado}. Foi observada a produção de DME entre 150 °C e 275 °C, mas a sua quantificação não foi possível.

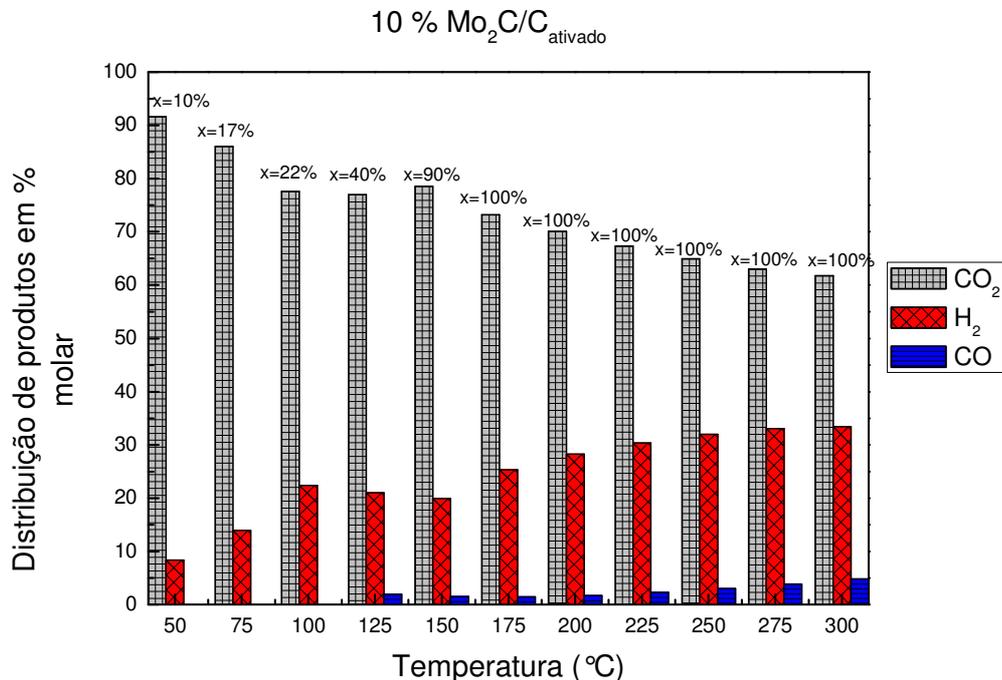


Figura 4.22-Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}. Foi observada a produção de DME entre 150 °C e 275 °C, mas a sua quantificação não foi possível.

A distribuição de produtos para os catalisadores 5 e 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ apresentou um comportamento semelhante ao observado para o 1 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$, ou seja, a produção de CO_2 diminuiu e a de H_2 aumentou à medida que a temperatura de reação foi aumentada. O CO começou a ser produzido em 150 e 125 °C, nos catalisadores 5 e 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$, respectivamente, sendo que a produção de CO foi máxima a 300 °C.

Já o catalisador $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ apresenta um perfil diferente dos catalisadores não promovidos (Figura 4.23).

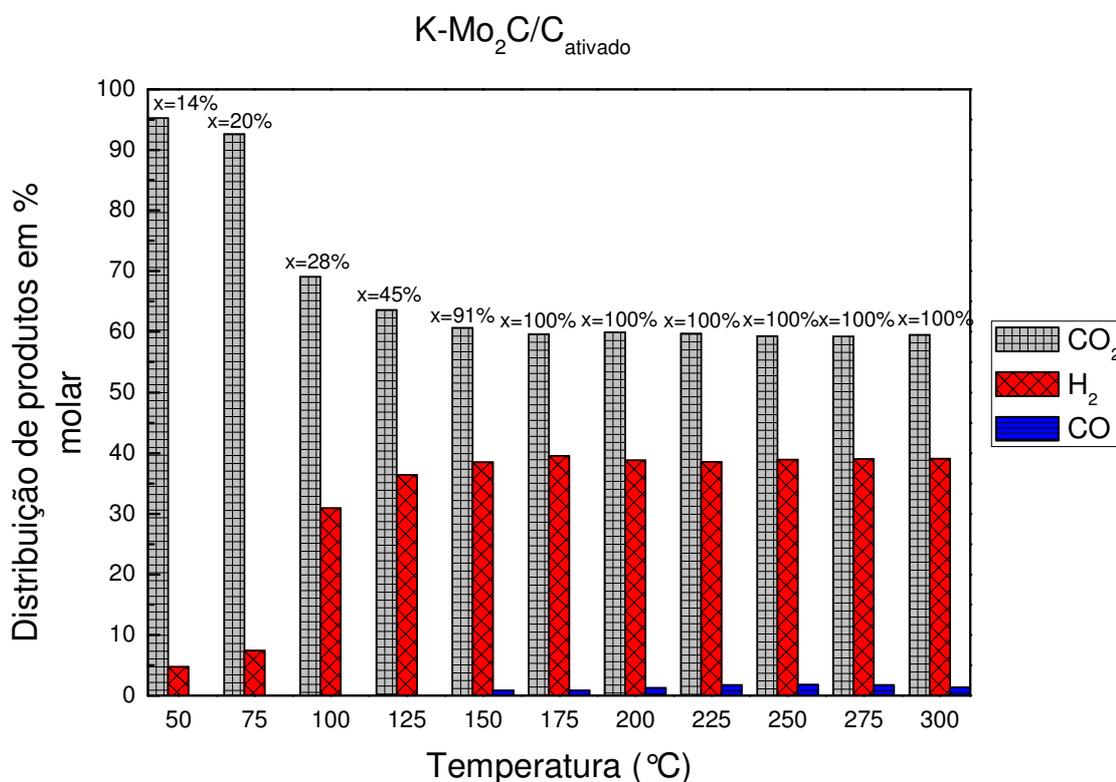


Figura 4.23 - Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o catalisador $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$. Não foi observada a produção de DME em nenhuma temperatura.

Entre 75 °C e 100 °C a seletividade a hidrogênio aumentou de cerca de 5 % para cerca de 30 %, e a de CO_2 diminuiu na mesma proporção; ao atingir 150 °C, a distribuição de produtos permaneceu inalterada até 300 °C, o que pode estar associado à presença de K_2O .

É importante enfatizar que a quantidade de hidrogênio produzida é superior no catalisador K-Mo₂C/C_{ativado} quando comparada ao catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}, alcançando, a 300 °C, valor máximo de 40 % no catalisador promovido contra 35 % no catalisador não promovido. Além disso, a seletividade a CO é cerca de 50 % menor no K-Mo₂C/C_{ativado}. Apesar deste catalisador não trazer incrementos substanciais na conversão, ele favorece o aumento da seletividade a H₂ (produto desejável) que pode estar associada à reação de deslocamento gás-água ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) ou até mesmo à gaseificação do suporte ($C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$), já que é sabido que a segunda reação é catalisada por metais alcalinos. De qualquer modo, não se pode descartar a hipótese de que haja a ocorrência de um efeito sinérgico entre o K₂O e o Mo₂C.

BULUSHEV *et al.* (2012) obtiveram 99 % de seletividade para o H₂ a 115 °C, quando utilizaram o 1 % Pd/C, e 99,8 % de seletividade a 72 °C para K-Pd/C. Em ambos os casos, a conversão foi de 50 % e, de acordo com os resultados obtidos, os autores propuseram a existência de um efeito sinérgico entre o promotor e o metal nobre.

Ao comparar os resultados de conversão e seletividade obtidos no presente trabalho com os da literatura, nota-se que há uma grande diferença, principalmente com relação à distribuição dos produtos. O que é comum nos trabalhos da literatura é que a produção de H₂ seja superior à de CO₂, embora pela estequiometria da reação de desidrogenação do ácido fórmico a quantidade de H₂ e de CO₂ deva ser a mesma. Entretanto, nos estudos ora realizados para a reação catalisada pelo Mo₂C suportado em carvão ativado, a quantidade de CO₂ produzida foi sempre superior à de H₂ em todas as condições e para todos os catalisadores utilizados.

Além da formação dos produtos observados nas Figuras 4.19, 4.21, 4.22 e 4.23, ao se utilizar os catalisadores 1, 5 e 10 % Mo₂C/C_{ativado} também se observou a formação de dimetil éter (DME). A produção de DME foi mais significativa para o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}, a 200 °C, quando a produção de DME nesta temperatura foi 30 % superior à observada a 175 e a 225 °C. A presença desta substância foi limitada à faixa de temperaturas entre 150 °C e 275 °C. No catalisador 5 % Mo₂C/C_{ativado}, o DME foi produzido entre 150 °C a 275 °C, com um máximo de produção também em 200 °C, em que se produziu 20 % a mais de DME do que a 150 e a 225 °C. Comparando-se ambos os catalisadores, a produção de DME foi superior no catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}. Já no catalisador 1 % Mo₂C/C_{ativado}, a produção de DME ocorreu em menor extensão, a 275 °C e 300 °C, enquanto no K-Mo₂C/C_{ativado} não

se detectou a sua formação por cromatografia em nenhuma das temperaturas de reação avaliadas.

Entretanto, estas comparações incluindo o DME foram feitas baseadas unicamente no cálculo das áreas dos picos dos cromatogramas. Não foi possível a quantificação correta desta substância pela não disponibilidade de um padrão que permitisse determinar o fator cromatográfico. Por este motivo, os cálculos de distribuição de produtos foram realizados apenas com as substâncias cuja quantificação foi possível (H_2 , CO e CO_2). No caso da reação catalisada por 5 e 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$, além do DME, foi observada a formação, em quantidades pouco significativas, de outras duas substâncias que não foram identificadas.

A formação do dimetil éter nos catalisadores 1, 5 e 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$ leva a crer que houve formação de um produto que não foi detectado por cromatografia gasosa, o metanol, pois a formação do DME neste caso só é possível através da seguinte reação:



e o metanol é formado segundo:



Além disso, não foi verificada a formação de DME no catalisador promovido K- $Mo_2C/C_{ativado}$, pois ao adicionar o K_2O ao catalisador 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$, o óxido pode ter neutralizado os sítios ácidos do carvão impedindo, assim, que o DME fosse formado. SCALDAFERRI (2014) ao promover o β - Mo_2C/ARC (alumina recoberta por carbono) com K_2O , também observou a supressão da formação de DME.

A fim de se estimar a extensão do recobrimento das partículas de K_2O na superfície do β - Mo_2C , calculou-se a quantidade de átomos de K e de Mo presentes na amostra promovida. Se o teor de K_2O impregnado é de 10 % m/m e se o teor de Mo_2C é de 10 % m/m, e se for considerada uma base de cálculo de 1,0 g, então, o número de átomos de K e Mo presentes é, conforme mostrado no Apêndice C, igual a:

Átomos de K = $1,28 \times 10^{21}$

Átomos de Mo = $5,9 \times 10^{20}$

Desta forma, a razão atômica K/Mo é:

$$\frac{\text{átomos de K}}{\text{átomos de Mo}} = \frac{1,28 \times 10^{21}}{5,9 \times 10^{20}} = 2,2$$

Ou seja, a quantidade de átomos de K presentes é teoricamente suficiente para recobrir todo o Mo presente na amostra. Entretanto, se assim fosse, os resultados de quimissorção de CO seriam nulos, o que não ocorreu. Esses cálculos reforçam a ideia de que as partículas de K_2O encontram-se bem dispersas sobre o suporte, e que algumas delas recobrem total ou parcialmente as partículas de Mo_2C (Figura 4.18).

A adição do promotor K_2O ao Mo_2C provavelmente conduziu a modificações na natureza dos sítios ativos quer devido aos efeitos geométrico e/ou eletrônicos. Desta maneira apesar da quantidade de CO quimissorvida ter seu valor diminuído em 74 % em relação ao catalisador não promovido (10 % $Mo_2C/C_{ativado}$), a atividade permaneceu praticamente inalterada (Figura 4.16). As mudanças mais significativas ocorreram com relação à distribuição de produtos, em que o promotor K_2O de caráter básico ao interagir com o Mo_2C (que apresenta sítios ácidos – SCHWARTZ *et.al.*, 2000), suprimiu a formação de DME e, portanto, aumentou a quantidade de H_2 formado em 5 %. Entretanto, conforme comentado, não se pode descartar a hipótese de que o K_2O promova a gaseificação parcial do suporte. O CO_2 , entretanto, continuou sendo o produto formado em maior quantidade (Figura 4.23), e a diferença na seletividade de CO_2 e H_2 provavelmente está associada ao fato de que o H_2 encontra-se vinculado à formação de H_2O .

A Figura 4.24 mostra os resultados de distribuição de produtos para o $K_2O/C_{ativado}$.

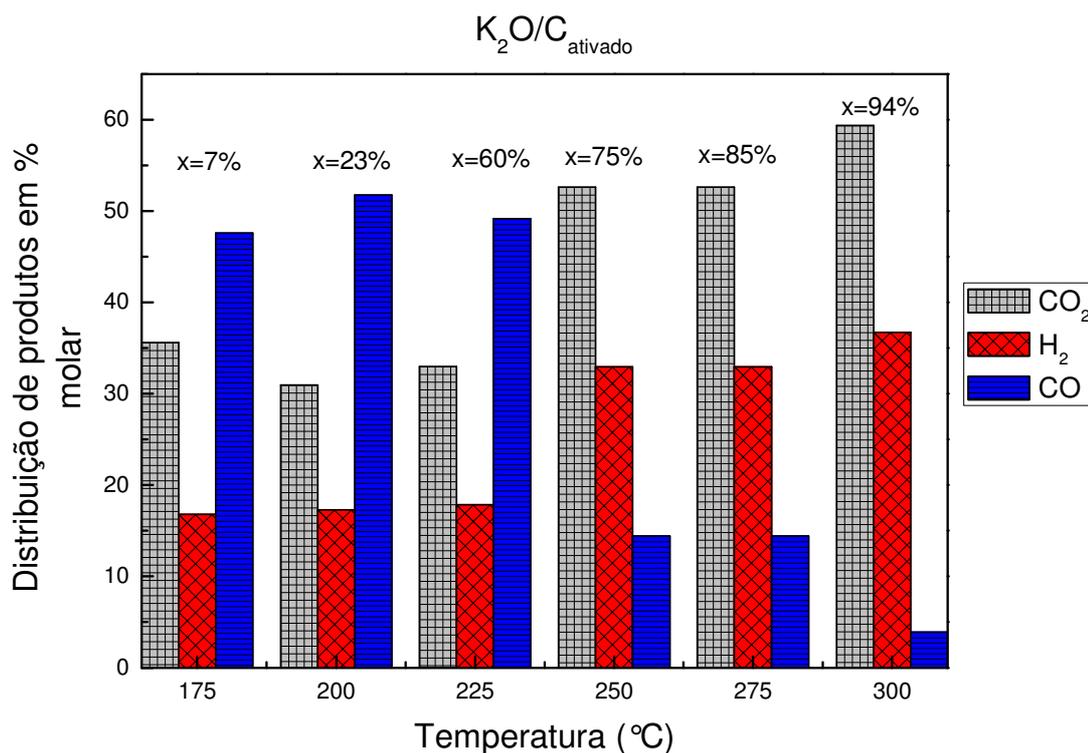


Figura 4.24 - Distribuição de produtos em % molar em base seca em função da temperatura de reação para o K_2O/C_{ativado} . Não foi observada a produção de DME em nenhuma temperatura.

Para o K_2O/C_{ativado} observa-se resultados muito diferentes dos que foram discutidos até agora, particularmente com relação à formação de CO, que é o principal produto formado ($\approx 50\%$) entre 175 e 225 °C, e que foi observada a formação de água concomitantemente à produção de CO, enquanto que a formação de H₂ atingiu apenas 18 %. A partir de 250 °C ocorre uma modificação na distribuição de produtos e o CO passa a representar 15 % do total de produtos reduzindo-se a 5 % a 300 °C. O CO₂ atinge 60 % de produção a 300 °C e o H₂ pouco mais de 35 %. BULUSHEV *et al.* (2012) obtiveram para o 10 % K_2O/C_{Norit} valores máximos de seletividade para o H₂ de 80 % a 127 °C, enquanto que no presente trabalho, para o K_2O/C_{ativado} o valor máximo atingido foi de 38 % a 300 °C. Apesar de este catalisador favorecer a formação de CO em baixas temperaturas, observou-se que a adição do K₂O ao 10 % Mo_2C/C_{ativado} em nenhum momento mostrou o favorecimento da reação secundária (CO + H₂O), o que demonstra que a incorporação do promotor conduz a um efeito sinérgico na estrutura do Mo₂C e que levou a um aumento na quantidade de H₂ formado.

Não foi observada a formação de DME no carvão ativado e no $K_2O/C_{ativado}$, o que está coerente, pois ambos não são estruturas ácidas.

4.5.2 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DO ÁCIDO FÓRMICO (TPD DE ÁCIDO FÓRMICO)

A utilização da técnica de dessorção a temperatura programada permitiu identificar as espécies formadas durante a decomposição do ácido fórmico utilizando os catalisadores carvão ativado, 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$, $K-Mo_2C/C_{ativado}$ e $K_2O/C_{ativado}$. Os resultados obtidos por esta técnica complementaram aqueles obtidos nos testes catalíticos. Na Seção 3.3.6 foi descrita a metodologia empregada nas medidas de dessorção à temperatura programada.

A Figura 4.25 mostra os perfis de TPD para o suporte (carvão ativado) tendo sido observados fragmentos referentes à dessorção de hidrogênio, água, monóxido de carbono, ácido fórmico e o dióxido de carbono ($m/z = 2, 18, 28, 29$ e 44 , respectivamente).

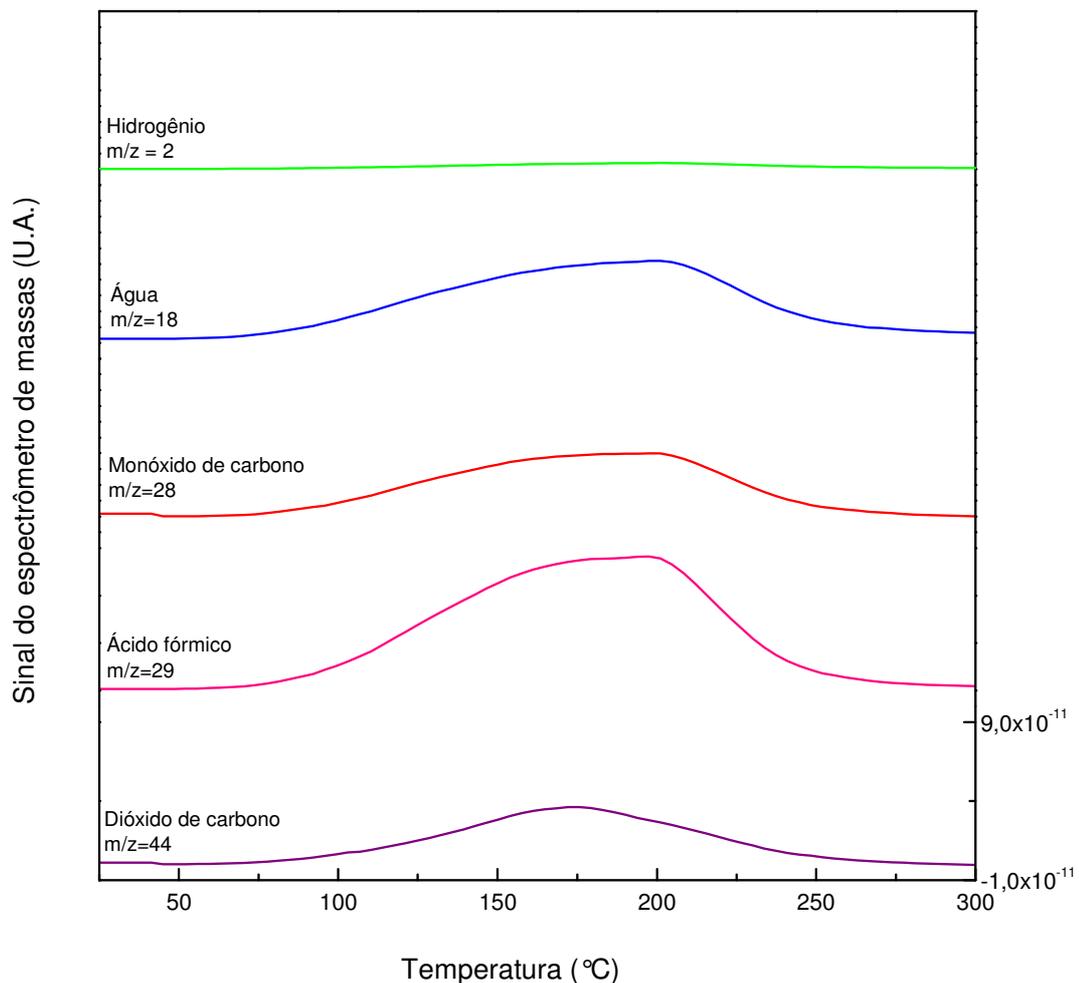


Figura 4.25-Perfis de TPD do ácido fórmico obtidos para o carvão ativado (escala $-1,0 \times 10^{-11}$ a $9,0 \times 10^{-11}$ para todos os fragmentos).

A avaliação qualitativa dos perfis sugere o predomínio da desorção das moléculas de ácido fórmico sem sofrerem decomposição (maior intensidade para o fragmento $m/z=29$), o que está de acordo com o que foi obtido nos testes catalíticos, uma vez que, em presença do carvão ativado, o ácido fórmico reagiu apenas a temperaturas elevadas (275 °C e 300 °C) nas quais foram observadas conversões de 20 e 30 %, respectivamente (Figura 4.13).

Os sinais $m/z = 18, 28$ e 44 , relacionados à H_2O , CO e CO_2 , apresentam um perfil similar, com os picos de desorção sendo observados na mesma faixa de temperaturas. A presença desses fragmentos poderia estar relacionada à

decomposição dos grupamentos superficiais presentes no suporte (Figura 4.20), o que estaria de acordo com os resultados de TPD de CO, em que houve um aumento na intensidade do sinal do CO₂ em temperaturas próximas a 150 °C (Figura 4.12 – A). O sinal m/z = 2, associado ao H₂, foi muito pouco significativo no caso desse material.

Na Figura 4.26 está apresentado o TPD do ácido fórmico realizado para o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado}.

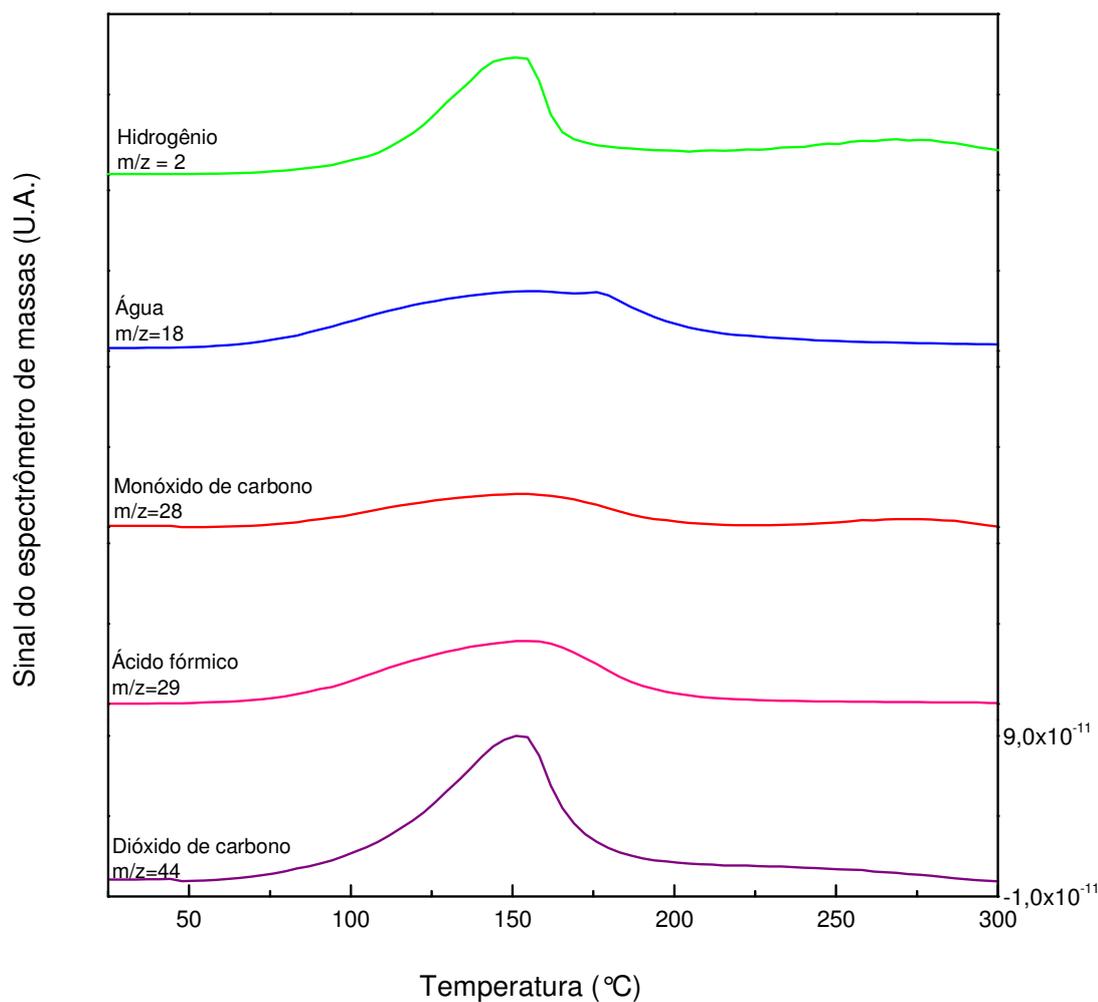


Figura 4.26-Perfis de TPD do ácido fórmico obtido para o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado} (escala -1,0 x 10⁻¹¹ a 9,0 x 10⁻¹¹ para todos os fragmentos).

A dessorção das moléculas de ácido fórmico sem sofrer decomposição (m/z = 29) se inicia a 50 °C passando por um máximo em torno de 150 °C e terminando a

250 °C. Analisando os produtos de decomposição do ácido fórmico (H_2 , H_2O , CO e CO_2), observa-se que a formação dos mesmos se inicia a 50 °C passando por um máximo a cerca de 150 °C e decrescendo gradativamente até 300 °C.

Os resultados observados mostram-se consistentes com os dos testes catalíticos que mostraram ser o CO_2 , o H_2 , o CO e a H_2O os produtos formados na decomposição do ácido fórmico quando se utiliza o 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$. Tanto o perfil do ácido fórmico como os perfis dos produtos associados à decomposição do ácido apresentam um máximo em cerca de 150 °C, sugerindo que a dessorção do ácido fórmico molecular (dessorção sem sofrer reação) ocorre paralelamente à dos produtos da sua decomposição. A maior intensidade relativa dos sinais dos fragmentos $m/z = 44$ e $m/z = 2$, mostra-se consistente com o fato do CO_2 e o H_2 terem sido observados como os principais produtos da reação em toda a faixa de temperaturas estudada. Não se pode esquecer, contudo, que os sinais do CO e do CO_2 podem estar recebendo contribuição da reação de Boudouard (Equação 4.3) ocorrendo simultaneamente à decomposição do ácido fórmico.

Na Figura 4.27 estão apresentados os perfis de dessorção obtidos para o catalisador $K-Mo_2C/C_{ativado}$.

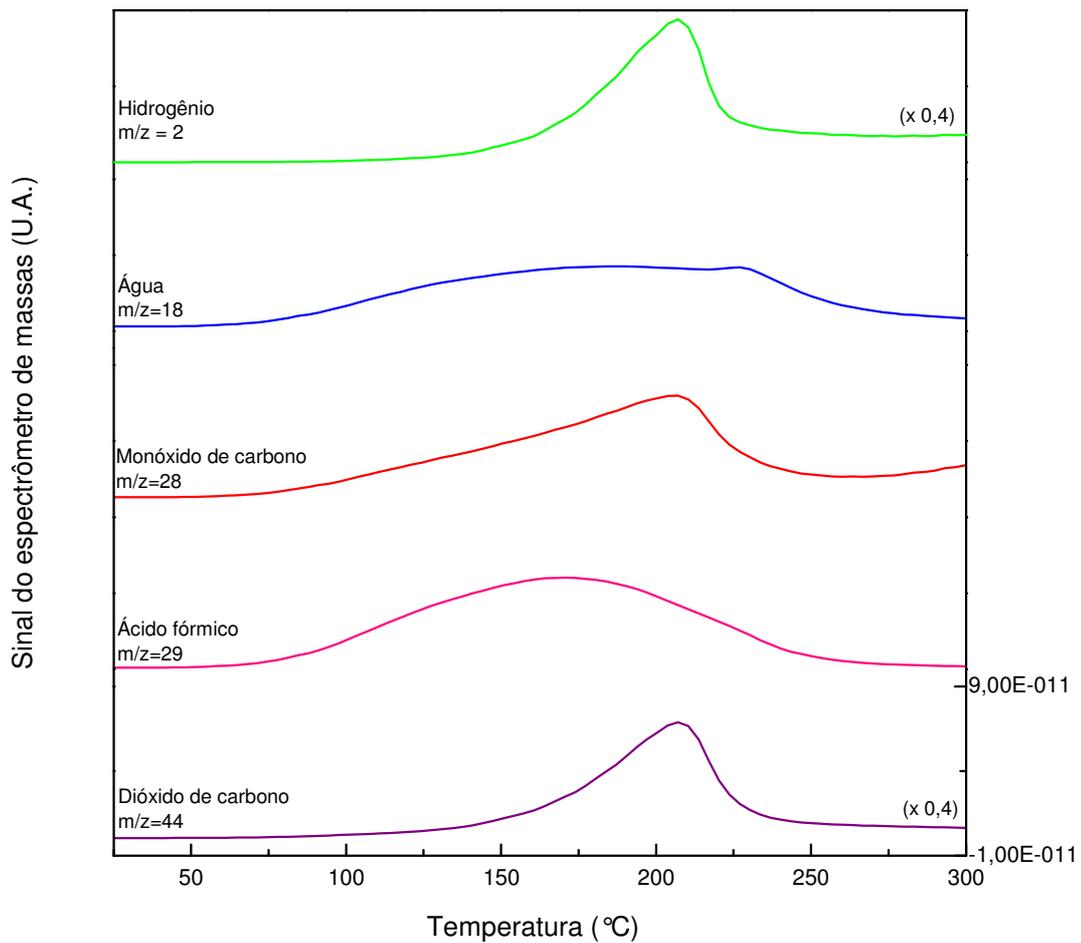


Figura 4.27-Perfis de TPD do ácido fórmico obtido para o catalisador K-Mo₂C/C_{ativado} (escala -1,0 x 10⁻¹¹ a 9,0 x 10⁻¹¹ para todos os fragmentos).

Como observado para o catalisador 10 % Mo₂C/C_{ativado} (Figura 4.26), a dessorção do ácido fórmico no catalisador promovido com potássio ocorre em uma ampla faixa de temperatura, se iniciando a 50 °C e terminando em 260 °C. Além disso, observa-se que a intensidade dos sinais referentes ao ácido fórmico é ligeiramente inferior à do catalisador não promovido, o que está de acordo com os resultados obtidos nos testes catalíticos, em que a conversão foi um pouco superior quando se utilizou o K-Mo₂C/C_{ativado} (Figura 4.16).

Para o catalisador K-Mo₂C/C_{ativado}, os picos máximos de dessorção das quatro espécies resultantes da decomposição do ácido fórmico aparecem deslocados para

temperaturas maiores, com a temperatura de máxima dessorção sendo observada em torno de 207 °C. O sinal da água ($m/z = 18$) apresentou um comportamento qualitativamente similar ao observado no caso do catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$, com um pico de dessorção mais largo que o H_2 , CO e CO_2 , provavelmente devido à presença de água de hidratação no catalisador.

Os perfis de TPD do H_2 e do CO_2 foram bastante similares e a sua comparação com aqueles obtidos para o catalisador não promovido (Figura 4.26) indica que essas substâncias foram formadas em quantidades nitidamente superiores no catalisador $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$, o que estaria de acordo com as tendências observadas nos testes catalíticos.

O CO iniciou a dessorção em 50 °C e em 250 °C já não era mais possível observá-lo. Além disso, apresentou baixa intensidade durante todo o experimento, o que também se encontra em concordância com os testes catalíticos, pois foi a espécie formada em menor quantidade.

O deslocamento da temperatura máxima de dessorção observado para os produtos no catalisador $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ (Figura 4.27) provavelmente se deve ao fato de que a adição do potássio é responsável por deixar os sítios mais fortes, dessorvendo as moléculas em condições de temperaturas maiores. Tal fato concorda com os resultados apresentados pelos experimentos de TPD de CO (Seção 4.4.4).

Na Figura 4.28 estão apresentados os perfis de dessorção obtidos para o catalisador $\text{K}_2\text{O}/\text{C}_{\text{ativado}}$.

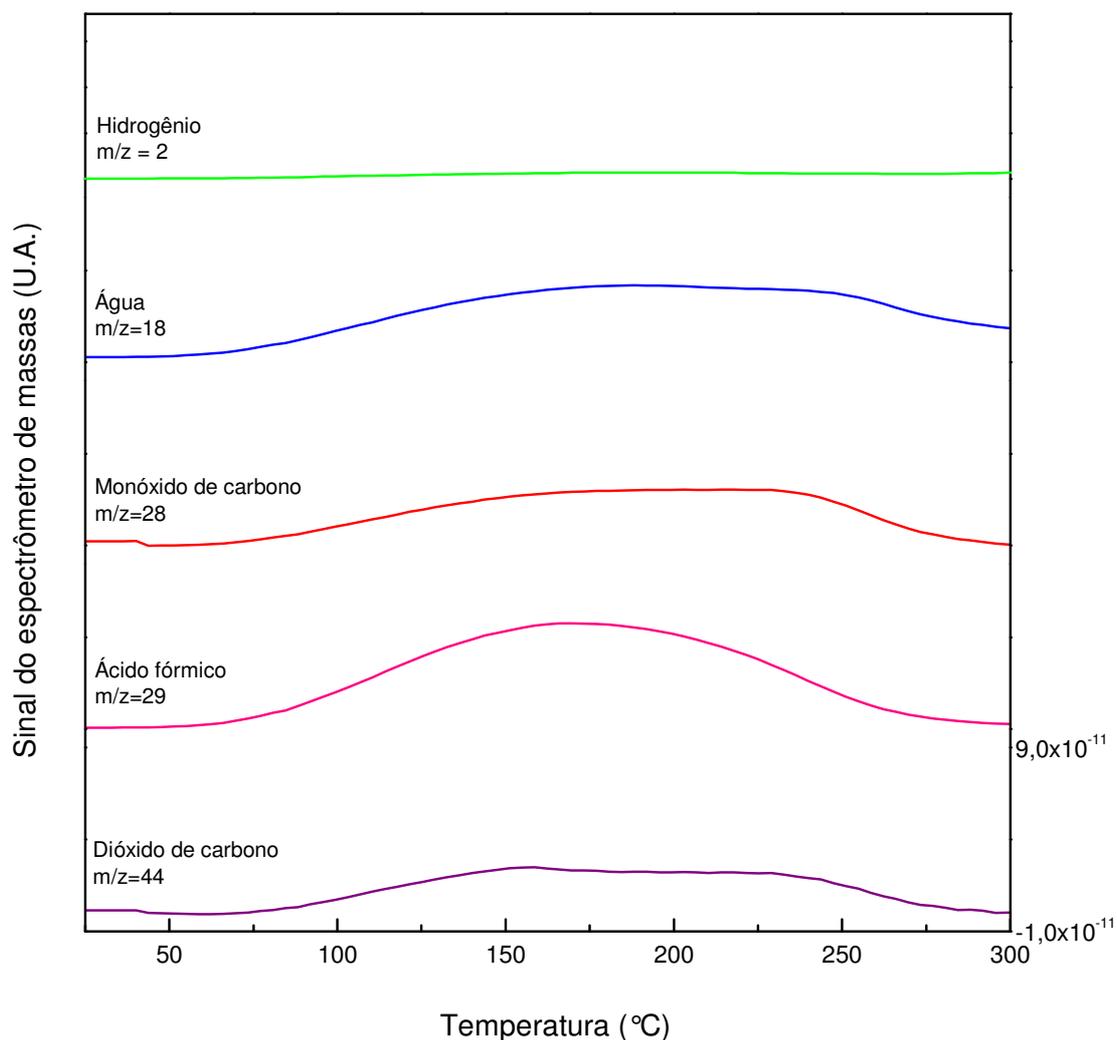


Figura 4.28-Perfis de TPD do ácido fórmico obtidos para o $K_2O/C_{ativado}$ (escala $-1,0 \times 10^{-11}$ a $9,0 \times 10^{-11}$ para todos os fragmentos).

A dessorção das moléculas de ácido fórmico sem sofrer decomposição ($m/z = 29$) se inicia a 50 °C passando por um máximo em torno de 175 °C e decrescendo gradativamente até deixar de ser observada a 275 °C.

Os sinais $m/z = 18, 28$ e 44 , relacionados à H_2O , CO e CO_2 , apresentam um perfil similar, com os picos de dessorção sendo observados na mesma faixa de temperaturas (entre 75 °C e 300 °C, com máximo em cerca de 200 °C). Ao se comparar com os resultados de avaliação catalítica, nos quais a conversão do ácido

foi observada apenas a partir de 175 °C, pode ser constatado que nos experimentos de TPD a decomposição do ácido fórmico é observada a partir de temperaturas menores, o que poderia ser justificado pela maior sensibilidade da espectrometria de massas em relação à cromatografia em fase gasosa.

O sinal $m/z = 2$, associado ao H_2 foi muito pouco significativo no caso desse material, sugerindo que, embora os produtos de decomposição do ácido fórmico identificados nos testes catalíticos tenham sido também detectados nos experimentos de TPD, não foi possível encontrar uma tendência clara entre as quantidades relativas de produtos de decomposição formadas.

A partir dos perfis de TPD obtidos para o H_2 e o CO_2 nos catalisadores 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$ e $K-Mo_2C/C_{ativado}$, foi possível calcular a quantidade desses produtos formados durante os experimentos de TPD. Os resultados encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4-Quantificação do H_2 e do CO_2 formados.

Quantificação dos produtos (μmol)	Quantificação dos produtos ($\mu\text{mol g}^{-1}$ de catalisador)			
	10 %		K-	
	$Mo_2C/C_{ativado}$	$Mo_2C/C_{ativado}$	$Mo_2C/C_{ativado}$	$Mo_2C/C_{ativado}$
H_2	8,4	42,8	41,6	213,0
CO_2	34,2	98,2	169,0	489,0

Os resultados da Tabela 4.4 estão de acordo com os resultados obtidos nos testes catalíticos. A quantidade de CO_2 formada em ambos os catalisadores é superior à do hidrogênio, não havendo uma relação estequiométrica de 1:1 entre estes produtos. Ao se utilizar o catalisador 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$, a produção de CO_2 é 4 vezes superior ao H_2 formado. Entretanto, ao observarmos os resultados obtidos para o catalisador promovido, nota-se que apesar da quantidade gerada de CO_2 continuar sendo superior ao H_2 , a relação de ambos os produtos passa a ser de 1:2 e não mais 1:4.

Quando se utiliza o catalisador $K-Mo_2C/C_{ativado}$, nota-se que a quantidade de hidrogênio formada quintuplica, quando se comparam os resultados do catalisador não-promovido. Já a quantidade de CO_2 formado triplica, o que torna o uso do catalisador $K-Mo_2C/C_{ativado}$ mais vantajoso do que o 10 % $Mo_2C/C_{ativado}$, uma vez que além de aumentar a quantidade de hidrogênio formada, torna a proporção entre H_2 e CO_2 muito mais próxima da estequiométrica.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos e discutidos nessa dissertação permitiram concluir que:

- ✓ O catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ exibiu maiores valores de conversão e seletividade a hidrogênio para a reação de decomposição do ácido fórmico, quando comparado aos com menor teor de carbeto suportado (1 % e 5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$), o que está de acordo com os resultados obtidos por quimissorção de CO, que indicaram maior quantidade de sítios ativos (62 $\mu\text{mol/g}$ de catalisador) nesse catalisador;
- ✓ A adição de 10 % (m/m) de K_2O ao catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ teve efeito pouco significativo sobre a atividade do catalisador, porém aumentou a seletividade ao hidrogênio que atingiu 40 % em 300 °C. Além disso, a quantidade de CO formada no K- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ foi 50 % inferior quando comparada à observada com o catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$;
- ✓ Os resultados de distribuição de produtos levam a crer que ao adicionar o K_2O ao Mo_2C ocorre uma modificação na natureza dos sítios ativos devido aos efeitos geométrico e/ou eletrônicos, o que resultou em um efeito sinérgico, pois as partículas de K_2O ao se depositarem sobre os sítios ácidos do Mo_2C conduziram à supressão da formação do DME e a um aumento da seletividade a H_2 .
- ✓ Os resultados de TPD do ácido fórmico mostraram que houve um deslocamento dos perfis de dessorção no caso do catalisador promovido com K_2O (temperatura de máxima dessorção observada a 150 °C para o catalisador 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ e a 207 °C quando se utilizou o K- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$). Isso ocorreu devido ao catalisador promovido apresentar sítios de natureza mais forte, conforme observado pelos resultados de TPD de CO. Os resultados de TPD de ácido fórmico revelaram que houve um aumento na produção de H_2 ao se utilizar o catalisador promovido, o que está de acordo com o que foi obtido nos testes catalíticos.

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, sugere-se para trabalhos futuros:

- ✓ Utilização de outras fases ativas, como carbetos de tungstênio e vanádio, suportados em carvão ativado e em outros suportes, tais como Al_2O_3 e ARC (alumina recoberta com carbono);
- ✓ Caracterização dos catalisadores 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ e $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ por espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) a fim de avaliar o efeito da adição de partículas de potássio na superfície do Mo_2C , de maneira que a hipótese de recobrimento e/ou bloqueio dos sítios ativos pudesse ser comprovada. Comprovação de outra hipótese levantada neste trabalho, de que os sítios ácidos foram neutralizados pelas partículas de K_2O , através da caracterização por TPD de piridina acompanhada por espectroscopia no infravermelho;
- ✓ Realização de estudos mecanísticos que busquem saber como a molécula de ácido fórmico encontra-se adsorvida na superfície dos catalisadores estudados nesta dissertação, utilizando a espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), a fim de propor rotas reacionais e comparar os resultados obtidos para os catalisadores 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ e $\text{K-Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, D.M., BOND, J. Q., DUMESIC, J., A., 2010, “Catalytic conversion of biomass to biofuels”, **Green Chemistry**, v 12, pp. 1493 – 1513.

AMARAL, D., 2010, “História da Mecânica – O motor a vapor”. Disponível em: <http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/Ema078/historia%20do%20motor%20a%20vapor.pdf>. Acesso em: 04 de jun.2014.

BERGERON, L. Study links carbon dioxide emissions to increased deaths. **Stanford News**. Publicado em: 3 de janeiro de 2008. Disponível em: <<http://news.stanford.edu/news/2008/january9/co-010908.html>> Acesso em: 01 nov.2013.

BELIN, T., EPRN, F., 2005, “Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review”, **Materials Science and Engineering B**, v. 119, pp. 105-118.

BILLER, P., ROSS, A.B., 2011, “Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content”, **Bioresource Technology**, v.102, pp.215-225.

BILLER, P., RILEY, R., ROSS, A.B., 2011, “Catalytic hydrothermal processing of microalgae: decomposition and upgrading of lipids”, **Bioresource Technology**, v.102, pp. 4841-4848.

BLEY JÚNIOR, C., LIBÂNIO, J.C., GALINKIN, M., OLIVEIRA, M.M. Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais. 2ª.ed. Foz do Iguaçu / Brasília: Technopolitik, 2009. Disponível em: <https://www.fao.org.br/download/agroenergia_biomassa_residual251109.pdf> 25 de out.2013.

BONZEL, H.P., 1987, "Alkali-metal-affected adsorption of molecules on metal surfaces", **Surface Science Reports**, v. 8, pp. 43-125.

BP Statistical Review of World Energy 2013: Disponível em: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf> Acesso em: 26 set. 2013.

BRAND, M.A; OLIVEIRA, L.C.O; MARTINS, S.A; LACERDA, S.R; SOUTO JUNIOR,L. Potencialidade de uso de biomassa de florestas nativas sob manejo sustentável para geração de energia. In: V Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica e I Seminário de Eficiência Energética no Setor Elétrico, Belém – PA, 22 a 24 de junho, 2009. Disponível em: <<http://www.solumad.com.br/artigos/201011171821311.pdf>> Acesso em: 12 de out. 2013.

BREWER, L., 1968, "Bonding and Structures of Transition Metals", **Science**, v. 161, pp. 115-161.

BROWN, T.M., DUAN, P., SAVAGE, P.E., 2010, "Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis sp*", **Energy Fuels**, v.24, pp. 3639-3646.

BULUSHEV, D.A., BELOSHAPKIN, S., ROSS, J.R.H., 2010, "Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts", **Catalysis Today**, v.154, pp. 7-12.

BULUSHEV, D.A., JIA, L., BELOSHAPKIN, S., ROSS, J.R.H., 2012, "Improved hydrogen production from formic acid on a Pd/C catalyst doped by potassium", **Chemical Communication**, v.48, pp. 4184–4186.

CHAKAR, F.S, RAGAUSKAS, A.J., 2004, "Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry", **Industrial Crops and Products**, v.20, pp.131-141.

CHEN, J.G., 1996, "Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surfaces: Preparation, Characterization, and Reactivities", **Chemical Reviews**, v. 96, pp. 1477 – 1498.

CHERUBINI, F., 2010, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals", **Energy Conversion and Management**, v.51, pp. 1412-1421.

CLARK, J.H., DESWARTE, F.E.I., FARMER, T.J., "The integration of green chemistry into future biorefineries", **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v.3, pp.72-90.

COFFEY, R.S., 1967, "The Decomposition of Formic Acid catalysed by Soluble Metal Complexes", **Chemical Communications**, v.18, pp. 923-924.

CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A., 2007, "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals", **Chemical Reviews**, v. 107, pp. 2411 – 2502.

CZAUN, M., GOEPPERT, A., MAY, R., HAIGES, R., PRAKASH, G.K.S., OLAH, G.A., "Hydrogen generation from formic acid decomposition by ruthenium carbonyl complexes. Tetraruthenium dodecacarbonyl tetrahydride as an active intermediate", **ChemSusChem**, v.4, p.p. 1241-1248.

DARUJATI, A.R.S., THOMSON, W.J., 2005, "Stability of supported and promoted-molybdenum carbide catalysts in dry-methane reforming", **Applied Catalysis A: General**, v. 296, pp. 139–147.

DEMIRBAS, M.F., 2009, "Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review", **Applied Energy**, v.86, pp. 5151-5161.

DEMIRBAS, A., 2009, "Biorefineries: Current activities and future developments", **Energy Conversion and Management**, v.50, pp. 2782–2801.

DOE, Y., YOKOYAMA, S., OGI, T., MINOWA, T., MURAKAMI, M., 1991, "Liquefaction of barley stillage and upgrading of primary oil", **Biomass Bioenergy**, v.1, pp. 55-60.

EPA - United States Environmental Protection Agency. "Global Greenhouse Gas Emissions Data". Disponível em:

<<http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html>> Acesso em: 12 out.2013.

ENTHALER, S., von LAGERMANN, J., SCHMIDT, T., 2010, “Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogen storage?”, **Energy & Environmental Science**, v.3, pp. 1207 – 1217.

FARIAS, L.M., SELLITTO, M.A., 2011, “Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras”. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, pp. 01-106.

FARKAS, A.P., SOLYMOSI, F., 2008, “Effects of potassium on the adsorption and dissociation pathways of methanol and ethanol on Mo₂C/Mo(100)”, **Surface Science**, v. 602, pp. 1475–1485.

FERNANDO, S., ADHIKARI, S., CHANDRAPAL, C., MURALI, N., 2006, “Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction”, **Energy & Fuels**, v.20, pp. 1727-1737.

FIGUEIREDO, J.L., PEREIRA, M.F.R., 2010, “The role of surface chemistry in catalysis with carbons”, **Catalysis Today**, v. 150, pp.2-7.

FIGUEIREDO, J.L., RAMOA RIBEIRO, F., “Introdução à Catálise Heterogênea”. In: Fundação Calouste Gulbekian, **Catálise Heterogênea**, Lisboa, Portugal, Fundação Calouste Gulbekian, 1987.

FUKUZUMI, S., KOBAYASHI, T., SUENOBU, T., 2008, “Efficient catalytic decomposition of formic acid for the selective generation of H₂ and H/D exchange with a water-soluble rhodium complex in aqueous solution”, **ChemSusChem**, v.1, pp. 827-834.

GALLO NETTO, C. Química desenvolve etanol a partir do bagaço da laranja. **Jornal da Unicamp**, Campinas, 28 de abril a 04 de maio de 2013. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/unicamp/ju/559/quimica-desenvolve-etanola-partir-do-bagaco-da-laranja>> Acesso em: 29 de out. 2013.

GAO, Y., KUNCHERIA, J.K., JENKINS, H.A., PUDDEPHATT, R.J., YAP, G.P.A., 2000, "The interconversion of formic acid and hydrogen/carbon dioxide using a binuclear ruthenium complex catalyst", **Dalton Transactions**, pp. 3212-3217.

GAZSI, A., BÁNSÁNGI, T., SOLYMOSI, F., 2011, "Decomposition and Reforming of Formic Acid on Supported Au Catalysts: Production of CO-free H₂", **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, pp. 15459–15466.

GOMES, A. L., NUNES, M. H. O., DA SILVA, V. T., *et al.*, 2004, "Thiophene hydrodesulfurization using β -Mo₂C/MCM-41 as catalyst", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, n. 2, pp. 2432-2440.

GOMES, B.L.O., 2013, "Conversão de ácido levulínico a levulinato de etila a g-Valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportado em nanotubos de carbono", **Tese de D.Sc.**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-Brasil.

GRASEMANN, M., LAURENCZY, G., 2012, "Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends", **Energy & Environmental Science**, v. 5, pp. 8171-8181.

GROSS, M., Biofuels: the next generation. **Royal Society of Chemistry**, v.46, n°3, maio/2009. Disponível em: <<http://www.rsc.org/education/eic/issues/2009May/Biofuelsthenextgeneration.asp>> Acesso em: 15 de jan.2014.

GUIL-LÓPEZ, R., MARTÍNEZ-HUERTA, M.V., GUILLÉN-VILLAFUERTE, O., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., PASTOR, E., 2010, "Highly dispersed molybdenum carbide as non-noble electrocatalyst for PEM fuel cells: Performance for CO electrooxidation", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 7881-7888.

GUIL-LÓPEZ, R., NIETO, E., BOTAS, J.A., FIERRO, J.L.G., 2012, "On the genesis of molybdenum carbide phases during reduction-carburization reactions", **Journal of Solid State Chemistry**, v.190, pp. 285-295.

GUPTA, R.B., "Hydrogen fuel : production, transport, and storage", Taylor & Francis Group, LLC, 2009.

HIMEDA, Y., ONOZAWA-KOMATSUZAKI, N., SUGIHARA, H., ARAKAWA, H., KASUGA, K., 2004, "Half-Sandwich Complexes with 4,7-Dihydroxy-1,10-phenanthroline: Water-Soluble, Highly Efficient Catalysts for Hydrogenation of Bicarbonate Attributable to the Generation of an Oxyanion on the Catalyst Ligand", **Organometallics**, v.23, pp. 1480-1483.

HOLMILD, L., ENGVALL, K., AMAN, C., MENON, P.G., "A new approach to loss of alkali promoter from industrial catalysts: importance of excited states of alkali". In: **10th International Congress on Catalysis**, pp. 795-807, Budapest, Hungary, Jul.1992.

HUBER, G.W., CORMA, A., 2007, "Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass", **Angewandte Chemie**, v.46, pp. 7184-7201.

HUBER, G.W., DUMESIC, J.A., 2006, "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery", **Catalysis Today**, v.111, pp. 119-132.

HUBER, G.W., IBORRA, S., CORMA, A., 2006, "Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering", **Chemical Reviews**, v. 106, pp. 4044-4098.

IEA – Energy Technology Essentials, 2007. Disponível em: <<http://www.iea.org/techno/essentials6.pdf>>. Acesso em: 11 de jun.2014.

JACOBS, G., PATTERSON, P.M., GRAHAM, U.M., CRAWFORD, A.C., DOZIER, A., DAVIS, B.H., 2005, "Catalytic links among the water–gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thoria", **Journal of Catalysis**, v.235, pp. 79-91.

KAMM, B., KAMM, M., GRUBER, P.R., KROMUS, S., 2006, "Biorefinery Systems – An Overview". In: KAMM, B., KAMM, M., GRUBER, P.R. **Biorefineries – Industrial**

Processes and Products: Status Quo and Future Directions - Volume 1. 1a. ed, capítulo 1, Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH.IM.

KISKINOVA, M.P., Interaction of atomic adsorbates, acting as promoters or poisons, with single crystal surfaces. In: Delmon, B., Yates, J.T. (eds), **Poisoning and Promotion in Catalysis based on Surface Science Concepts and Experiments**, chapter 4, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science Publishers B.V., 1992.

KOÓS, A., BARTHOS, R., SOLYMOSI, F., 2008, "Reforming of Methanol on a K-Promoted Mo₂C/Norit Catalyst", **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, pp. 2607 – 2612.

KOÓS, A., SOLYMOSI, F., 2010, "Production of CO-Free H₂ by Formic Acid Decomposition over Mo₂C/Carbon Catalysts", **Catalysis Letters**, v. 138, pp. 23-27.

KNÖZINGER, H., KOCHLOEFL, K., 2005, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts", **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley-VCH Verlag. Versão digital, DOI: 10.1002/14356007.a05_313. Acesso em: 28 de nov. 2012.

LEE, J.S., KIM, S., KIM, Y.G., 1995, "Electronic and geometric effects of alkali promoters in CO hydrogenation over K/Mo₂C catalysts", **Topics in Catalysis**, v.2, pp. 127-140.

LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., 1987, "Molybdenum Carbide Catalysts: I. Synthesis of Unsupported Powders", **Journal of Catalysis**, vol. 106, pp. 125-133.

LEVY, R. B., BOUDART, M., 1973, "Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis", **Science**, v. 181, pp 547 – 549.

LIMA, C., 2011, "O petróleo no mundo (história)". Comitê Bolivariano de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <
<http://comitebolivarianosp.wordpress.com/2011/02/19/o-petroleo-no-mundo-historia/>>. Acesso em: 04 de jun. 2014.

LIU, N., KOURTAKIS, K., FIGUEROA, J.C., CHEN, J.G., 2003, "Potential application of tungsten carbides as electrocatalysts III. Reactions of methanol, water, and hydrogen on Pt-modified C/W(111) surfaces", **Journal of Catalysis**, v.215, pp. 254-263.

LOGES, B., BODDIEN, A., JUNGE, H., BELLER, M., 2008, "Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells", **Angewandte Chemie**, v.47, pp. 3962-3965.

LUO, Q., WANG, T., WALTHER, G., BELLER, M., JIAO, H., 2014, "Molybdenum carbide catalysed hydrogen production from formic acid - A density functional theory study", **Journal of Power Sources**, v.246, pp. 548-555.

MAI, E.F., 2012, "Hidrogenação do ácido levulínico a gama valerolacona empregando carbeto de molibdênio suportado em carbono", **Qualificação de D.Sc.**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-Brasil.

MARS, P., SCHOLTEN, J.J.F., ZWIETERING, P., "The Catalytic Decomposition of Formic Acid". In: ELEY, D.D., PINES, H., WEISZ, P.B., **Advances in Catalysis: volume 14**, chapter 2, New York, Academic Press Inc., 1963.

MIYAMOTO, Y., AKIYAMA, M., NAGAI, M., 2009, "Steam reforming of ethanol over nickel molybdenum carbides for hydrogen production", **Catalysis Today**, v. 146, pp. 87-95.

MOHAN, D., JR., C.U.P., STEELE, P.H., 2006, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", **Energy & Fuels**, v.20, pp. 848-889.

MOORE, D., ROBSON, G.D., TRINCI, A.P.J., **21st Century Guidebook to Fungi**, 2011. Disponível em: < <http://www.cambridge.org/us/academic/subjects/life-sciences/plant-science/21st-century-guidebook-fungi#contentsTabAnchor>> Acesso em: 10 de jan.2014.

MORRIS, D.J., CLARKSON, G.J., WILLS, M., 2009, "Insights into Hydrogen Generation from Formic Acid Using Ruthenium Complexes", **Organometallics**, v.28, pp. 4133-4140.

NAGAI, M., TOMINAGA, H., OMI, S., 2000, "CO Adsorption on Molybdenum Carbides and Molecular Simulation", **Langmuir**, v. 16, pp. 10215 – 10220.

NAGAI, M., YOSHIDA, M., TOMINAGA, H., 2007, "Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts", **Electrochimica Acta**, v. 52, pp. 5430–5436.

NAGAI, M., ZAHIDUL, A.M., KUNISAKI, Y., AOKI, Y., 2010, "Water–gas shift reactions on potassium- and zirconium-promoted cobalt molybdenum carbide catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v.383, pp.58-65.

NAVARRO, R.M., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., 2007, "Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass", **Chemical Reviews**, v.107, pp. 3952-3991.

NGUYEN, T.H., NGUYEN, T.V., LEE, Y.J., SAFINSKI, T., ADESINA, A.A., 2005, "Structural evolution of alumina supported Mo–W carbide nanoparticles synthesized by precipitation from homogeneous solution", **Materials Research Bulletin**, v.40, pp.149-157.

NIST: National Institute of Standards and technology. Propriedades do ácido fórmico. Disponível em: < <http://webbook.nist.gov/chemistry/>> Acesso em: 22 de dez.2013.

OJEDA, M., IGLESIA, E., 2009, "Formic Acid Dehydrogenation on Au-Based Catalysts at Near - Ambient Temperatures", **Angewandte Chemie**, v. 48, pp. 4800-4803.

OLIVEIRA JR., R.R., ROCHA, A.S., TEIXEIRA DA SILVA, V., ROCHA, A.B., 2014, "Investigation of hydrogen occlusion by molybdenum carbide", **Applied Catalysis A: General**, v.469, pp. 139-145.

OYAMA, S.T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", **Catalysis Today**, v. 15, pp. 179-200.

OYAMA, S.T., "Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides", In: Oyama, S.T. (ed), **The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides**, 1 ed., chapter 1, Glasgow, Ireland, Blackie Academic & Professional, 1996.

PAONESSA, R.S, TROGLER, W.C., 1982, "Solvent-Dependent Reactions of Carbon Dioxide with a Platinum(II) Dihydride. Reversible Formation of a Platinum(II) Formatehydride and a Cationic Platinum(II) Dimer, $[\text{Pt}_2\text{H}_3(\text{PEt}_3)_4][\text{HCO}_2]$ ", **Chemical Communication**, v.104, pp.3529-3560.

PIELASZEK, J., MIERZWA, B., MEDJAHDI, G., MARECHE', J.F., PURICELLI, S., CELZARD, A., FURDIN, G., 2005, "Molybdenum carbide catalyst formation from precursors deposited on active carbons: XRD studies", **Applied Catalysis A: General**, v. 296, pp. 232–237.

PIERSON, H.O., "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides", **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**, chapter 3, New Jersey, USA, Noyes Publications, 1996.

PRITCHARD, M.L., MCCAULEY, R.L., GALLAHER, B.N., THOMSON, W.J., 2004, "The effects of sulfur and oxygen on the catalytic activity of molybdenum carbide during dry methane reforming", **Applied Catalysis A: General**, v.275, pp. 213-220.

RAMANATHAN, S., OYAMA, S. T., 1995, "New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides", **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, pp. 16365 - 16372.

REN 21: Renewables 2012 – Global Status Report. Comissão REN 21 e colaboradores. **Relatório**. Paris, 2012. Disponível em: < www.map.ren21.net/GSR/GSR2012_low.pdf > Acesso em: 25 out.2013.

ROCHA, A.S., ROCHA, A.B., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2010, "Benzene adsorption on Mo_2C : A theoretical and experimental study", **Applied Catalysis A: General**, v. 379, pp. 54 – 60.

ROSS, A.B., BILLER, P., KUBACKI, M.L., LI, H., LEA-LANGTON, A., JONES, J.M., 2010, "Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids", **Fuel**, v.89, pp. 2234-2243.

SABATIER, P., MAILHE, A. "Catalytic Decomposition of Formic Acid", **Compt. rend.**, v. 152, 1911, pp. 1212-1215; **Chem. Abs.**, v. 6, 1912, pp. 619.

SARTORI, M.M.P., FLORENTINO, H.O., 2002, "Modelos de minimização de biomassa residual", **Bragantia**, v.61, pp. 297-303.

SCALDAFERRI, M.C.L., 2014, "Síntese e caracterização de carbeto de molibdênio suportado em alumina recoberta por carbono para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch", **Defesa de M.Sc.**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-Brasil.

SCHAIDLE, J.A., LAUSCHE, A.C., Thompson, L.T., 2010, "Effects of sulfur on Mo₂C and Pt/Mo₂C catalysts: Water gas shift reaction", **Journal of Catalysis**, v.272, pp.235-245.

SCHILLING, V., 2002, "As crises do petróleo". Mundo: História por Voltaire Schilling. Disponível em: <
<http://educaterra.terra.com.br/voltaire/mundo/petroleo3.htm>>. Acesso em: 04 de jun. 2014.

SCHWARTZ, V., TEIXEIRA DA SILVA, V., OYAMA, S.T., 2000, "Push-pull mechanism of hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.163, pp.251-268.

SEGURA, MATHEUS LINI. A evolução da matriz energética brasileira: O papel dos biocombustíveis e outras fontes alternativas. In: **Âmbito Jurídico**, Rio Grande, XV, n. 96, jan 2012. Disponível em: <
http://www.ambito-juridico.com.br/site/index.php?n_link=revista_artigos_leitura&artigo_id=11039>
Acesso em: 18 de maio de 2014.

SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., 2003, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", **Applied Catalysis A: General**, v. 253 pp. 337.

SILVA, R. R. C. M., 1992, “Estudo do efeito SMSI em Co/Nb₂O₅ na Síntese de Fischer-Tropsch”, **Tese de D.Sc.**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-Brasil.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. “Identificação espectrométrica de compostos orgânicos”, 7^a.ed., LTC, 2006.

SOARES, L. M. V., “Como obter resultados confiáveis em cromatografia”, **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, pp. 79-84, 2001.

SOLYMOSSI, F., KOÓS, A., UGRAI, I., 2011, “Production of CO-free H₂ from formic acid. A comparative study of the catalytic behavior of Pt metals on a carbon support”, **Journal of Catalysis**, v. 279, pp. 213-219.

SOUSA, Z.S.B., 2013, “Conversão de etanol em produtos de interesse para a indústria petroquímica”, **Tese de D.Sc.**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-Brasil.

SOUSA, L.A., 2009, “Hidrotratamento do óleo de girassol utilizando carbeto de molibdênio suportado”, **Dissertação de M.Sc.**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-Brasil.

SPENCER WEART & AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. The Discovery of Global Warming. Fevereiro, 2013. Disponível em: <<http://www.aip.org/history/climate/impacts.htm#impacts>> Acesso em: 01 nov.2013.

STRAUSS, S.H., WHITMIRE, K.H., SHRIVER, D.F., 1979, “Rhodium(I) Catalyzed Decomposition of Formic Acid”, **Journal of Organometallic Chemistry**, v.174, pp.C59-C62.

TEDSREE, K., LI, T., JONES, S., CHAN, C.W.A., YU, K.M.K, BAGOT, P.A.J., MARQUIS, E.A., SMITH, G.D.W., TSANG, S.C.E., 2011, “Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag–Pd core–shell nanocatalyst”, **Nature Nanotechnology**, v.6, pp. 302-307.

UNIVERSITY OF HAWAII AT MANOA. Carbon emissions to impact climate beyond the day after tomorrow. **ScienceDaily**. Publicado em: 5 de agosto de 2013. Disponível em <www.sciencedaily.com/releases/2013/08/130805152422.htm>. Acesso em: 25 out.2013.

VAN SANTEN, R.A., 1991, "Chemical basis of metal catalyst promotion", **Surface Science**, v. 251/251, pp. 6-11.

VOLPE, L., BOUDART, M., 1985, "Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. Carbides", **Journal of Solid State Chemistry**, v.59, n.3, pp. 348 – 356.

WEIGERT, E.C., ESPOSITO, D.V., CHEN, J.G., 2009, "Cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy studies of electrochemical stability of clean and Pt-modified tungsten and molybdenum carbide (WC and Mo₂C) electrocatalysts", **Journal of Power Sources**, v. 193, pp. 501-506.

WERPY, T., PETERSEN, G., 2004, "Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas", **Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) e the National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, Estados Unidos.

WOO, H.C., PARK, K.Y., KIM, Y.G., NAM, I.S., CHUNG, J.S., LEE, J.S., 1991, "Mixed alcohol synthesis from carbon monoxide and dihydrogen over potassium-promoted molybdenum carbide catalysts", **Applied Catalysis**, v.75, pp.267-280.

WU, Q., CHRISTENSEN, J.M., CHIARELLO, G.L., DUCHSTEIN, L.D.L., WAGNER, J.B., TEMEL, B., GRUNWALDT, J.D., JENSEN, A.D., 2013, "Supported molybdenum carbide for higher alcohol synthesis from syngas", **Catalysis Today**, v. 215, pp. 162-168.

XIANG, M., DEBAO, L., QI, H., LI, W., ZHONG, B., SUN, Y., 2007, "Mixed alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation over potassium promoted β -Mo₂C catalysts", **Fuel**, v.86, pp. 1298–1303.

XIANG, M., LI, D., ZOU, J., LI, W., SUN, Y., SHE, X., 2010, "XPS study of potassium-promoted molybdenum carbides for mixed alcohols synthesis via CO hydrogenation", **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.19, pp. 151-155.

YAMAN, S., 2004, "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks", **Energy Conversion & Management**, v.45, pp.651-671.

YASAKA, Y., YOSHIDA, K., WAKAI, C., MATUBAYASI, N., NAKAHARA, M., 2006, "Kinetic and Equilibrium Study on Formic Acid Decomposition in Relation to the Water-Gas-Shift Reaction", **The Journal of Physical Chemistry A**, v.110, pp. 11082-11090.

YOSHIDA, T., YAMAGATA, T., TULIP, T.H., IBERS, J.A., OTSUKA, S., 1978, Cis Dihydride Diphosphine Complexes of Platinum (II) and Their Dehydrogenation to Form Dimeric Platinum (0) Complexes. The Structure of $[\text{Pt}(\text{t-Bu})_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{t-Bu})_2]_2$, **American Chemical Society**, v.100, pp.2063-2073.

ZHOU, X., HUANG, Y., XING, W., LIU, C., LIAO, J., LU, T., 2009, "High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd-Au/C and Pd-Ag/C", **Chemical Communication**, pp. 3540 – 3542.

APÊNDICE

A: FUNCIONAMENTO DA UNIDADE CATALÍTICA

A representação esquemática da unidade empregada para a realização dos testes catalíticos foi mostrada na Figura 3.2. Apresenta-se a seguir uma descrição da mesma.

Os gases utilizados, fornecidos em cilindros, são direcionados aos controladores de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) através de tubos de aço de 1/8" de diâmetro. As vazões dos gases são ajustadas no painel de controle (MKS, modelo Type 247).

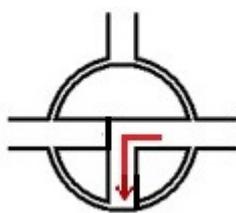
No presente trabalho, o reator utilizado foi construído em quartzo com formato de tubo "U" com 6 mm de diâmetro e contendo um bulbo de 12 mm de diâmetro, no qual o precursor ($x\%$ HMA/C_{ativado}) era acomodado sobre lã de quartzo. O reator era posicionado no interior de um forno cuja programação de temperatura era efetuada por um controlador/programador de temperatura (Therma, modelo TH 2031P). As temperaturas das linhas entre o saturador e o reator e entre o reator e o cromatógrafo eram mantidas a 130 °C, a fim de evitar a condensação de ácido fórmico.

Os gases que saíam do reator eram enviados a um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-2014) para quantificação dos reagentes e compostos formados. De lá, eram direcionados para o bolhômetro (medição da vazão) e, por fim, para a exaustão.

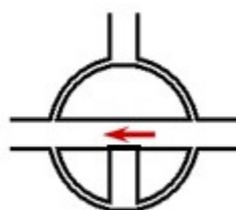
A alimentação do reagente (ácido fórmico) dava-se através de um saturador com cilindro interno de 35 mm de diâmetro e cilindro externo de 55 mm de diâmetro. As alturas do cilindro interno e externo eram, respectivamente, de 210 mm e 223 mm. O cilindro interno era abastecido com ácido fórmico por meio de uma seringa graduada de vidro, com volume de 50 mL, e o abastecimento de ácido era efetuado por meio de uma torneira de vidro de 3 vias. Uma tubulação de vidro de 6 mm de diâmetro conectava a seringa e a torneira de 3 vias ao saturador.

É importante salientar que o sistema era abastecido inicialmente com ácido fórmico até um nível de 12 cm, contado a partir da base interna do saturador. À medida que o ácido era utilizado seu volume diminuía, sendo que após 44 h de reação esta queda correspondia a 1 cm do nível do ácido no saturador (nível inferior da faixa de segurança pré-estabelecida). Assim, antes do início da nova corrida, o ácido era

reposto até atingir a marca inicial, por meio da seringa acoplada ao saturador, fazendo com que o sistema atuasse em uma faixa de segurança que permitia sempre operar com um nível de ácido suficiente para gerar sempre uma quantidade de vapor de ácido homogênea. A torneira de três vias tinha por função evitar a entrada de ar no saturador, quando posicionada conforme a Figura A.1A. Tal procedimento era necessário antes da reposição de ácido no saturador, retirando o ar da linha. Em seguida, a torneira era posicionada conforme Figura A.1B, afim de que o ácido fosse repostado ao sistema.



A) Torneira posicionada para retirada de ar da linha.



B) Torneira posicionada para reposição de ácido no saturador.

Figura A.1 - Representação esquemática das posições da torneira de três vias (Adaptado de SOUSA, 2013).

Um banho termostático foi utilizado para manter a temperatura do saturador constante e igual a 25 °C, correspondendo a um teor de ácido na corrente gasosa (argônio + ácido fórmico) igual a 5,6 % (v/v) ou a uma vazão de ácido igual a 1,78 mL min⁻¹. A água circulava do banho até a camisa que envolvia o saturador por meio de mangueiras de borracha, com diâmetro de 0,5 mm, e isoladas com espuma, a fim de que a perda de calor da água fosse minimizada. O saturador era isolado com manta cerâmica, a fim de evitar que ocorresse troca de calor com o ambiente, mantendo a temperatura do ácido fórmico constante. Um termopar colocado na parte superior do saturador (poço) era usado para medir o valor correto desta temperatura.

B: FATORES CROMATOGRÁFICOS

Para determinação da conversão e seletividade, utilizou-se o método de quantificação por injeção de um padrão interno. Optou-se por escolher o N₂ como padrão interno, por não estar presente nos reagentes e produtos, ser altamente estável e sua eluição ser próxima aos compostos de interesse, mas de maneira que seja possível separá-lo destes compostos (SOARES, 2001).

Como mencionado no Capítulo 3, item 3.2.5, foram utilizadas duas colunas cromatográficas para separação dos produtos (PBQ e PM), sendo que alguns deles foram detectados em ambos os cromatogramas. Por este motivo, para estes compostos seriam obtidos dois valores de fatores de resposta.

Para que os cálculos pudessem ser efetuados, uma mistura de composição conhecida contendo o N₂ e o gás cujo fator de resposta se desejava calcular (H₂, CO₂, CO e ácido fórmico) era injetada no cromatógrafo. Considerando-se que o fator de resposta do N₂ é 42 (referência) e que a fração molar do N₂ era conhecida, o fator de resposta do outro gás era calculado através da Equação B.1.

$$Y_{N_2} = \left(\frac{\frac{A_{N_2}}{f_{N_2}}}{\frac{A_{N_2}}{f_{N_2}} + \frac{A_{gás}}{f_{gás}}} \right) \quad (\text{Eq.B.1})$$

Onde:

Y_{N_2} é a fração volumétrica do N₂;

A_{N_2} é a área obtida do cromatograma para o N₂;

$A_{gás}$ é a área obtida do cromatograma para o gás que se deseja saber o fator de resposta;

f_{N_2} é o fator de resposta do N₂ (42);

$f_{gás}$ é o fator de resposta do gás analisado.

Seguindo a metodologia descrita, foi possível determinar o fator de resposta para os gases presentes na reação de decomposição do ácido fórmico, conforme pode ser visualizado na Tabela B.1.

Tabela B.1 - Fatores de resposta dos compostos envolvidos na reação.

Composto	Fator de resposta
H ₂	574
CO	48
CO ₂	29
Ácido fórmico	195
N ₂	42

As áreas corrigidas dos compostos CO₂ e ácido fórmico eram obtidas através da divisão da área do cromatograma pelo fator de resposta encontrado para a coluna PBQ.

Entretanto, para os compostos H₂, CO e N₂, que eram observados em ambas as colunas, foi necessário calcular um fator de coluna, o qual é resultado da divisão da área do cromatograma do composto obtido na PBQ pela área do composto obtido na PM, quando injetado puro, obtendo, assim, um valor único. Neste caso, a área corrigida era obtida pela Equação B.2.

$$\text{Área corrigida} = \frac{\text{Área cromatograma} \times \text{fator de coluna}}{\text{fator de resposta}} \quad (\text{Eq.B.2})$$

Os valores de fator de coluna encontram-se na Tabela B.2.

Tabela B.2 - Fatores de coluna de alguns compostos.

Composto	Fator de coluna (PBQ/PM)
N ₂	1,2
H ₂	1,4
CO	0,98

O cálculo descrito é um artifício matemático e é interpretado como se todos os compostos eluíssem em apenas única coluna, neste caso, na PBQ.

Com os valores das áreas corrigidas dos compostos, foi possível efetuar o cálculo da conversão do ácido fórmico e da distribuição de produtos, conforme Equação 3.1 e Equação 3.2, do Item 3.2.5, do Capítulo 3.

Além de H₂, CO₂ e CO houve a formação de água durante a realização dos testes catalíticos, em todas as temperaturas e em todos os catalisadores utilizados. Porém, devido a sua difícil quantificação, os resultados apresentados na Seção 4.5.1 estão em base seca.

C: CÁLCULO DO NÚMERO DE ÁTOMOS DE K E MO PRESENTES NO CATALISADOR K-Mo₂C/C_{ATIVADO}

10 % K₂O → 0,1 g de K₂O

10 % Mo₂C → 0,1 g de Mo₂C

As massas molares de Mo₂C e de K₂O são, respectivamente, 204 g mol⁻¹ e 94,2 g mol⁻¹. Para o K tem-se que:

94,2 g → 2 x (6,023 x 10²³) átomos de K

0,1 g → y

y = 1,28 x 10²¹ átomos de K

Analogamente, para o Mo tem-se:

204 g → 2 x (6,023x10²³) átomos de Mo

0,1 g → z

z = 5,9 x 10²⁰ átomos de Mo