

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO A PARTIR DAS REAÇÕES DE REFORMA COM VAPOR
D'ÁGUA E REFORMA OXIDATIVA DO ETANOL**

Andréia Cristina Furtado

Eng^a Química, UEM, 2009

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Tese de Doutorado submetida à
Universidade Estadual de Maringá,
como parte dos requisitos necessários
à obtenção do Grau de Doutora em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá-PR-Brasil

Agosto de 2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

F992s Furtado, Andréia Cristina
Síntese e avaliação de catalisadores para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol / Andréia Cristina Furtado. -- Maringá, 2009.
xvi, 188 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador : Prof. Dr. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado.

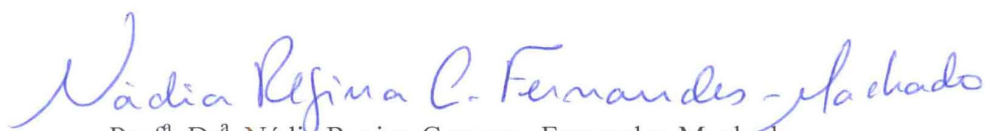
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

1. Hidrogênio - Produção. 2. Hidrogênio - Reforma de etanol - Vapor d'água. 3. Hidrogênio - Reforma oxidativa de etanol. 4. Catalisador - Avaliação. 5. Catalisador - Suporte - Avaliação. 6. Catalisador - Fase ativa - Avaliação. I. Machado, Nádia Regina Camargo Fernandes, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da tese de doutorado apresentada por Andréia Cristina Furtado perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 31 de Agosto de 2009.



Prof.^a. Dr.^a. Nádya Regina Camargo Fernandes-Machado

Orientadora

COMISSÃO JULGADORA



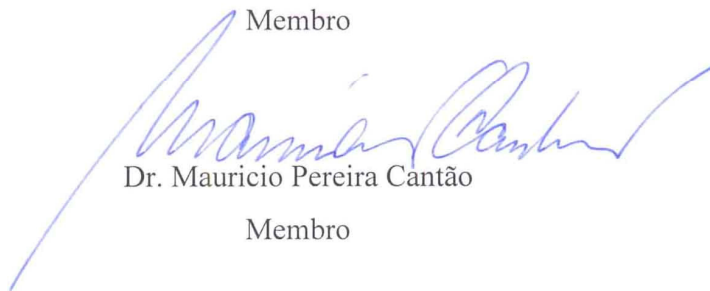
Prof. Dr. Flávio Faria de Moras

Membro



Prof. Dr. Marcio Schwaab

Membro



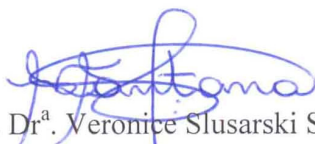
Dr. Mauricio Pereira Cantão

Membro



Dr.^a. Denise Maria Malachini Miotto Bigatão

Membro



Prof.^a. Dr.^a. Veronice Slusarski Santana

Membro

Aos meus pais, Antônio e Neusa, ao meu esposo Ivo e aos meus filhos Paola e Victor Hugo que sempre me apoiaram nos momentos mais difíceis e depositaram em mim toda sua confiança.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente e, sobretudo a Deus por ter me dado forças para chegar até o fim.

À amiga e orientadora Prof^a. Dr^a. Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado pelo permanente incentivo e diretrizes seguras.

Aos engenheiros e amigos Valmir Calsavara e Christian Gonçalves Alonso, pelas horas compartilhadas e pelas úteis sugestões de trabalho.

Aos alunos de iniciação científica pela colaboração na realização dos experimentos.

A todos os funcionários e docentes do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

Àquelas pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM) pela disponibilização do Difratorômetro de Raios-X.

Ao Prof. Antonio Medina Neto pela realização das análises de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC/DQ/UFScar) e ao aluno Eduardo Baston pelas análises de DRS no UV-vis.

À COPEL/LACTEC pelo apoio financeiro para a realização da tese, que buscou contribuir e dar continuidade aos trabalhos que vêm sendo desenvolvidos no Departamento de Engenharia Química da UEM, com o apoio da COPEL Geração.

Ao Programa ANEEL de pesquisa e desenvolvimento, cujo projeto insere o Paraná em uma posição de destaque nacional no cenário das células a combustível.

Ao CNPQ pela bolsa de estudos concedida.

“Na Natureza não há castigo nem prêmios, só conseqüências.”
(Provérbio Chinês)

SUMÁRIO

Índice de Figuras	i
Índice de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Fundamentação Teórica	4
2.2 – Avaliação Termodinâmica dos Processos de Produção de Hidrogênio	9
2.2.1 – Análise Termodinâmica da Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água	9
2.2.2 – Análise Termodinâmica da Reação de Reforma Oxidativa do Etanol	14
2.3 – Processos de Produção de Hidrogênio	16
2.3.1 – Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água	16
A) Influência do Método de Síntese dos Catalisadores e das Condições Reacionais na Reforma do etanol	17
B) Efeito da Fase Ativa dos Catalisadores na Reação	22
C) Papel do Suporte na Reforma do Etanol	30
2.3.2 – Reação de Reforma Oxidativa do Etanol com Vapor d'Água	37
A) Influência das Condições Reacionais na Reforma Oxidativa do Etanol	37
B) Efeito da Fase Ativa na Reação	39
C) Influência do Suporte na Reação de Reforma Oxidativa do Etanol	47
2.4 – Técnicas de Caracterização dos Catalisadores	50
2.4.1 – Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N ₂	50
2.4.2 – Redução à Temperatura Programada (RTP)	51
2.4.3 – Difração de Raios-X (DRX)	61
2.4.4 – Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada (DTP-H ₂)	70
2.4.5 – Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP-NH ₃)	75
2.4.6 – Reação de Decomposição do Isopropanol	77
2.4.7 – Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	78
2.4.8 – Termogravimetria (TG)/Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	84

3 – MATERIAIS E MÉTODOS	89
3.1 – Seleção dos Metais da Fase Ativa e Óxidos para o Suporte	89
3.2 – Síntese dos Catalisadores	90
3.2.1 – Preparo do Suporte	90
A) Síntese da γ e α - Al_2O_3	90
B) Síntese do Nb_2O_5	91
C) Síntese do $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	91
D) Procedimento de Impregnação	91
3.3 – Caracterização dos Catalisadores	92
3.3.1 – Espectroscopia de Absorção Atômica	93
3.3.2 - Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N_2	94
3.3.3 - Redução à Temperatura Programada	95
3.3.4 - Difração de Raios-X	96
3.3.5 - Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada	97
3.3.6 – Acidez dos Catalisadores	99
A) Dessorção de Amônia à Temperatura Programada	100
B) Reação de Decomposição do Isopropanol	100
3.3.7 - Espectroscopia de Reflectância Difusa	102
3.3.8 - Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial	103
3.4 – Testes Catalíticos	104
3.4.1 – Unidade Reacional	104
3.4.2 – Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água	105
3.4.3 – Reação de Reforma Oxidativa do Etanol	107
3.4.4 – Equações para Avaliação dos Parâmetros Reacionais	107
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
4.1 – Caracterização dos Catalisadores na Etapa de Seleção da Fase Ativa do Metal e das Condições Reacionais	109
4.1.1 – Espectroscopia de Absorção Atômica	109
4.1.2 - Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N_2	109
4.1.3 - Redução à Temperatura Programada	110
4.1.4 - Difração de Raios-X	114
4.1.5 - Dessorção de Amônia à Temperatura Programada	118
4.1.6 - Reação de Decomposição do Isopropanol	120

4.1.7 - Espectroscopia de Reflectância Difusa	121
4.1.8 - Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial	123
4.2 – Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água para a Seleção da Fase Ativa do Metal e das Condições Reacionais	126
4.2.1 – Conversão do Etanol, Seletividade e Desativação para os Catalisadores Suportados em γ -Al ₂ O ₃	126
4.2.2 – Conversão do Etanol, Seletividade, Estabilidade e Desativação para os Catalisadores Suportados em α -Al ₂ O ₃	132
4.3 – Caracterização dos Catalisadores da Etapa de Seleção do Suporte para Catalisadores Ni-Cu	135
4.3.1 – Espectroscopia de Absorção Atômica	135
4.3.2 - Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N ₂	135
4.3.3 - Redução à Temperatura Programada	136
4.3.4 - Difração de Raios-X	140
4.3.5 - Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada	143
4.3.6 - Dessorção de Amônia à Temperatura Programada	144
4.3.7 - Reação de Decomposição do Isopropanol	147
4.3.8 - Espectroscopia de Reflectância Difusa	148
4.3.9 - Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial	150
4.4 – Efeito do Suporte para Catalisadores Ni-Cu na Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água	152
4.4.1 – Conversão do Etanol e Desativação Catalítica	152
4.4.2 – Seletividade Catalítica e Estabilidade para a Produção de H ₂	153
4.5 – Reação de Reforma Oxidativa do Etanol	163
4.5.1 – Conversão dos Reagentes e Desativação Catalítica	164
4.5.2 – Seletividade Catalítica e Estabilidade para a Produção de H ₂	166
5 – CONCLUSÕES	174
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1** – Exemplo de célula a combustível movida a hidrogênio. 5
- Figura 2** - Diagrama simplificado da obtenção do hidrogênio a partir das fontes renováveis (SILVA *et al.*, 2003). 7
- Figura 3** – Frações relativas das reações de resposta que envolvem o etanol, como função da temperatura, a $P = 1 \text{ atm}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$ (FISHTIK *et al.*, 2000). 11
- Figura 4** – Frações relativas das reações de resposta que envolvem o etanol, como função da quantidade inicial de água, a $T = 527 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$ e $n^0_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1 \text{ mol}$ (FISHTIK *et al.*, 2000). 12
- Figura 5** – Região com as condições reacionais para a formação de carbono (MAS *et al.*, 2006). 13
- Figura 6** – Produtos da reforma do etanol como função da temperatura a 1 atm para uma alimentação água/etanol equimolar (ROSSI *et al.*, 2009). 14
- Figura 7** – (a) Conversão do etanol como função do tempo: $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 40000 \text{ h}^{-1}$. (b) Tamanho médio de partícula avaliado por medidas de TEM: $t = 20 \text{ h}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 40000 \text{ h}^{-1}$ (FRUSTERI *et al.*, 2004). 26
- Figura 8** – Seletividade a H_2 vs. tempo de reação: $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 40000 \text{ h}^{-1}$ (▲) Rh/MgO, (△) Co/MgO, (□) Ni/MgO, (■) Pd/MgO (FRUSTERI *et al.*, 2004). 26
- Figura 9** – Mecanismo de reação da reforma com vapor d'água. SR – reação de reforma com vapor d'água e WG – reação de deslocamento (FRUSTERI *et al.*, 2004). 27
- Figura 10** – Seletividades para os produtos da reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador 11% Ni (símbolos cheios) e 20% Ni (símbolos vazios) versus temperatura: (a) (■) H_2 , (●) CO, (▲) CO_2 , (◆) CH_4 ; (b) (■) C_2H_4 , (●) C_2H_6 , (▲) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (FIERRO *et al.*, 2005). 40
- Figura 11** – (a) Conversão do etanol; (b)-(h) Seletividades para os produtos da reforma oxidativa do etanol (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) sobre os catalisadores bimetálicos [(■) 19,4% Ni-0,6% Cu/ Al_2O_3 , (△) 19,2% Ni-0,65% Cr/ Al_2O_3 , (●) 20,1% Ni-0,7% Zn/ Al_2O_3 , (◇) 19,6% Ni-0,6% Fe/ Al_2O_3] (FIERRO *et al.*, 2005). 42
- Figura 12** – Desempenho catalítico dos catalisadores 20% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 20% Ni-3% M/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M = Cu, Co, Zn, Ce e Mg) na reforma autotérmica do etanol (YOUN *et* 44

al., 2006).

Figura 13 – Desempenho do catalisador 20% Ni-x% Cu/ γ -Al₂O₃ (x = 0, 3, 5 e 7) na 44 reforma autotérmica do etanol (YOUN *et al.*, 2006).

Figura 14 – Esquema de reação para a reforma oxidativa do etanol sobre o 46 catalisador Pt-Ru/ZrO₂ (BI *et al.*, 2007).

Figura 15 – Seletividades para CO, CO₂ e CH₄ sobre os catalisadores Ni/Zr-Ce-X (X 49 = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) com relação à razão molar Ce/Zr. Dados coletados após 15 h de reação (YOUN *et al.*, 2008).

Figura 16 – Seletividade para hidrogênio na reforma autotérmica do etanol sobre os 50 catalisadores Ni/Zr-Ce-X (X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) a 500 °C (YOUN *et al.*, 2008).

Figura 17 – Efeito da carga de cobre nos perfis de RTP. Temperatura de calcinação = 51 550 °C (MARIÑO *et al.*, 1998).

Figura 18 – (a) Efeito da temperatura de calcinação nos perfis de RTP e (b) Efeito da 52 adição de K e Ni nos perfis de RTP. Temperatura de calcinação = 550 °C (MARIÑO *et al.*, 1998).

Figura 19 – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores Cu/Nb₂O₅ 53 e Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ preparados por impregnação (I), troca iônica (T) e precipitação (P) (MAROCHIO e FERNANDES-MACHADO, 1999).

Figura 20 – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores (a) 5% 54 Ni/ZrO₂, (b) 5% Ni/CeO₂, (c) 5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, (d) 10% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e (e) 1,5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (MOITINHO *et al.*, 2001).

Figura 21 – Perfis de redução à temperatura programada dos suportes e da mistura 54 física NiO + ZrO₂ (MOITINHO *et al.*, 2001).

Figura 22 – RTP para (a) Nb₂O₅ puro, (b) 2% Ni/Nb₂O₅, (c) 6% Ni/Nb₂O₅, (d) 10% 56 Ni/Nb₂O₅ e (e) 15% Ni/Nb₂O₅ (CHARY *et al.*, 2004).

Figura 23 – Redução a temperatura programada em 5% H₂/Ar (30 mL/min) para as 57 amostras óxidas preparadas: (a) Ni/Al₂O₃, (b) Cu(1)Ni/Al₂O₃, (c) Cu(3)Ni/Al₂O₃, (d) Cu(5)Ni/Al₂O₃, (e) Cu(7,5)Ni/Al₂O₃, (f) Cu(10)Ni/Al₂O₃ (LEE *et al.*, 2004).

Figura 24 – Perfis de RTP para os catalisadores 20Ni_xCu (x = 0, 3, 5 e 7) (YOUN *et* 58 *al.*, 2006).

Figura 25 – TPR do NiO (A), 8% Ni/ α -Al₂O₃ (B), 16% Ni/ α -Al₂O₃ (C), 8% Ni/ γ - 59 Al₂O₃ (D) e 16% Ni/ γ -Al₂O₃ (E) (ALBERTON *et al.*, 2007).

Figura 26 – Perfis de RTP para os catalisadores (a) com impregnação inicial do níquel e (b) com impregnação inicial do cobre (MAIA *et al.*, 2007). 60

Figura 27 – Perfis de RTP (a) Zr-Ce-X (X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) e (b) Ni/Zr-Ce-X (X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) (YOUN *et al.*, 2008). 61

Figura 28 – Efeito da carga de cobre no espectro de DRX (MARIÑO *et al.*, 1998). 62

Figura 29 – (a) Efeito da temperatura de calcinação no espectro de DRX para a amostra 2,17% Cu/4% Ni/K/ γ -Al₂O₃ e (b) Efeito da temperatura de calcinação no espectro de DRX para a amostra 4,75% Cu/4% Ni/K/ γ -Al₂O₃ (MARIÑO *et al.*, 1998). 63

Figura 30 – Efeito da quantidade de níquel no espectro de DRX para amostras com fração mássica de Cu igual a 6% (MARIÑO *et al.*, 2001). 64

Figura 31 – DRX do NiO-CeO₂-ZrO₂ mostrando o efeito da razão Ce/Zr na posição dos picos. Picos correspondentes à solução sólida CeO₂-ZrO₂ (SS) e NiO (Ni) são marcados (SRINIVAS *et al.*, 2003). 64

Figura 32 – DRX das amostras óxidas preparadas: (a) Ni/Al₂O₃, (b) Cu(1)Ni/Al₂O₃, (c) Cu(5)Ni/Al₂O₃, (d) Cu(7,5)Ni/Al₂O₃ e (e) Cu(10)Ni/Al₂O₃ (LEE *et al.*, 2004). 65

Figura 33 – Perfil de difração de raios-X do catalisador 6% Ni/3% Cu/ZrO₂ (BERGAMASCHI *et al.*, 2005). 66

Figura 34 - Perfis de difração de raios-X para a amostra 10% Cu/ZnO antes da redução (a), após redução a 400 °C (b) e após a reforma do etanol (c) (■)ZnO; (▲) CuO (●) Cu (HOMS *et al.*, 2006). 67

Figura 35 - Perfis de difração de raios-X para a amostra 10% Ni/ZnO antes da redução (a), após redução a 400 °C (b) e após a reforma do etanol (c) (■)ZnO; (▲) NiO (●) Ni (HOMS *et al.*, 2006). 68

Figura 36 – Análises de DRX para α -Al₂O₃ (A), 8% Ni/ α -Al₂O₃ (B), 16% Ni/ α -Al₂O₃ (C), γ -Al₂O₃ (D), 8% Ni/ γ -Al₂O₃ (E) e 16% Ni/ γ -Al₂O₃ (F) (ALBERTON *et al.*, 2007). 69

Figura 37 – DRX dos suportes Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂, Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ e Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (BIROT *et al.*, 2008). 70

Figura 38 – Perfis de DTP de 0,1 g do catalisador () 10% Ni/Al₂O₃ pré-tratado a 500 °C, (+) 17% Ni/Al₂O₃ pré-tratado a 230 °C e (◇) 17% Ni/Al₂O₃ pré-tratado a 500 °C (SMEDS *et al.*, 1996). 71

Figura 39 – DTP de H₂ para os catalisadores Ni/SiO₂. (●) 1,1% Ni/SiO₂ (15 m²/g), 73

- (▲) 4,3% Ni/SiO₂ (15 m²/g), (■) 4,5% Ni/SiO₂ (15 m²/g) e (○) 4,5% Ni/SiO₂ (255 m²/g) (BOUDJAHM *et al.*, 2004).
- Figura 40** - Dessorção de NH₃ à temperatura programada nos catalisadores reduzidos 76 (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007).
- Figura 41** – Espectro de DRS dos catalisadores de platina calcinados (PASSOS *et al.*, 1998). 80
- Figura 42** – Perfis de DRS para os catalisadores (a) 5% Ni/ZrO₂, (b) 5% Ni/CeO₂, 81 (c) 5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, (d) 10% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e (e) 1,5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (MOITINHO *et al.*, 2001).
- Figura 43** – Espectros de DRS dos catalisadores NiO-CeO₂-ZrO₂ revelando o efeito 82 da razão Ce/Zr; as bandas d-d devido ao Ni²⁺ e Ni⁺ são marcadas (SRINIVAS *et al.*, 2003).
- Figura 44** – DRS-UV-vis para os catalisadores bimetálicos suportados, calcinados a 83 400 °C por 4 h (FURTADO, 2004).
- Figura 45** – Espectros de DRS no UV-vis para (a) precursor hidrotalcita e (b) 84 catalisador 10% Cu/ZnO/Al₂O₃ calcinado (TURCO *et al.*, 2004).
- Figura 46** - Perfis de DSC para os catalisadores suportados em γ-Al₂O₃: (a) 11,73% 85 Ni-1,40% B/γ-Al₂O₃, (b) 11,61% Ni-0,49% La-1,53% B/γ-Al₂O₃, (c) 11,18% Ni-0,75% La-1,47% B/γ-Al₂O₃, (d) 10,76% Ni-1,02% La-1,42% B/γ-Al₂O₃, (e) 9,52% Ni-2,02% La-1,42% B/γ-Al₂O₃, (f) 8,28% Ni-3,10% La-1,55% B/γ-Al₂O₃ (HOU *et al.*, 2004).
- Figura 47** – Curvas termogravimétricas para os precursores catalíticos (ALONSO *et al.*, 2009). 87
- Figura 48** – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores 111 bimetálicos suportados em γ-Al₂O₃.
- Figura 49** – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores 111 bimetálicos suportados em α-Al₂O₃.
- Figura 50** – DRX para o suporte γ-Al₂O₃ e os catalisadores Ni-Cu/γ-Al₂O₃, Pt-Cu/γ- 115 Al₂O₃ e Pd-Cu/γ-Al₂O₃, calcinados a 550 °C. (●) CuO, (+) NiAl₂O₄ e (◆) Pt.
- Figura 51** – DRX para o suporte α-Al₂O₃ e os catalisadores Ni-Cu/α-Al₂O₃ e Pt- 117 Cu/α-Al₂O₃, calcinados a 550 °C. (●) CuO, (*) NiO e (◆) Pt.
- Figura 52** – Dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida sobre o 118 suporte γ-Al₂O₃ e catalisadores Ni-Cu/γ-Al₂O₃, Pt-Cu/γ-Al₂O₃ e Pd-Cu/γ-Al₂O₃ após

redução.

Figura 53 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte γ -Al₂O₃ e os catalisadores Pt-Cu/ γ -Al₂O₃, Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ e Pd-Cu/ γ -Al₂O₃. 122

Figura 54 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte α -Al₂O₃ e os catalisadores Ni-Cu/ α -Al₂O₃ e Pt-Cu/ α -Al₂O₃. 122

Figura 55 – Curvas termogravimétricas para os suportes α - e γ -Al₂O₃ sem qualquer tratamento térmico. 124

Figura 56 – Análise de DSC para os suportes α - e γ -Al₂O₃ sem qualquer tratamento térmico. 125

Figura 57 – Conversão do etanol na reação de reforma do etanol com vapor d'água para os diferentes valores de velocidade espacial (1 = 70 dm³/h.g_{cat}; 2 = 60 dm³/h.g_{cat} e 3 = 50 dm³/h.g_{cat}) testados em cada razão H₂O/C₂H₅OH analisada, para os catalisadores bimetálicos suportados em γ -Al₂O₃. 127

Figura 58 – Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água para os diferentes valores de velocidade espacial (1 = 70 dm³/h.g_{cat}; 2 = 60 dm³/h.g_{cat} e 3 = 50 dm³/h.g_{cat}) testados em cada razão H₂O/C₂H₅OH analisada, para o catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃. 128

Figura 59 – Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água para os diferentes valores de velocidade espacial (1 = 70 dm³/h.g_{cat}; 2 = 60 dm³/h.g_{cat} e 3 = 50 dm³/h.g_{cat}) testados em cada razão H₂O/C₂H₅OH analisada, para o catalisador Pt-Cu/ γ -Al₂O₃. 129

Figura 60 – Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água para os diferentes valores de velocidade espacial (1 = 70 dm³/h.g_{cat}; 2 = 60 dm³/h.g_{cat} e 3 = 50 dm³/h.g_{cat}) testados em cada razão H₂O/C₂H₅OH analisada, para o catalisador Pd-Cu/ γ -Al₂O₃. 129

Figura 61 - Conversão do etanol na reação de reforma do etanol com vapor d'água, realizada com razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}, para os catalisadores Ni-Cu/ α -Al₂O₃ e Pt-Cu/ α -Al₂O₃. 132

Figura 62 - Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água, realizada com razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}, para o catalisador Ni-Cu/ α -Al₂O₃. 133

Figura 63 - Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água, realizada com razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}, para 133

o catalisador Pt-Cu/ α -Al₂O₃.

Figura 64 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores Ni-Cu 137 sobre diferentes suportes.

Figura 65 – Perfis de redução à temperatura programada para os suportes 137 parcialmente redutíveis Nb₂O₅ e Ce_xZr_{1-x}O₂.

Figura 66 – Perfis de redução à temperatura programada para o CuO e NiO. 138

Figura 67 – DRX para o suporte Ce_xZr_{1-x}O₂ e o catalisador Ni-Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂, 140 calcinado a 550 °C. (*) NiO.

Figura 68 – DRX para o suporte Nb₂O₅ e o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅, calcinado a 141 550 °C. (●) CuO, (*) NiO, (▼) NiNb₂O₆ e (■) Ni_{0,33}Nb_{24,66}O₁₂.

Figura 69 – DRX para o suporte ZnO e o catalisador Ni-Cu/ZnO, calcinado a 141 550 °C. (▲) (Cu_{0,2}Ni_{0,8})O.

Figura 70 – Dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida sobre o 144 suporte Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ e o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, após redução.

Figura 71 – Dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida sobre o 145 suporte Nb₂O₅ e o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅, após redução.

Figura 72 – Dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida sobre o 145 suporte ZnO e o catalisador Ni-Cu/ZnO, após redução.

Figura 73 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte Nb₂O₅ e o catalisador Ni- 148 Cu/Nb₂O₅.

Figura 74 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ e o catalisador Ni- 149 Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂.

Figura 75 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte ZnO e o catalisador Ni- 149 Cu/ZnO.

Figura 76 – Curva termogravimétrica para os suportes Nb₂O₅ e Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ e ZnO, 150 sem qualquer tratamento térmico.

Figura 77 – Análise de DSC para os suportes Nb₂O₅ e Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ e ZnO, sem 151 qualquer tratamento térmico.

Figura 78 – Valores para a conversão do etanol, em função do tempo de reação entre 152 o etanol e vapor d'água, para os catalisadores e respectivos suportes da segunda etapa. Condições reacionais: m_{cat} = 2,5 g, T = 400 °C, velocidade espacial = 70 dm³/h.g_{cat} e H₂O/C₂H₅OH = 10:1.

Figura 79 – Desativação catalítica para os catalisadores e respectivos suportes, após 153

8 h sob as condições reacionais: $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Figura 80 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o 154
etanol e vapor d'água, para o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. Condições reacionais:
 $m_{\text{cat}} = 2,5\text{ g}$, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Figura 81 – Energia livre de *Gibbs* versus temperatura. 155
(\diamond) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$; (\circ) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$;
(\square) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (HAGA *et al.*, 1997).

Figura 82 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o 157
etanol e vapor d'água, para o suporte Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5\text{ g}$,
 $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Figura 83 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o 158
etanol e vapor d'água, para o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} =$
 $2,5\text{ g}$, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Figura 84 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o 160
etanol e vapor d'água, para o suporte Nb₂O₅. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5\text{ g}$, $T =$
 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Figura 85 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o 161
etanol e vapor d'água, para o catalisador Ni-Cu/ZnO. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} =$
 $2,5\text{ g}$, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Figura 86 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o 162
etanol e vapor d'água, para o suporte ZnO. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5\text{ g}$, $T =$
 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Figura 87 – Estabilidade catalítica média para a produção do hidrogênio para os 163
catalisadores e respectivos suportes.

Figura 88 – Conversão do etanol versus tempo de reação, durante a reação de 165
reforma oxidativa do etanol, para os catalisadores Ni-Cu nos diversos suportes. $T =$
 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

Figura 89 – Desativação catalítica, após 8 h de teste, para os catalisadores Ni/Cu 166
avaliados na reforma oxidativa do etanol. $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade espacial =
 $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

Figura 90 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de 167
reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃. Condições reacionais:

$m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

Figura 91 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de 168 reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/ α - Al_2O_3 . Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

Figura 92 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de 170 reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

Figura 93 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de 171 reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/ Nb_2O_5 . Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

Figura 94 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de 172 reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/ ZnO . Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Rotas da reação de reforma do etanol com vapor d'água (NI <i>et al.</i> , 2007).	10
Tabela 2 – Fração molar de hidrogênio para R1 = 10 (SILVA JÚNIOR <i>et al.</i> , 2001).	15
Tabela 3 – Dispersão das partículas de níquel como função do método de preparação e carga de cobre (CHOI e LEE, 2001).	72
Tabela 4 – Resultados dos pulsos de quimissorção de H ₂ para os catalisadores Ni/CeZrO ₂ (BISWAS e KUNZRU, 2007).	74
Tabela 5 – Resultados da quimissorção de hidrogênio para os catalisadores reduzidos (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ <i>et al.</i> , 2007).	74
Tabela 6 – Dispersão do metal e tamanho da partícula do metal de catalisadores 1% Rh/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (BIROT <i>et al.</i> , 2008).	75
Tabela 7 – Acidez dos catalisadores de níquel reduzidos por dessorção de NH ₃ à temperatura programada (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ <i>et al.</i> , 2007).	76
Tabela 8 – Catalisadores sintetizados em cada etapa experimental.	92
Tabela 9 – Concentração molar dos produtos gasosos da reação de reforma do etanol com vapor d'água na mistura padrão de calibração.	106
Tabela 10 – Fator de correção dos produtos líquidos (DIETZ, 1967).	107
Tabela 11 – Composição química (% em massa) dos catalisadores sintetizados na primeira etapa.	109
Tabela 12 – Análise textural para os suportes γ - e α -Al ₂ O ₃ .	110
Tabela 13 – Análise textural dos catalisadores sintetizados na primeira etapa.	110
Tabela 14 – Consumo teórico de hidrogênio para a redução dos óxidos metálicos, porcentagens de redução e consumo de hidrogênio durante a redução dos óxidos.	112
Tabela 15 – Planos de difração para cada pico associado aos óxidos metálicos dos catalisadores Ni-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ , Pt-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ e Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ .	115
Tabela 16 – Planos de difração para cada pico associado aos óxidos metálicos dos catalisadores Ni-Cu/ α -Al ₂ O ₃ e Pt-Cu/ α -Al ₂ O ₃ .	117
Tabela 17 – Acidez total para o suporte γ -Al ₂ O ₃ e catalisadores Ni-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ , Pt-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ e Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ após redução.	119
Tabela 18 – Acidez total para o suporte α -Al ₂ O ₃ e catalisadores Ni-Cu/ α -Al ₂ O ₃ e Pt-Cu/ α -Al ₂ O ₃ após redução.	120
Tabela 19 – Quantidade de sítios ácidos e básicos específicos para a γ -Al ₂ O ₃ e os	120

catalisadores Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, Pt-Cu/ γ -Al₂O₃ e Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.

Tabela 20 – Quantidade de sítios ácidos e básicos específicos para o suporte α -Al₂O₃ e os catalisadores Ni-Cu/ α -Al₂O₃ e Pt-Cu/ α -Al₂O₃. 121

Tabela 21 – Desativação catalítica determinada a partir da reação realizada com razão H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}. 127

Tabela 22 – Composição química (% em massa) dos catalisadores sintetizados na etapa de seleção do suporte para catalisadores Ni-Cu. 135

Tabela 23 – Análise textural dos suportes. 135

Tabela 24 – Análise textural dos catalisadores Ni-Cu nos diferentes suportes. 136

Tabela 25 – Consumo teórico de hidrogênio para a redução dos óxidos metálicos, porcentagens de redução e consumo de hidrogênio durante a redução dos óxidos, nos catalisadores Ni-Cu suportados. 138

Tabela 26 – Planos de difração para cada pico associado aos óxidos metálicos dos catalisadores Ni-Cu/Nb₂O₅, Ni-Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ e Ni-Cu/ZnO 142

Tabela 27 – Resultados da área superficial metálica (S_{Ni}), dispersão (D) e diâmetro médio da partícula de Ni (d_s). 143

Tabela 28 – Acidez total para os catalisadores sintetizados na segunda etapa e respectivos suportes, após redução. 146

Tabela 29 – Quantidade de sítios ácidos e básicos específicos para catalisadores e suportes da segunda etapa. 147

LISTA DE SÍMBOLOS

- A – massa molar;
- d – distância entre planos cristalinos;
- D – Dispersão do metal;
- Des. – desativação catalítica;
- D_p – diâmetro médio de poros;
- $d_{partícula}$ – diâmetro médio das partículas de catalisador;
- D_{reator} – diâmetro do reator;
- d_s – diâmetro médio da partícula de níquel;
- E_a – energia de ativação;
- Est. – estabilidade catalítica;
- F_i – fluxo molar do composto i na saída;
- F_i^0 – fluxo molar do composto i na entrada;
- k – constante de velocidade;
- L_{reator} – comprimento do reator;
- n – ordem dos máximos de interferência da difração de raios-X;
- n_{Me} – fator de forma da partícula metálica (101 para partículas de níquel de forma esférica);
- N_A – número de *Avogadro* ($6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol);
- R – constante dos gases;
- S_{BET} – área superficial do catalisador;
- S_{meso} – área superficial de mesoporos;
- S_{micro} – área superficial de microporos;
- S_{Ni} – área superficial de níquel;
- S_p – seletividade;
- T – temperatura;
- U – quantidade de gás consumido na quimissorção;
- V_{micro} – volume de microporos;
- V_p – volume de poros;
- W – fração mássica do metal no catalisador;
- $X_{C_2H_5OH}$ – conversão do etanol;
- λ - comprimento de onda;
- θ - ângulo de difração;

σ - área ocupada por um átomo superficial ($6,5 \times 10^{-20}$ m²/átomo);

ν - estequiometria da reação (número de moléculas gasosas reagindo por átomo superficial do metal);

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO A PARTIR DAS REAÇÕES DE REFORMA COM VAPOR
D'ÁGUA E REFORMA OXIDATIVA DO ETANOL**

AUTOR: ANDRÉIA CRISTINA FURTADO

**ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES-
MACHADO**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 31 de Agosto de 2009. 188 p.

RESUMO

Catalisadores foram sintetizados e selecionados para as reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol. O trabalho foi dividido em duas etapas: na primeira foi realizada a seleção da melhor fase ativa, enquanto na fase posterior, esta foi utilizada na seleção do melhor suporte, cujo conjunto fosse responsável por maximizar a produção do hidrogênio, ao mesmo tempo em que minimizasse a ocorrência de reações paralelas, que levam a produtos indesejados. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação, com excesso de solvente, dos sais precursores sobre o suporte, seguida pela secagem, prensagem e empastilhamento, calcinação, trituração e peneiramento, resultando em partículas de catalisadores com diâmetro médio entre 0,4 mm e 0,8 mm. Os catalisadores sintetizados na primeira etapa foram catalisadores bimetálicos Me-Cu (Me = Ni, Pt e Pd) suportados nas fases γ -Al₂O₃ e α -Al₂O₃. Na segunda etapa, o foco principal foi a influência de diferentes suportes (ZnO, Nb₂O₅ e Ce_xZr_{1-x}O₂) no processo catalítico da reação de reforma do etanol. A massa dos sais utilizada foi determinada de modo a se obter, após a calcinação, catalisadores com frações mássicas nominais dos metais Ni, Cu, Pt e Pd iguais a 10%, 1%, 2% e 3%, respectivamente. Os precursores metálicos utilizados foram o Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, H₂PtCl₆.6H₂O e o PdCl₂. Os catalisadores foram caracterizados por RTP, DRX, área superficial BET,

absorção atômica, DTP-NH₃, reação de decomposição do isopropanol, DRS no UV-vis. Os suportes foram submetidos a análises termogravimétricas e calorimetria exploratória diferencial. Catalisadores contendo níquel tiveram a área superficial do metal bem como sua dispersão e tamanho de partícula determinadas por DTP-H₂. Os testes catalíticos de reforma do etanol com vapor d'água foram realizados à pressão atmosférica e temperatura de 400 °C com 2,5 g de catalisador. A análise dos resultados da primeira etapa apontou a fase ativa composta pelo Ni como a mais adequada para a produção do hidrogênio. Além disso, a produção do gás é mais elevada mediante a utilização de uma alimentação com razão molar dos reagentes líquidos H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial fixada em 70 dm³/h.g_{cat} (após vaporização). Na segunda etapa foram analisados diferentes suportes mantendo como fase ativa 10% Ni-1% Cu, selecionada na primeira etapa. Os resultados apontaram o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ como o mais ativo e seletivo para produção do hidrogênio a partir da reação de reforma de etanol com vapor d'água. A quantidade dos demais produtos foi minimizada devido à redução da ocorrência de reações indesejadas. Além disso, o catalisador se mostrou bastante estável ao longo das 8 h analisadas para a produção do H₂. Nos demais catalisadores, o rendimento para os produtos indesejados foi superior. A produção do hidrogênio se deu preferencialmente por reações como a desidrogenação do etanol para acetaldeído e a decomposição do etanol. Os resultados também mostraram a forte influência da acidez catalítica na distribuição dos produtos. A presença do etileno e do éter dietílico foi atribuída a sítios ácidos dispostos na superfície catalítica. A atividade dos catalisadores também foi avaliada na reforma oxidativa do etanol, com razão O₂/C₂H₅OH igual a 0,8. A incorporação do oxigênio claramente reduziu a eficiência do catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. A queda no desempenho foi marcada por uma acentuada desativação catalítica, redução na produção do hidrogênio e elevação acentuada na quantidade dos produtos oriundos da reação de oxidação. Em geral, a adição do oxigênio à mistura reagente provocou uma redução na produção do hidrogênio, quando comparada à reação de reforma de etanol com vapor d'água, independente do catalisador.

**SYNTHESIS AND EVALUATION OF CATALYSTS FOR HYDROGEN
PRODUCTION FROM ETHANOL STEAM REFORMING AND OXIDATIVE
REFORMING REACTIONS**

AUTHOR: ANDRÉIA CRISTINA FURTADO

**SUPERVISOR: PROF. DR. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES-
MACHADO**

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá;
Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on
31th August 2009. 188 p.

ABSTRACT

Catalysts were synthesized and selected for the ethanol steam reforming and oxidative reforming reactions. The work was divided into two stages: the first was made to select the best active phase, which was used, in the second stage, in the selection of the best support. The best active phase/support combination should maximize hydrogen production and minimize the occurrence of parallel reactions, which lead to unwanted products. The catalysts were prepared by excess solvent impregnation of precursor salts on the support, followed by drying, pressing, calcination, grinding and sieving, resulting in particles with average diameter between 0.4 mm and 0.8 mm. The catalysts synthesized in the first stage were Me-Cu bimetallic catalysts (Me = Ni, Pt, and Pd) supported in γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ phases. In the second stage, the main focus was on the influence of different supports (ZnO, Nb₂O₅, and Ce_xZr_{1-x}O₂) on the catalytic process of the ethanol reforming. The amounts of precursor salts were determined in order to obtain, after calcination, catalysts with nominal mass fractions of metals Ni, Cu, Pt, and Pd equal to 10%, 1%, 2%, and 3%, respectively. The metal precursors used were Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, H₂PtCl₆.6H₂O, and PdCl₂. The catalysts were characterized by TPR, XRD, BET surface area, atomic absorption, TPD-NH₃, isopropanol decomposition reaction, and DRS in the UV-vis range. The supports were submitted to thermogravimetric analysis and differential

scanning calorimetry. The catalysts containing nickel had the metal surface area, metal dispersion, and metal particle size determined by TPD-H₂. The catalytic tests of ethanol steam reforming were performed at atmospheric pressure and temperature of 400 °C with 2.5 g of catalyst. The analysis of the first stage results pointed to the Ni-Cu active phase as the most suitable for hydrogen production. Moreover, the production of gas was higher using a feed molar ratio of liquid reagents H₂O/C₂H₅OH equal to 10 and space velocity fixed in 70 dm³/h.g_{cat} (after vaporization). On the second stage, different supports were analyzed with the same active phase, 10% Ni-1% Cu, selected in the first stage. Ni-Cu/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ was found to be the most active and selective catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming reaction. The other products were minimized by the reduction of unwanted reactions. Moreover, the catalyst was very stable for hydrogen production over the 8 h of reaction. As for the other catalysts, the yield of unwanted products was higher. Hydrogen production occurred preferentially by reactions such as ethanol dehydrogenation to acetaldehyde and ethanol decomposition. The results also showed the strong influence of catalyst acidity on the distribution of products. The presence of ethylene and diethyl ether was attributed to acid sites on the catalytic surface. The activity of the catalysts was also evaluated in the ethanol oxidative reforming, with O₂/C₂H₅OH equal to 0.8. The incorporation of oxygen clearly reduced the efficiency of the Ni-Cu/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst. The decrease in performance was marked by a strong catalyst deactivation, a reduction in hydrogen production, and a strong elevation in the amount of products from the oxidation reaction. In general, the addition of oxygen to the reagent mixture caused a reduction in hydrogen production when compared to the ethanol steam reforming, independent of the catalyst.

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo o mundo um aumento crescente da emissão de poluentes atmosféricos. Também a redução progressiva de reservas de combustíveis fósseis e os problemas de contaminação ambiental associados à sua combustão, têm atraído a atenção de pesquisadores na busca por fontes energéticas alternativas. Em termos globais, a economia mundial está muito dependente da disponibilidade do fornecimento de energia, em grande parte proveniente de combustíveis fósseis. Este desafio energético traz muitas oportunidades para a agricultura e a tecnologia. Além disso, há uma crescente pressão de órgãos ambientais e da opinião pública, para que sejam reduzidas as emissões de gases poluentes.

Assim, uma grande parte dos países está centralizada na necessidade de aumentar a segurança energética, ampliar e diversificar o fornecimento de energia, assegurar a qualidade do meio ambiente, e modernizar a sua infra-estrutura energética, uma vez que a atual infra-estrutura energética, focada em grande parte numa única fonte de energia (hidroelétricas), tem se mostrado insuficiente.

Com a flutuação dos preços internacionais do petróleo devido à pressão exercida pelas grandes nações produtoras e, não menos importante, pela consciência de que os combustíveis fósseis são limitados e não-renováveis, as pesquisas em combustíveis e fontes de energia alternativa vêm crescendo em ritmo acelerado em todo o mundo.

Desta forma, as células a combustível movidas a hidrogênio podem ser uma das soluções para minimizar impactos ambientais e problemas energéticos, além de criar novos empregos, entre outras vantagens. O hidrogênio, obtido de fontes renováveis, aparece como uma fonte energética com grandes vantagens ambientais, pois se trata de um combustível limpo, que não emite contaminantes quando queimado. Além disso, o hidrogênio é um gás com grande capacidade de gerar energia, e por este motivo seu uso como vetor de energia elétrica e combustível vem sendo amplamente pesquisado.

Entretanto, a utilização do hidrogênio como combustível encontra alguns obstáculos, com relação ao seu armazenamento e distribuição, o que torna interessante a busca por combustíveis portadores de hidrogênio, de fácil estoque e distribuição. Os combustíveis mais utilizados para essa finalidade são o metanol, o diesel, a gasolina, o gás natural e álcoois. Dentre os vários combustíveis que podem ser convertidos a hidrogênio, álcoois são os candidatos mais promissores, porque são facilmente decompostos na

presença de água e geram uma mistura rica em H_2 adequada para alimentar as células a combustível.

Neste sentido, a reforma do metanol vem sendo rigorosamente estudada em anos recentes (MATSUMURA e ISHIBE, 2009, KURR *et al.*, 2008, PAPAVALIIOU *et al.*, 2007, SHISHIDO *et al.*, 2004), como alternativa para a produção de hidrogênio, principalmente por poder ser abastecido como líquido. As principais vantagens desse processo são: inexistência de reações indesejadas, facilidade de separação dos produtos da reação, obtenção de hidrogênio com alta pureza em condições brandas de operação. Entretanto, os principais inconvenientes da utilização deste álcool são a alta toxicidade e produção baseada essencialmente em combustíveis de fontes não-renováveis (principalmente gás natural), aumentando assim o teor de carbono fóssil na atmosfera.

No caso do Brasil, a utilização do etanol como combustível portador de hidrogênio é uma alternativa viável, uma vez que o país possui uma infra-estrutura de produção, armazenamento e distribuição deste combustível bem desenvolvida. Além disso, o etanol, obtido a partir da cana-de-açúcar, matéria-prima renovável, apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, pois não contribui para o aumento da concentração de CO_2 na atmosfera, tendo em vista que todo o dióxido de carbono produzido ao longo do processo de geração do hidrogênio é posteriormente consumido pela biomassa (FURTADO, 2004).

Apesar das vantagens apresentadas pelo etanol, a reação de reforma deste combustível é endotérmica, portanto, energia adicional deve ser fornecida para que produções satisfatórias de hidrogênio sejam mantidas, dificultando assim o processo.

Para contornar esse problema, a reação de reforma oxidativa do etanol com vapor d'água, na presença de oxigênio, uma reação exotérmica, é uma alternativa viável para a produção do hidrogênio. A combinação da reforma do etanol com a sua oxidação constitui uma alternativa de reação autotérmica para a geração de H_2 a partir do etanol.

Além disso, independente da reação, a produção do hidrogênio depende, dentre outros fatores, do catalisador empregado. A atividade e seletividade dos catalisadores metálicos suportados dependem da estrutura física e química dos componentes ativos, bem como dos diferentes métodos de preparação, os quais influenciam nas propriedades catalíticas. Assim, diversas formulações catalíticas têm sido estudadas na reação de reforma do etanol (ALONSO *et al.*, 2009, CAMPOS-SKROBOT *et al.*, 2008, YANG *et al.*, 2006, GOULA *et al.*, 2004, AUPRÊTRE *et al.*, 2002, MARIÑO *et al.*, 1998) e também na reforma oxidativa deste álcool (BISWAS e KUNZRU, 2008, BI *et al.*, 2007, FIERRO *et al.*, 2005, FURTADO, 2004, LIGURAS *et al.*, 2004).

Estes catalisadores, além de produzir o H₂, também resultaram em diversos subprodutos a partir de reações paralelas, termodinamicamente possíveis às condições reacionais empregadas. Portanto, a busca por catalisadores mais eficientes é altamente relevante.

O objetivo da presente tese de doutorado é contribuir para o desenvolvimento do cenário mundial voltado para a produção de hidrogênio para a geração de energia sem a emissão de poluentes atmosféricos, mediante a seleção de catalisadores ativos para a produção do H₂ a partir das reações de reforma do etanol com vapor d'água e reforma oxidativa deste álcool.

Para a seleção catalítica, o trabalho foi dividido em duas etapas. Na etapa inicial, se avaliou o efeito da fase ativa (Ni-Cu, Pt-Cu e Pd-Cu) dos catalisadores no desempenho da reação de reforma do etanol. O trabalho também buscou avaliar a influência de variáveis de processo na reforma do etanol. Assim, a reação foi efetuada com variação na razão molar de alimentação dos reagentes H₂O/C₂H₅OH (10, 5 e 3) e na velocidade espacial (70 dm³/h.g_{cat}, 60 dm³/h.g_{cat} e 50 dm³/h.g_{cat}). Na etapa seguinte, já selecionado os metais constituintes da fase ativa, avaliaram-se a influência de diversos suportes nesta reação (Ce_xZr_{1-x}O₂, Nb₂O₅ e ZnO). Para a reação de reforma oxidativa do etanol, o efeito da adição do oxigênio no desempenho catalítico para a produção do hidrogênio foi verificado, nas condições reacionais empregadas na reforma do etanol.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Fundamentação Teórica

Todas as atividades humanas sobre a Terra provocam alterações no meio ambiente. Muitos destes impactos ambientais são provenientes da geração, manuseio e uso da energia, em grande parte obtida de fontes não renováveis, especialmente carvão mineral e petróleo. Esta enorme dependência dos combustíveis fósseis tem acarretado, além da preocupação com o seu esgotamento, a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera (SILVA *et al.*, 2003).

Petróleo, gás natural e seus derivados representam 55% do consumo mundial de energia (NOGUEIRA *et al.*, 2008). Entretanto, por se tratar de combustíveis fósseis, as suas reservas são finitas e o seu uso é a principal fonte dos gases que estão provocando mudanças climáticas e o aquecimento global.

O aumento da poluição, as limitações nas reservas de combustíveis fósseis e a ausência de regulamentações no setor de distribuição de energia (perdas elétricas, acidentes com radiações eletromagnéticas, localização e custo de centrais elétricas) são preocupações que a nível global representam uma força motriz para a pesquisa de fontes de energia renováveis e não poluentes, como o hidrogênio obtido a partir de fontes renováveis (<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/oquesao.html>). O hidrogênio é um composto com grande capacidade de armazenar energia, e por este motivo seu uso como fonte renovável de energia elétrica e combustível vem sendo amplamente pesquisado (<http://alkimia.tripod.com/curiosidades/hidrogenio.htm>).

Desde o início do século XIX, os cientistas identificaram o hidrogênio como uma fonte potencial de combustível. Ele é o mais simples e mais comum elemento do universo. Possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido (52.000 BTU/lb ou 120,7 kJ/g). Quando armazenado adequadamente, o hidrogênio combustível pode ser queimado tanto no estado gasoso quanto no líquido. A queima de hidrogênio é 50% mais eficiente que a da gasolina e gera menos poluição ambiental (<http://alkimia.tripod.com/curiosidades/hidrogenio.htm>).

Além dos atuais usos do hidrogênio, que incluem processos industriais, combustível para foguetes e propulsão para cápsulas espaciais, este combustível também pode ser utilizado como uma fonte alternativa de energia para o aquecimento e iluminação de residências, geração de eletricidade e como combustível de automóveis. Quando

produzido de fontes e tecnologias renováveis, o hidrogênio torna-se um combustível renovável.

Nesse contexto, as células a combustível movidas a hidrogênio representam uma alternativa eficiente para a conversão de energia. As células a combustível (*fuel cells*) são dispositivos eletroquímicos que transformam a energia química de um combustível diretamente em eletricidade. Um exemplo típico de célula a combustível é mostrado na Figura 1.

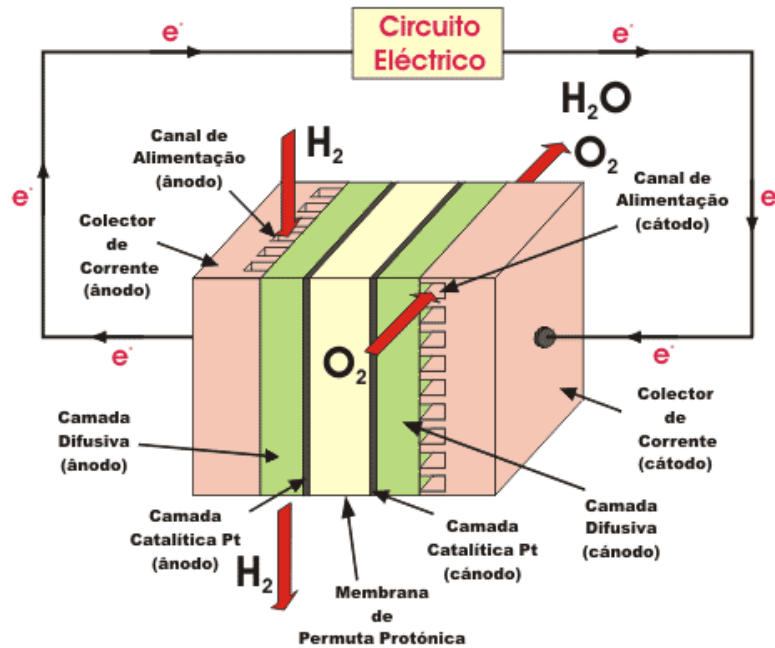
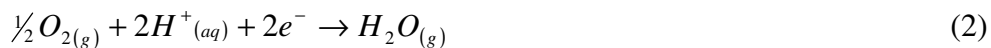


Figura 1 – Exemplo de célula a combustível movida a hidrogênio.

Todas as células a combustível são constituídas por dois eletrodos, um positivo e outro negativo, designados por cátodo e ânodo, respectivamente, além do eletrólito, cuja função é transportar os íons produzidos no ânodo ou no cátodo para o eletrodo contrário, e um catalisador que acelera as reações eletroquímicas nos eletrodos.

O combustível, nesse caso o hidrogênio, em combinação com o oxigênio do ar, resulta em energia elétrica, calor e água, num processo de eletrólise reversa. Sua eficiência de transformação é superior aos dispositivos tradicionais, que utilizam a combustão como uma etapa térmica intermediária para retirar energia de um combustível fóssil. Uma célula a combustível pode converter mais do que 90% da energia contida num combustível em energia elétrica e calor (<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/oquesao.html>). Seu grande apelo ambiental reside no fato dela diminuir ou até mesmo não emitir os gases que são tradicionalmente liberados pelas máquinas térmicas tradicionais.

O hidrogênio (combustível) é alimentado no ânodo da célula, conforme Figura 1, onde é oxidado no catalisador de platina resultando em dois elétrons e dois prótons H^+ . Em seguida, os elétrons produzidos pela reação de oxidação do hidrogênio são transportados através de um circuito elétrico externo, produzindo uma corrente elétrica contínua. Os prótons da reação anódica, por sua vez, são transportados para o cátodo através do eletrólito. No cátodo, o oxigênio é alimentado e reage com os prótons e com os elétrons provenientes do circuito elétrico. O produto final da reação que ocorre no cátodo é o vapor de água. As reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, entre o hidrogênio e o oxigênio, podem ser representadas pelas Equações 1 e 2. A Equação 1 representa a reação que ocorre com o hidrogênio no ânodo da célula, enquanto a Equação 2 representa a reação de produção do vapor de água que ocorre no cátodo.



Vale ressaltar ainda, que além da redução da emissão de poluentes, o uso de células a combustível propiciará um aumento ainda maior de nossa matriz energética, pelo simples fato de economizar cerca de duas vezes mais combustível que com os motores tradicionais, uma vez que a eficiência termodinâmica teórica de conversão direta de energia química a elétrica é cerca de duas vezes maior do que a que passa pela geração intermediária de energia térmica (FURTADO, 2004).

As tecnologias do binômio hidrogênio e célula a combustível têm se desenvolvido bastante nos últimos anos, com aplicações diversas como geradores de energia tanto para unidades móveis como estacionárias. O grande diferencial é o baixo (ou nenhum) impacto ambiental quando o hidrogênio é obtido a partir de fontes renováveis, como o etanol, além da elevada eficiência (<http://www.renovaveis.tecnopt.com>).

Atualmente a maior parte do hidrogênio obtido mundialmente provém de fontes fósseis. A partir da reforma do gás natural são produzidos cerca de 48% do hidrogênio no mundo, enquanto o petróleo e o carvão são responsáveis por 30% e 18% da produção, respectivamente (http://ecen.com/eee66/eee66p/hidrogenio_e_celulas_a_combustivel.htm).

Entretanto, o hidrogênio também pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como solar, hidráulica, eólica e a biomassa. A Figura 2 ilustra os principais meios de obtenção de hidrogênio a partir de fontes renováveis de energia.

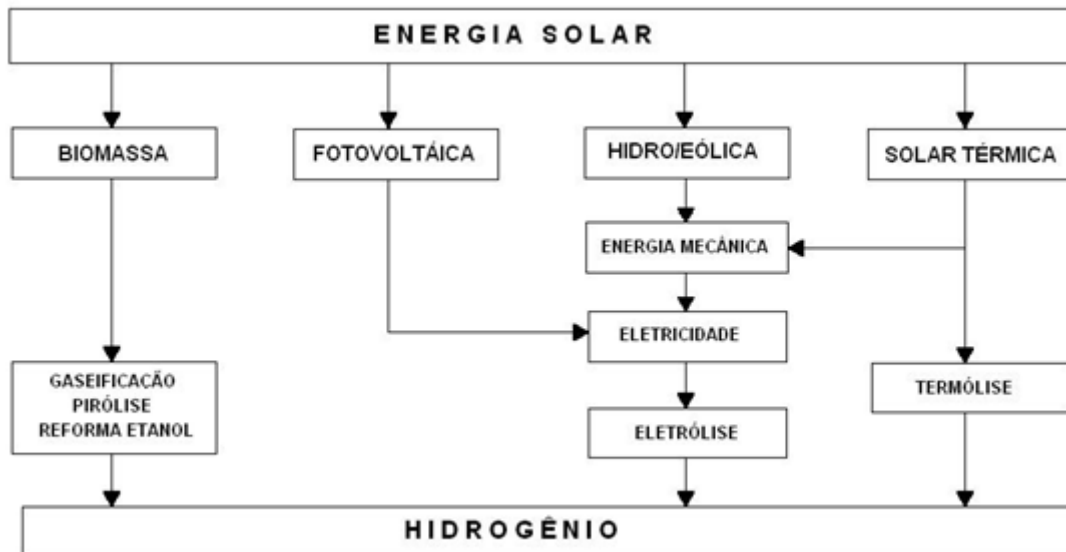
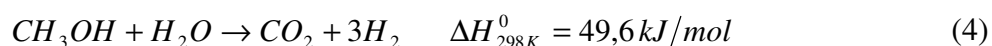
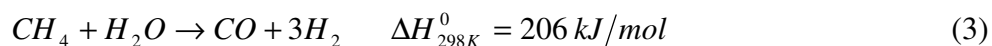


Figura 2 - Diagrama simplificado da obtenção do hidrogênio a partir das fontes renováveis (SILVA *et al.*, 2003).

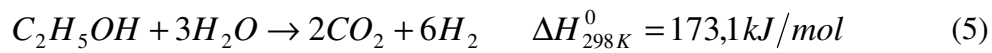
Atualmente, uma ampla variedade de processos está disponível para a produção do hidrogênio a partir de combustíveis líquidos ou gasosos. Esses processos diferem de acordo com a natureza do combustível primário utilizado (metano, metanol, etanol, hidrocarbonetos líquidos ou gasosos e água) e com as reações químicas envolvidas (decomposição, reforma com vapor, oxidação parcial, eletrólise e gaseificação) (KOTHARI *et al.*, 2008). A reação de reforma com vapor d'água é um dos processos mais utilizados para a produção do hidrogênio, especialmente a reforma do metano (HUANG *et al.*, 2009, JUAN-JUAN *et al.*, 2009, WANG *et al.*, 2009, MALUF *et al.*, 2003), que é a mais econômica em países com grandes reservas de gás natural.

A reforma é definida como a conversão catalítica e endotérmica de um combustível líquido, sólido ou gasoso, disponível comercialmente, para um gás combustível (H_2). Em locais onde o metano não se encontra disponível, a reação de reforma do metanol (MATSUMURA e ISHIBE, 2009, KURR *et al.*, 2008, PAPAVASILIOU *et al.*, 2007, SHISHIDO *et al.*, 2004) é bastante desenvolvida, uma vez que se trata de uma matéria-prima de fácil disponibilidade e largamente distribuída. As equações globais que representam a reação de reforma, tanto do metano quanto do metanol, estão representadas pelas Equações 3 e 4, respectivamente.



As principais vantagens da reação de reforma, tanto do metano quanto do metanol, são a inexistência de reações indesejadas, facilidade de separação dos produtos da reação e obtenção de hidrogênio com alta pureza. Entretanto, o principal inconveniente é que ambos são combustíveis não-renováveis, aumentando assim o teor de carbono fóssil na atmosfera. Assim, o etanol aparece como uma alternativa atrativa, uma vez que este pode ser produzido em grande quantidade a partir da fermentação da biomassa, tornando-o uma fonte de energia renovável.

No Brasil e países sul-americanos, o uso do etanol como combustível provedor de H₂ é altamente recomendável devido à existência de grandes áreas de plantação de cana-de-açúcar e de uma infra-estrutura de abastecimento e produção deste combustível (FURTADO, 2004). Além disso, trata-se de uma tecnologia que gera energia sem o aumento líquido de CO₂ na atmosfera, uma vez que o dióxido de carbono produzido será futuramente consumido pela biomassa (KLOUZ *et al.*, 2002). Esses fatores justificam o crescente interesse pelo estudo da reação de reforma do etanol, representada pela Equação 5.



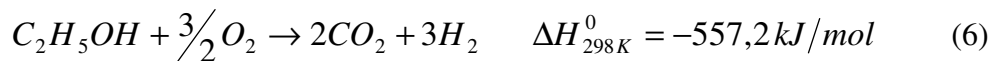
Além disso, a reforma do etanol com vapor d'água é o método mais barato e eficiente para a produção do hidrogênio a partir da biomassa, uma vez que ambos os reagentes (etanol e água) possuem átomos H, contribuindo para o rendimento total do processo e resultando em uma eficiência térmica elevada (> 85%) (ARTEAGA *et al.*, 2008).

Como o etanol não contém heteroátomos e metais, o seu uso como fonte de energia não resulta na emissão de NO_x, SO_x, particulados e outros compostos tóxicos. Além disso, por se tratar de um hidrocarboneto oxigenado, apresenta combustão completa, com produção de pouco ou nenhum monóxido de carbono. Essa característica do etanol faz do H₂ obtido a partir da sua reforma um bom vetor energético, especialmente para aplicações em células a combustível (ABOUDHEIR *et al.*, 2006).

Do ponto de vista ambiental, a combinação da geração de hidrogênio a partir do etanol (uma fonte renovável, portanto sem nenhum CO₂ adicional liberado na atmosfera) e a crescente utilização das células a combustível (uma tecnologia de produção de energia

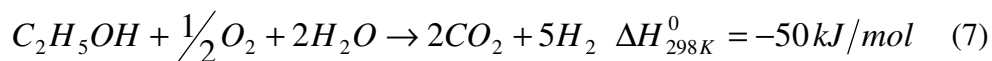
com alta eficiência) trazem benefícios na redução da emissão de poluentes e melhora a qualidade do ar.

O principal inconveniente da reforma do etanol, assim como do metanol e do metano, é a endotermicidade da reação, o que torna necessário o fornecimento de energia para manter o sistema na temperatura de reação adequada, além da energia necessária para aquecer os reagentes. Alternativamente, o hidrogênio pode ser obtido pela oxidação parcial do etanol, de acordo com a Equação 6.



Entretanto, o rendimento da reação para a produção do hidrogênio a partir da oxidação parcial do etanol é baixa. Assim, para aumentar a produção do hidrogênio e eliminar o problema da endotermicidade da reação de reforma, a reação de reforma oxidativa do etanol pode ser utilizada.

A reforma oxidativa é a combinação das reações de reforma com vapor d'água e oxidação parcial do etanol. A reação que representa a reforma oxidativa do etanol pode ser escrita conforme Equação 7 (LIGURAS *et al.*, 2004).



2.2 – Avaliação Termodinâmica dos Processos de Produção de Hidrogênio

2.2.1 – Análise Termodinâmica da Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água

A reação de reforma do etanol com vapor d'água para a produção do hidrogênio envolve um sistema complexo de múltiplas reações, no qual a pureza do H₂ será afetada por muitas reações paralelas que levam a produtos indesejados, termodinamicamente possíveis sob as condições reacionais empregadas para a reforma. As reações que podem compor a rota da reação de reforma do etanol com vapor d'água, de acordo com NI *et al.* (2007) são apresentadas na Tabela 1.

Os compostos produzidos podem ser classificados em dois grupos: os compostos hidrogenados, que competem diretamente com o H₂ pelos átomos de hidrogênio, e os produtos oxigenados CO, CO₂ e acetaldeído (GARCIA e LABORDE, 1991).

Tabela 1 – Rotas da reação de reforma do etanol com vapor d'água (NI *et al.*, 2007).

Reação	Equação
Vapor suficiente	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$
Vapor insuficiente	$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$
	$C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$
Desidrogenação	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$
Decomposição acetaldeído	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$
Reforma do acetaldeído	$C_2H_4O + H_2O \rightarrow 2CO + 3H_2$
Desidratação	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
Formação de coque	$C_2H_4 \rightarrow coque$
Decomposição	$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$
	$2C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O + CO + 3H_2$
	$C_2H_5OH \rightarrow 0,5CO_2 + 1,5CH_4$
Reação dos produtos de decomposição	
Metanação	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
Decomposição do metano	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$
Reação de <i>Boudouard</i>	$2CO \rightarrow CO_2 + C$
Reação de deslocamento	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Com isso, o rendimento para a produção do hidrogênio irá depender da influência de variáveis de processo tais como pressão, temperatura, razão de alimentação dos reagentes, etc. (FISHTIK *et al.*, 2000).

GARCIA e LABORDE (1991) analisaram o equilíbrio termodinâmico envolvido na reação de reforma de etanol para a produção do hidrogênio, sob a influência de variáveis de processo como temperatura, pressão e razão molar de alimentação dos reagentes. Uma formulação não-estequiométrica, baseada no método da minimização direta da energia livre de *Gibbs* foi adotada e as seguintes faixas de condições experimentais foram avaliadas: pressão 1 atm - 9 atm, temperatura 127 °C – 527 °C e razão

$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0:1 - 10:1. No equilíbrio, eles consideraram a presença de apenas seis espécies: CO , CO_2 , H_2 e CH_4 , além de água e etanol não reagidos.

Os resultados mostraram que a melhor condição reacional para a produção do H_2 ocorreu a $T > 377^\circ\text{C}$, pressão atmosférica e um excesso de água na alimentação. Nessa mesma condição, a produção do metano foi minimizada e a formação de carbono termodinamicamente inibida.

Para investigar o efeito das variáveis de processo na produção do hidrogênio, FISHTIK *et al.* (2000) derivaram um conjunto de reações químicas para a reforma do etanol. Essas reações, denominadas reações de resposta, têm a propriedade de serem independentes, usualmente sendo arbitrária a sua escolha inicial. Um algoritmo simples foi então proposto pelos autores para derivar essas reações, as quais foram usadas para avaliar o efeito da temperatura, pressão e razão molar de alimentação dos reagentes na reforma do etanol com vapor d'água para a produção do hidrogênio, baseado no etanol e água como reagentes, e CO_2 , H_2 , CO , CH_4 e CH_3CHO como produtos de reação.

A análise mostrou que na faixa de temperatura entre 527°C e 627°C e a altas razões $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, a reação de reforma, a reação (3) indicada nas Figuras 3 e 4, foi predominante e o efeito das reações indesejadas pôde ser minimizado, como pode ser observado pelas figuras abaixo.

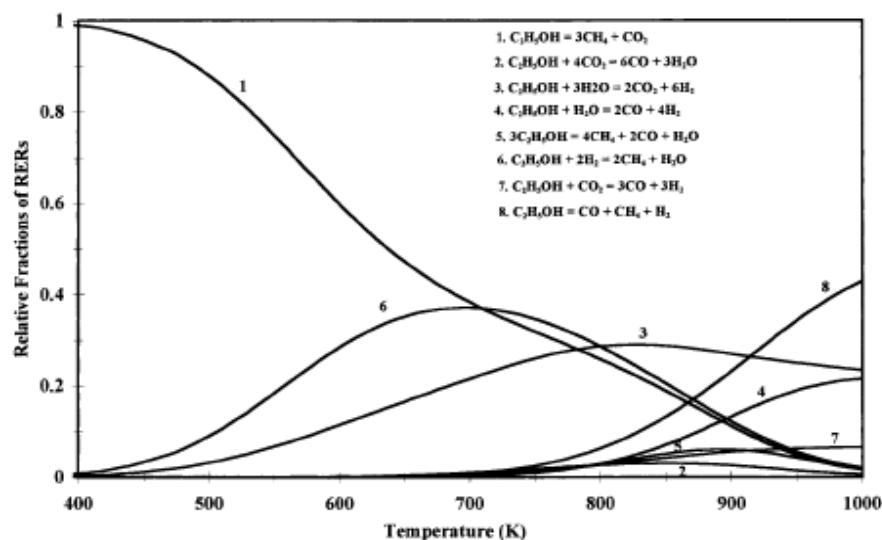


Figura 3 – Frações relativas das reações de resposta que envolvem o etanol, como função da temperatura, a $P = 1 \text{ atm}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$ (FISHTIK *et al.*, 2000).

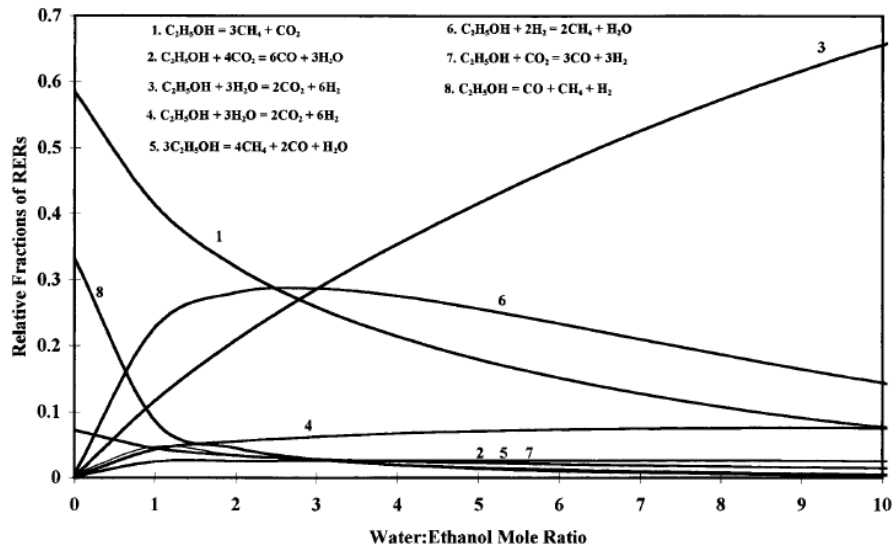


Figura 4 – Frações relativas das reações de resposta que envolvem o etanol, como função da quantidade inicial de água, a $T = 527\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $n_{C_2H_5OH}^0 = 1\text{ mol}$ (FISHTIK *et al.*, 2000).

Etanol e acetaldeído foram completamente convertidos a H_2 , CO_2 , CH_4 e CO , independente da temperatura reacional. Pequenas quantidades de água, independente da temperatura, tornaram predominantes as reações de decomposição do etanol (Equações 8 e 9).



A termodinâmica da reação de reforma do etanol também foi analisada por VASUDEVA *et al.* (1996), porém sob condições que favoreceram a formação de carbono. Os resultados foram comparados com aqueles publicados previamente por GARCIA e LABORDE, (1991). O método de análise adotado permitiu estimar a quantidade de carbono sólido formado juntamente com as espécies gasosas resultantes da reforma do etanol. Os resultados da composição de equilíbrio dos produtos não foram os mesmos estimados por GARCIA e LABORDE (1991) sob as condições de formação de carbono avaliadas por esses autores, isto é para uma razão H_2O/C_2H_5OH igual a um. Nessas condições, VASUDEVA *et al.* (1996) verificaram que a composição de equilíbrio para o hidrogênio foi superior, ao mesmo tempo em que houve uma redução nas composições dos produtos contendo carbono.

No trabalho realizado por IOANNIDES (2001), os resultados da análise termodinâmica apontaram a razão molar de alimentação dos reagentes H_2O e C_2H_5OH

como o parâmetro mais importante na determinação da eficiência da reação. Contrariando resultados de trabalhos anteriores (FISHTIK *et al.*, 2000, VASUDEVA *et al.*, 1996, GARCIA e LABORDE, 1991), o emprego de uma alimentação com quantidade de água superior à estequiométrica resultou em uma reduzida eficiência energética do sistema, visto que elevou a entalpia necessária à evaporação da água alimentada.

Em um trabalho mais recente, MAS *et al.* (2006) realizaram uma análise do equilíbrio químico do sistema etanol/água, usando o método estequiométrico. A presença de compostos intermediários e a formação de coque foram analisadas. Os resultados permitiram concluir que eteno e/ou acetaldeído são compostos intermediários nesse sistema. O estudo termodinâmico da formação de coque, em função da temperatura e da quantidade de água alimentada indicou que, se temperaturas moderadas ($T < 227\text{ }^{\circ}\text{C}$) forem usadas, uma razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ maior que três é necessária para evitar a deposição do coque, como indicado na Figura 5.

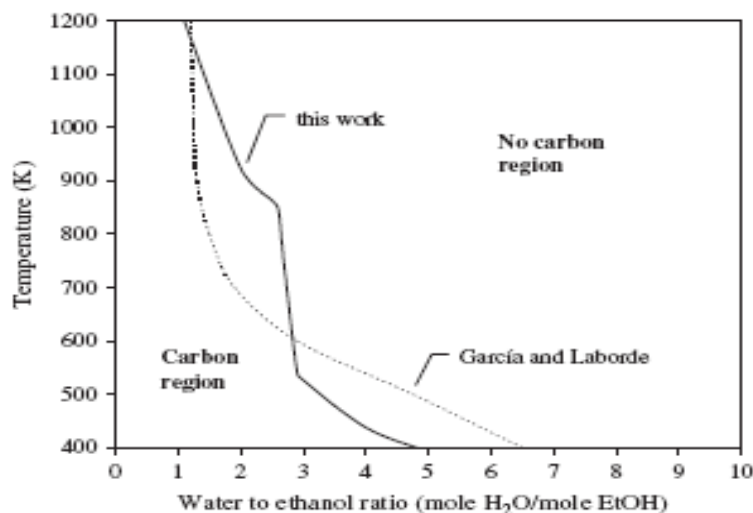


Figura 5 – Região com as condições reacionais para a formação de carbono (MAS *et al.*, 2006).

Devido à relevância da presença do monóxido de carbono quando o hidrogênio é usado na alimentação das células a combustível, a concentração daquele gás na mistura de equilíbrio foi também estudada nesse trabalho, a partir de duas hipóteses distintas: (a) CO como produto primário da reação, e (b) CO_2 como produto primário, levando os autores a sugerirem diferentes rotas para interpretar os resultados experimentais a partir do mecanismo de reação, essencial para minimizar a formação do monóxido de carbono.

De acordo com os autores, ao se trabalhar com pequena quantidade de água, houve um favorecimento da reação de decomposição do etanol, resultando no CO como produto

primário. Ao contrário, com razões H_2O/C_2H_5OH moderadas, se conseguiu favorecer a reação de reforma e CO_2 passou a ser o produto primário.

Recentemente, ROSSI *et al.* (2009) realizaram uma análise termodinâmica da reação de reforma do etanol, aplicando o método da minimização da energia livre de Gibbs, usando dados de temperatura e pressão disponíveis na literatura, a partir de um modelo de programação não-linear. A formação do carbono sólido e a idealidade da fase gasosa foram consideradas. Os resultados obtidos reproduziram, porém com um ligeiro desvio, trabalhos anteriores sobre a análise termodinâmica (FISHTIK *et al.*, 2000, VASUDEVA *et al.*, 1996). Os valores determinados para a energia livre de Gibbs foram inferiores àqueles obtidos por VASUDEVA *et al.* (1996). Os dados da composição de equilíbrio em função da temperatura, a uma alimentação equimolar de água e etanol e pressão atmosférica, Figura 6, diferiram ligeiramente dos resultados obtidos nos trabalhos anteriormente citados.

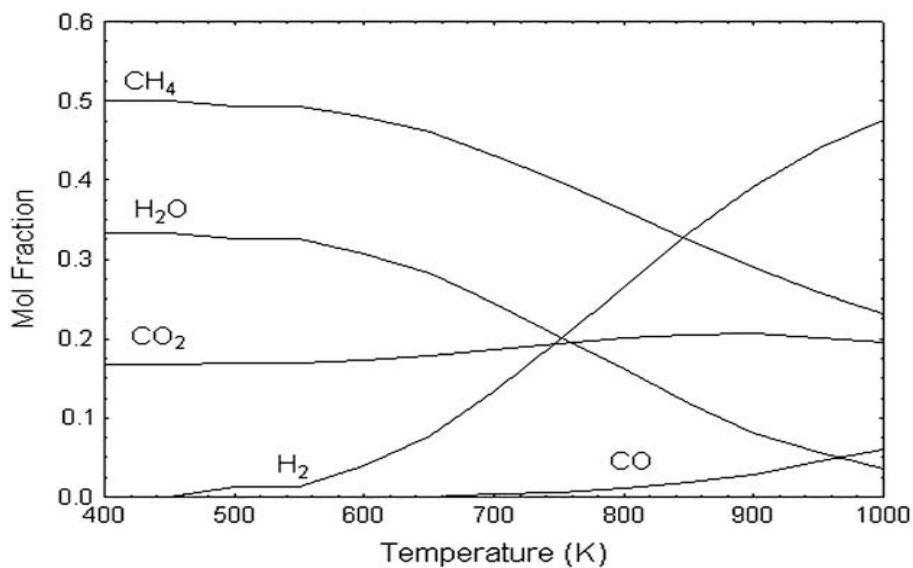


Figura 6 – Produtos da reforma do etanol como função da temperatura a 1 atm para uma alimentação água/etanol equimolar (ROSSI *et al.*, 2009).

2.2.2 – Análise Termodinâmica da Reação de Reforma Oxidativa do Etanol

A reforma do etanol com vapor d'água resulta em uma elevada eficiência para a produção do hidrogênio. Entretanto, a endotermicidade do processo requer um grande fornecimento de energia para que a reação alcance um nível de conversão aceitável. Assim, a reação de reforma autotérmica surge como uma alternativa atrativa para a produção de gás de síntese (H_2 e CO), por se tratar de um processo termicamente neutro. Além disso, a

reforma autotérmica do etanol apresenta uma reduzida taxa de deposição de carbono e um equilíbrio térmico mais favorável, que pode ser variado em função da alimentação do oxigênio.

SILVA JÚNIOR *et al.* (2001) realizaram uma análise termodinâmica da produção de hidrogênio a partir da mistura etanol, ar e água, visando aplicações em células a combustível. A composição de equilíbrio foi avaliada a partir da minimização da energia livre de *Gibbs* total do sistema, utilizando o método não-estequiométrico e considerando a fase gasosa não ideal. A variação na composição de alimentação e na temperatura do sistema foi considerada para a avaliação dos resultados. Os componentes considerados presentes no equilíbrio foram: hidrogênio, dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono, metanol, acetaldeído, eteno, ácido acético, carbono, oxigênio e nitrogênio, juntamente com etanol e água não reagidos. Contudo, os resultados não evidenciaram a presença de oxigênio, metanol, ácido acético, acetaldeído e eteno nas condições analisadas, além de se verificar conversão total do etanol.

A análise dos resultados comprovou a viabilidade termodinâmica da produção de H_2 a partir de etanol, água e ar. A produção do hidrogênio mostrou-se diretamente proporcional à temperatura e à razão molar C_2H_5OH/O_2 alimentada. Entretanto, esta apresentou uma dependência direta da quantidade de água adicionada, evidenciada pela existência de pontos de máxima produção de H_2 , variáveis com a temperatura reacional, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Fração molar de hidrogênio para $R1 = 10$ (SILVA JÚNIOR *et al.*, 2001).

R1 = 10	R2 = 0,5	R2 = 1	R2 = 3	R2 = 5	R2 = 7	R2 = 9	R2 = 10
T=673K	0,1349	0,1355	0,1380	0,1399	0,1412	0,1405	0,1398
T=773K	0,2598	0,2628	0,2732	0,2802	0,2809	0,2711	0,2655
T=873K	0,3775	0,3859	0,4108	0,4166	0,3852	0,3512	0,3339
T=973K	0,4741	0,4897	0,5101	0,4519	0,3980	0,3532	0,3339

* $R1 = C_2H_5OH/O_2$

$R2 = H_2O/C_2H_5OH$

Com relação à produção do carbono sólido, extremamente prejudicial por provocar a desativação do catalisador, SILVA JÚNIOR *et al.* (2001) constataram que a temperatura reacional e a adição de água, bem como a alimentação do O_2 , tiveram efeito positivo na

redução da deposição de coque.

A termodinâmica da produção de hidrogênio a partir da reação de reforma autotérmica do etanol foi investigada por RABENSTEIN e HACKER (2008), como uma função da temperatura (200 °C-1000 °C) e das razões molares H_2O/C_2H_5OH (0-10) e O_2/C_2H_5OH (0-2,5), à pressão atmosférica. A formulação termodinâmica de equilíbrio foi determinada pelo método da minimização direta da energia livre de *Gibbs*, incluindo a possibilidade de formação de coque. Termodinamicamente, o etanol foi totalmente convertido já a baixas temperaturas. Nessa faixa de temperatura, os principais componentes do produto gasoso foram o metano e o dióxido de carbono. Com o aumento da temperatura acima de 400 °C, a produção do metano foi reduzida, enquanto a quantidade de hidrogênio no efluente sofreu sensível aumento.

Os autores constataram que o aumento da razão molar de alimentação O_2/C_2H_5OH de 0 para 0,75 não repercutiu sobre a formação de H_2 e CO em temperaturas inferiores a 600 °C, independente da quantidade de água alimentada. Eles também concluíram que a reforma autotérmica reduziu a formação de coque e a demanda energética para o processo de reforma do etanol.

2.3 – Processos de Produção de Hidrogênio

2.3.1 – Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água

Como demonstrado por meio da análise termodinâmica, a reação de reforma do etanol com vapor d'água dificilmente ocorre sem que haja a presença de reações paralelas, consideradas indesejadas por reduzir a eficiência do processo, minimizando a produção do hidrogênio. Como essas reações são termodinamicamente possíveis nas condições empregadas, é grande o interesse pelo desenvolvimento de catalisadores que maximizem a produção do H_2 a partir da reação de reforma do etanol e minimize a quantidade de produtos indesejados, inibindo as transformações não seletivas.

As principais propriedades dos catalisadores utilizados são: estabilidade, alta seletividade e atividade para o processo de reforma do etanol com vapor d'água, nas condições de operação da célula, elevado rendimento a hidrogênio e gás carbônico e resistência à formação de coque (CAVALLARO *et al.*, 2001). A atividade e seletividade dos catalisadores irão depender da estrutura física e química dos componentes ativos, bem como do suporte empregado. Além disso, também irá influir no desempenho catalítico o

método de preparação utilizado, o qual influencia profundamente nas propriedades da fase ativa e do suporte.

Uma vez que a reforma não será a única reação a ocorrer no sistema catalítico, a produtividade final do hidrogênio irá depender da intensidade e do estado de equilíbrio da reação de deslocamento (Equação 10) para elevar a produção do H₂, bem como da inibição devido a transformações não-seletivas do etanol em acetaldeído, eteno, metano e outros subprodutos de reações indesejadas, como mostradas na Tabela 1. Uma produtividade termodinâmica balanceada de hidrogênio, levando em conta as reações indesejadas, é estimada, em termos de equilíbrio alcançado, em 5,5 mol de H₂ formado a partir de 1 mol de etanol alimentado (VASUDEVA *et al.*, 1996).



A) Influência do Método de Síntese dos Catalisadores e das Condições Reacionais na Reforma do Etanol

MARIÑO *et al.* (1998) analisaram o efeito da temperatura de calcinação na estrutura e desempenho de catalisadores Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃, na reação de reforma do etanol. Os resultados apontaram a reforma como uma reação sensível à estrutura, ao menos sob as condições experimentais usadas no trabalho.

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação úmida, com uma solução aquosa de nitrato de cobre e/ou níquel, com quantidade de cobre variável. Antes da impregnação, as amostras foram dopadas com uma solução aquosa de KOH, com uma concentração selecionada para obter 0,15% do álcali sobre o suporte. Após a impregnação e secagem, os catalisadores foram calcinados durante 5 h, na temperatura de 550 °C ou 800 °C. A reação foi efetuada com 2,5 g de catalisador, a 300 °C e pressão atmosférica, com razão molar H₂O/C₂H₅OH de alimentação de 2,5:1 (fluxo = 0,12 mL/min e velocidade espacial = 1,8 h⁻¹). A mistura reacional foi bombeada para o reator na temperatura de reação por 30 min, com o objetivo de ativar o catalisador. Após esse período, os dados de atividade e seletividade foram monitorados durante 5 h.

Os resultados mostraram uma forte redução na conversão média do etanol, com o catalisador calcinado a 800 °C, quando comparada com a amostra calcinada a 550 °C. Este resultado levou à conclusão que uma maior temperatura de calcinação provocou uma forte

redução na dispersão do agente ativo do catalisador. Entretanto, o valor médio da seletividade para hidrogênio foi similar, independente da temperatura de calcinação.

O uso do suporte Nb_2O_5 tem sido estudado em vários tipos de reações usando diferentes metais suportados, devido às propriedades semicondutoras do óxido. Devido ao potencial do nióbio em ser utilizado como suporte, MAROCHIO e FERNANDES-MACHADO (1999) estudaram catalisadores $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de reforma do etanol. Estes foram preparados por técnicas distintas, como troca iônica e impregnação com excesso de solvente, com uma fração mássica de 5% do metal. Os testes catalíticos foram realizados a $300\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando 200 mg do catalisador e 400 mg de sílica gel. Para cada teste, a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ foi variada entre 1 e 3.

Os resultados apontaram diferentes conversões e seletividades para o hidrogênio em todos os catalisadores, também variadas com a quantidade de água alimentada, demonstrando uma diferença nas propriedades catalíticas dos materiais testados. Dependendo da razão molar e do catalisador, o rendimento e a seletividade mudaram, entretanto, sem uma regra específica. Isto, segundo os autores, foi atribuído à ocorrência de reações paralelas e competitivas. Nos catalisadores binários, independente do método de preparação, o rendimento e a seletividade para hidrogênio se mostraram maiores. Os catalisadores preparados por troca iônica apresentaram uma alta eficiência, tanto de consumo de etanol quanto de produção de hidrogênio, em relação aos impregnados, provavelmente devido a uma maior interação entre o metal e o suporte.

A influência das variáveis de processo no desempenho da reação catalítica de reforma do etanol sobre um catalisador Ni/Cu foi avaliada por KLOUZ *et al.* (2002). O catalisador selecionado para a reação foi o $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$, preparado a partir da técnica de impregnação úmida na sílica, com $200\text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial. Os sais precursores usados foram o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e a solução a ser impregnada foi preparada de modo que o catalisador contivesse uma razão metálica Ni/Cu igual a 10. Após a impregnação, o catalisador foi calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 h. Antes do teste catalítico, o catalisador foi reduzido, sob fluxo de hidrogênio, a $650\text{ }^\circ\text{C}$, durante 8 h, e após a redução, o catalisador foi resfriado até a temperatura de reação. As corridas foram feitas sob condição de diluição, utilizando He como diluente. A massa de catalisador utilizada no teste catalítico manteve-se entre 15 mg e 50 mg, e a vazão dos reagentes introduzida no reator foi de 50 mL/min. O efeito da temperatura na conversão dos reagentes água e etanol, e nas seletividades para os produtos de reação H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e CH_3CHO , foi avaliado e, de acordo com os resultados, os autores verificaram que, independente da temperatura

reacional adotada, o etanol foi completamente convertido.

Na temperatura de reação de 300 °C, obteve-se, como subproduto, o acetaldeído proveniente da reação de desidrogenação do etanol, além do metano, resultante da metanação devido à reação do CO e CO₂ com o H₂, observada em temperaturas reacionais inferiores a 600 °C, com seletividade decrescente com o aumento da temperatura. Ao contrário do metano, as seletividades para H₂ e CO aumentaram com a elevação da temperatura. Com esses resultados os autores concluíram que temperaturas em torno de 600 °C mostraram-se apropriadas para a reação, devido à elevada produção de hidrogênio e à alta razão CO₂/CO_x.

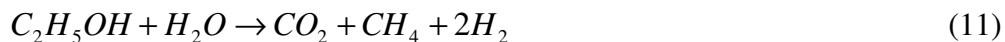
Dentre as especificações requeridas para o reformador, a capacidade e o peso do tanque de combustível tem uma grande influência no desempenho dos veículos, tornando necessário minimizar o peso e o volume do tanque, mantendo uma produção de hidrogênio suficiente para a movimentação de um automóvel. Assim, foi realizado por KLOUZ *et al.* (2002) um estudo do efeito da adição de água na alimentação do sistema de reação de reforma, constatando que, independente da quantidade de água adicionada, a conversão do etanol foi completa e nenhum produto resultante da oxidação parcial do etanol (como acetaldeído, por exemplo) foi detectado.

Com o decréscimo da razão H/C, provocado pela redução da quantidade de água na mistura reagente, a produção do hidrogênio diminuiu, ao mesmo tempo em que se observou o aumento na quantidade de metano no gás efluente do reator e a deposição de coque na superfície do catalisador, provocando desativação catalítica. Contudo, o efeito mais pronunciado da redução da água adicionada, foi o decréscimo da razão molar CO₂/CO_x, indicando uma maior produção do CO, de acordo com o equilíbrio da reação de deslocamento.

COMAS *et al.* (2004) testaram catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, contendo fração mássica de Ni igual a 35%, com o objetivo de descrever a distribuição dos produtos obtidos por diferentes condições operacionais e propor um mecanismo de reação. Os testes foram conduzidos à pressão atmosférica, em temperaturas entre 300 °C e 500 °C, utilizando massa de catalisador entre 0,105 g e 0,840 g e razão molar água/etanol de 1 a 6. Etanol e água foram alimentados por meio de um fluxo de nitrogênio, através de um saturador contendo os reagentes líquidos. A razão molar de alimentação dos reagentes líquidos foi controlada por meio do ajuste da temperatura do saturador e do fluxo de entrada do nitrogênio.

A análise do efeito da temperatura na seletividade dos produtos mostrou que, a

baixas temperaturas, as condições reacionais empregadas favoreceram a reação de decomposição do etanol (Equação 8), com uma pequena seletividade para a reação de reforma do etanol (Equação 11). Com a elevação da temperatura, a reação de reforma tornou-se a reação principal, além da produção do monóxido de carbono a partir da reação de reforma do metano (Equação 3).



O tempo espacial, definido como a razão entre a massa de catalisador e a vazão volumétrica dos reagentes, também apresentou influência na distribuição dos produtos. Para valores inferiores a 0,1 mg.min/mL, eteno e acetaldeído estavam presentes entre os produtos da reação, indicando, segundo os autores, que eles eram produtos intermediários, completamente transformados nos produtos finais (CH₄, CO, CO₂ e H₂). Estes, por sua vez, apresentaram rendimentos crescentes com a elevação do tempo espacial, alcançando valores constantes para tempos espaciais superiores a 0,5 mg.min/mL. Já o efeito da adição de água ao sistema reacional mostrou que, trabalhando com altas razões H₂O/C₂H₅OH, pôde-se minimizar a deposição de carbono na superfície do catalisador devido à gaseificação deste. Além disso, o efeito da adição de água foi extremamente benéfico para a produção do hidrogênio.

Desses resultados experimentais, COMAS *et al.* (2004) concluíram que altas temperaturas (acima de 500 °C) e elevadas razões H₂O/C₂H₅OH (6:1), promoveram, sobre o catalisador Ni/γ-Al₂O₃, um elevado rendimento a hidrogênio e limitaram a deposição de carbono. Contudo, a concentração do monóxido de carbono permaneceu ainda superior à tolerada para as células a combustível.

GOULA *et al.* (2004) avaliaram a reação de reforma sobre o catalisador comercial 5% Pd/γ-Al₂O₃ com relação à dependência da atividade catalítica e seletividade com a temperatura de reação (220 °C - 700 °C), razão molar H₂O/C₂H₅OH (3; 4,5; 9; 15) e vazão volumétrica de alimentação dos reagentes (50 cm³/min, 100 cm³/min, 150 cm³/min). Os testes catalíticos foram conduzidos com 50 mg do catalisador com diâmetro de partícula entre 300 μm e 500 μm, diluídos com igual quantidade de partículas de quartzo de mesmo tamanho.

De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que a seletividade para o H_2 foi proporcional à razão H_2O/C_2H_5OH . Além disso, foi também verificado que, por razões termodinâmicas, a concentração de monóxido de carbono alcançou um valor mínimo para valores de temperatura perto de $450\text{ }^\circ\text{C}$ de acordo com as razões molares examinadas.

Com relação à formação de carbono sólido, GOULA *et al.* (2004) encontraram que esta pode ser negligenciada para razões molares H_2O/C_2H_5OH iguais ou superiores à estequiométrica. Por outro lado, para uma alimentação dos reagentes líquidos inferior à razão estequiométrica ($H_2O/C_2H_5OH < 3$), a taxa de formação do carbono foi elevada, resultando na desativação catalítica.

A reação de reforma foi estudada por BERGAMASCHI *et al.* (2005) sobre o catalisador bimetálico Ni/Cu suportado em microesferas de zircônia, preparado a partir da troca inorgânica de uma solução amoniacal de níquel e cobre. A concentração da solução (0,6 g/L de Cu e 1,2 g/L de Ni) foi selecionada para obter 3% e 6% de cobre e níquel, respectivamente, sobre o suporte. Após a troca, as microesferas foram calcinadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Para a realização dos testes, utilizou-se uma solução reagente H_2O/C_2H_5OH com razão molar igual a três, vaporizada e introduzida em um reator linear de quartzo contendo aproximadamente 8 g do catalisador. A temperatura reacional variou na faixa de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$. Com a elevação da temperatura, tanto a conversão do etanol quanto a seletividade para o H_2 aumentaram, enquanto a produção de CO_2 e CH_4 diminuíram, com temperatura ótima em $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Estabelecida a temperatura na qual a produção do hidrogênio foi mais acentuada e os subprodutos minimizados, o efeito da água no desempenho da reação de reforma foi avaliado. Os autores observaram que a quantidade de água exerceu um papel importante na seletividade, uma vez que o aumento desta provocou aumento nas seletividades para H_2 e CO_2 , ao mesmo tempo em que ocasionou um decréscimo na produção do CO, sugerindo a ocorrência da reação de deslocamento (Equação 10).



YANG *et al.* (2006) analisaram a influência de parâmetros reacionais (temperatura de reação, razão molar água/etanol, velocidade espacial horária (LHSV) e carga do Ni) na reação de reforma do etanol sobre o catalisador Ni/ZnO. O catalisador foi preparado pela

impregnação com excesso de solvente a partir do nitrato de níquel como precursor. O suporte ZnO foi sintetizado a partir da decomposição do ZnCO_3 . Após a impregnação, procedeu-se a secagem e calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Por fim, o catalisador foi prensado a 5 MPa e triturado em partículas com diâmetro entre 20 *mesh* e 40 *mesh*. A reação de reforma foi realizada à pressão atmosférica, utilizando uma massa de catalisador resultando em um volume de 3 mL. A mistura água/etanol foi vaporizada à temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ e alimentada ao reator a uma taxa de 15 mL/h.

Com a variação nas condições reacionais, os resultados da reação sobre o catalisador Ni/ZnO mostraram que, para temperaturas superiores a $330\text{ }^\circ\text{C}$ e independente das demais condições experimentais, a conversão do etanol foi completa. Contudo, a seletividade para o H_2 sofreu aumento com a elevação da temperatura, razão água/etanol e carga do Ni, alcançando o valor de 95% a $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{LHSV} = 5\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 8$ e fração mássica de níquel igual a 20%. Além disso, o efeito das condições de reação nas reações indesejadas e distribuição dos subprodutos também foram avaliados apontando que, as condições reacionais que favoreceram a produção do hidrogênio contribuíram para a redução dos subprodutos na saída do reator, especialmente o metano.

B) Efeito da Fase Ativa dos Catalisadores na Reação

O efeito da carga de cobre na reação de reforma do etanol sobre catalisadores Cu/Ni/K/ γ - Al_2O_3 foi avaliado por MARIÑO *et al.* (1998), com o objetivo de maximizar a produção do hidrogênio. Sob as condições experimentais estudadas, a maioria dos catalisadores apresentou conversão satisfatória do etanol, além de aceitáveis seletividades para a produção de hidrogênio e estabilidade após 5 h de reação.

O fato de catalisadores com diferentes quantidades de agente ativo apresentarem, aproximadamente, a mesma atividade (a conversão por unidade de massa de cobre diminuiu com a quantidade de metal na amostra), permitiu aos autores concluir que as elevadas conversões por unidade de massa de cobre foram devidas à maior dispersão do agente ativo, que é favorecida com menores cargas de cobre no catalisador.

De acordo com os resultados, os produtos da reação de reforma foram: hidrogênio, monóxido de carbono, gás carbônico, metano, acetaldeído, éter dietílico e etanol e água não reagidos, indicando a ocorrência das reações representadas pelas Equações 8, 10, 12 e 13.



Metano, acetaldeído e éter dietílico são produtos indesejados, uma vez que competem com o H₂ pelos átomos de hidrogênio. A dopagem do catalisador com KOH, como verificado pelos autores, neutralizou os sítios ácidos do suporte, inibindo a reação de desidratação (Equação 13). A adição do níquel favoreceu a quebra da ligação C-C, reduzindo a quantidade de acetaldeído no gás efluente do reator (Equação 12), enquanto a presença de pequena quantidade de cobre favoreceu a conversão do etanol, devido a uma maior dispersão do metal, confirmando ser este metal o agente ativo.

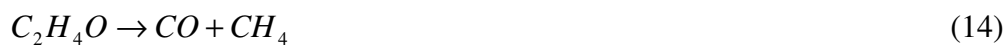
Em outro trabalho, FERNANDES-MACHADO *et al.* (1999) mostraram que a interação entre o cobre e o suporte semiconductor n é responsável pela geração do sítio ativo para a reação de reforma do etanol. Catalisadores Cu/ZnO, Cu/Nb₂O₅ e Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃, preparados por impregnação e co-precipitação, com diferentes teores de cobre, foram testados na produção de hidrogênio a partir da reforma. Os testes catalíticos foram realizados a 300 °C, em um micro reator de vidro contendo 100 mg do catalisador e 400 mg de sílica. A mistura etanol-água foi alimentada ao sistema com razão molar unitária.

Os resultados dos testes catalíticos apontaram o éter etílico como subproduto, provavelmente formado a partir de uma reação paralela na superfície não coberta pelo cobre, devido ao caráter ácido dos suportes. Segundo os autores, há também a possibilidade da própria alumina catalisar a reação de eterificação, em regiões não cobertas pelos óxidos semicondutores. Também se pôde concluir que a eficiência de consumo do etanol e produção de hidrogênio estava ligada diretamente às interações entre metal e suporte, permitindo afirmar que, independente do método de preparação, catalisadores com menor teor de cobre foram mais ativos, pois permitiram uma maior interação entre este e o suporte.

MARIÑO *et al.* (2001), em outro trabalho sobre a reforma do etanol com vapor d'água, testaram os catalisadores Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃, verificando o efeito da carga de níquel no sistema catalítico, para minimizar a produção dos compostos condensáveis. Os catalisadores foram preparados conforme descrito em seu trabalho anterior (MARIÑO *et*

al., 1998). As amostras sintetizadas continham duas diferentes frações mássicas de cobre (3% e 6%), uma vez que foram observadas mudanças na ação catalítica devido à alteração na carga desse metal (MARIÑO *et al.*, 1998). A fração mássica de níquel no catalisador foi variada entre 0% e 6%. Os resultados mostraram um aumento na conversão do etanol com o aumento da carga do metal, sendo esse efeito mais pronunciado nas amostras com maior quantidade de cobre. Isto, segundo HIERL *et al.* (1981) foi devido à preferência dos íons Ni²⁺ em ocupar os sítios octaédricos do suporte, favorecendo a segregação do Cu²⁺ na superfície do catalisador, o que ocasionou um aumento na atividade catalítica.

A adição do níquel também teve efeito positivo no rendimento dos produtos gasosos, principalmente devido à produção de CH₄ e CO, que, uma vez em concentrações aproximadamente iguais, permitiu a exclusão da reação de deslocamento, confirmada pela pequena quantidade de gás carbônico no gás efluente do reator de reforma e também pelo balanço atômico de carbono. Outro resultado observado com a adição do metal foi o decréscimo da seletividade a acetaldeído e ácido acético, ocasionado pela decomposição dos produtos condensáveis, como indicado pelas Equações 14 e 15, permitindo aos autores concluir que o catalisador, sem a presença do níquel, não foi hábil para a gaseificação do etanol nas condições reacionais analisadas.



A reação catalítica de reforma do etanol foi estudada por AUPRÊTRE *et al.* (2002), considerando tanto a natureza do metal (Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn, Fe) quanto do suporte (γ -Al₂O₃, 12% CeO₂-Al₂O₃, CeO₂, Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂), visando a síntese de catalisadores ao mesmo tempo ativos para a reação de reforma (maximização da conversão de etanol a hidrogênio) e seletivos para a formação do CO₂ (pequena concentração de CO no produto). Os catalisadores foram preparados por impregnação dos diferentes suportes usando soluções aquosas dos correspondentes sais metálicos precursores. Os precursores foram calcinados a 700 °C sob fluxo de ar durante 5 h. Os testes catalíticos foram conduzidos à pressão atmosférica, em um reator de quartzo, utilizando 40 mg de catalisador (250 µm - 315 µm) diluídos com 360 mg de cordierita (100 µm - 200 µm). Cada teste foi realizado à temperatura constante, entre 500 °C e 800 °C, utilizando uma mistura reacional H₂O/C₂H₅OH estequiométrica, diluída com N₂. Os resultados apontaram o CO₂ como

produto primário da reforma sobre alguns catalisadores, levando os autores a proporem um novo método para a maximização da produção do hidrogênio e a minimização do monóxido de carbono. Segundo eles, qualquer formulação catalítica deve ser livre de promotores para a reação de deslocamento, que tende ao equilíbrio para altas concentrações de CO.

A influência da fase ativa no desempenho catalítico para a reforma foi inicialmente verificada por AUPRÊTRE *et al.* (2002). Dentre os metais analisados, Rh e Ni se mostraram os mais ativos e seletivos na reação de reforma do etanol, com reduzida eficiência para a reação de deslocamento. Contudo, comparado ao catalisador Rh/Al₂O₃, o Ni/Al₂O₃ apresentou um elevado rendimento a hidrogênio, porém com uma baixa seletividade para o CO₂. Os catalisadores de Pt, Cu, Zn e Fe, conhecidos por sua eficiência na reação de deslocamento, demonstraram reduzida atividade catalítica e seletividade para o CO₂.

Visando contribuir para o desenvolvimento de catalisadores ativos, estáveis e seletivos para a reação de reforma do etanol, FRUSTERI *et al.* (2004) estudaram o desempenho de catalisadores de Pd, Rh, Ni e Co suportados em MgO. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação úmida, seguido por calcinação a 400 °C, sob fluxo de ar, por 12 h. As amostras foram prensadas a 400 bar, trituradas e peneiradas, resultando em partículas com diâmetro entre 40 *mesh* e 70 *mesh*. Os experimentos foram conduzidos a 650 °C e pressão atmosférica, utilizando 10 mg a 60 mg de catalisador diluído com 150 mg a 300 mg de SiC, com a mesma granulometria e uma razão vapor/carbono fixada em 4,2 mol/mol.

Uma diferença significativa, em termos da atividade inicial e estabilidade, foram observadas entre os catalisadores. O catalisador Rh/MgO se mostrou o mais ativo e estável, ao contrário dos demais, que foram afetados por uma significativa desativação inicial (Figura 7(a)). FRUSTERI *et al.* (2004) verificaram uma relação direta entre a desativação catalítica e a sinterização do metal, como pode ser verificado comparando-se as Figuras 7 (a) e (b), pois a maior queda de atividade foi verificada para o catalisador que apresentou maior sinterização do metal, no caso o Pd/MgO.

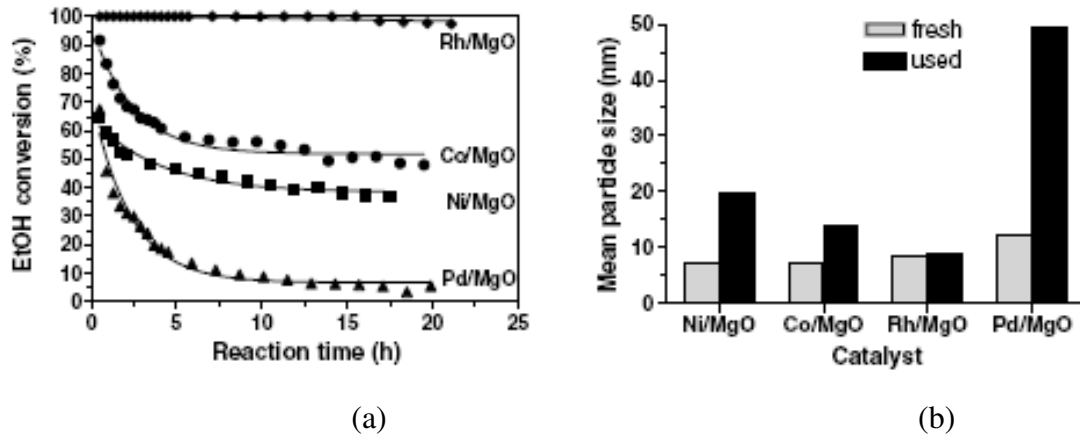


Figura 7 – (a) Conversão do etanol como função do tempo: $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 40000\text{ h}^{-1}$. (b) Tamanho médio de partícula avaliado por medidas de TEM: $t = 20\text{ h}$, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 40000\text{ h}^{-1}$ (FRUSTERI *et al.*, 2004).

A distribuição dos produtos revelou um comportamento similar para os catalisadores de Rh, Co e Ni, caracterizado por uma elevada seletividade para CO_2 (aproximadamente 70%). O comportamento do catalisador Pd/MgO foi diferente, verificando-se mudança na distribuição dos produtos com o processamento da reação (redução significativa na seletividade para CO_2 e aumento progressivo na quantidade de CO).

Em contraste com a escala de atividade apresentada ($\text{Rh} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pd}$), o catalisador Ni/MgO demonstrou ser o mais seletivo para a produção do hidrogênio. Valores de seletividade superiores a 95% foram obtidos em tal catalisador, enquanto para Co, Rh e Pd, a seletividade para esse gás não excedeu 92%, conforme mostrado na Figura 8.

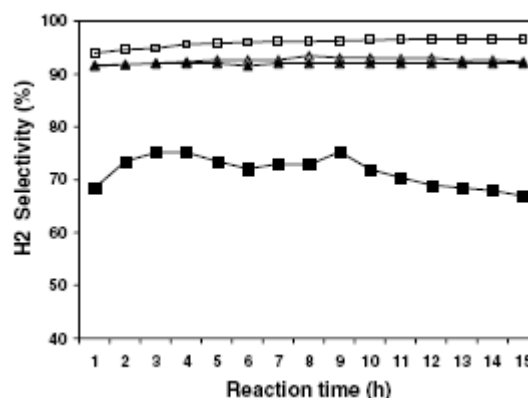


Figura 8 – Seletividade a H_2 vs. tempo de reação: $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 40000\text{ h}^{-1}$ (▲) Rh/MgO, (△) Co/MgO, (□) Ni/MgO, (■) Pd/MgO (FRUSTERI *et al.*, 2004).

A diferença observada em termos da distribuição dos produtos pode ser explicada,

segundo os autores, com base no mecanismo de reação representado pelo esquema mostrado na Figura 9, segundo o qual o etanol foi primeiramente desidrogenado a acetaldeído, que subsequentemente foi decomposto em CH_4 e CO . Esses, por reações de reforma com vapor d'água e deslocamento, levaram à formação de H_2 e CO_2 . Em conclusão, a composição na saída do reator foi controlada por essas duas reações.

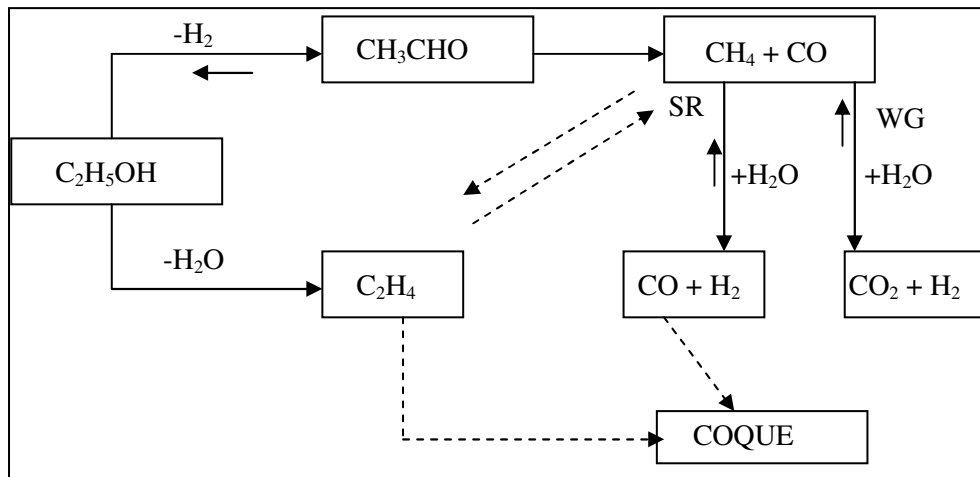


Figura 9 – Mecanismo de reação da reforma com vapor d'água. SR – reação de reforma com vapor d'água e WG – reação de deslocamento (FRUSTERI *et al.*, 2004).

HOMS *et al.* (2006) analisaram catalisadores de Ni e Cu suportados em ZnO na reação de reforma, a baixas temperaturas (259 °C - 450 °C). Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente dos respectivos nitratos sobre ZnO e calcinados a 400 °C durante 6 h. Antes do teste catalítico, as amostras foram reduzidas sob fluxo de hidrogênio a 400 °C por 12 h. A reação foi realizada à pressão atmosférica em um reator de quartzo, com massa de catalisador de 100 mg a 200 mg, diluída com SiC inerte, resultando em um volume de leito catalítico de 0,6 mL. A alimentação dos reagentes foi mantida a uma razão molar água/etanol igual a treze, e depois de vaporizada, foi misturada a uma corrente de argônio, com uma razão molar $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}):\text{Ar} = 1:5$

Os resultados mostraram que os catalisadores monometálicos de Ni e Cu não exibiram um bom desempenho catalítico na reação de reforma do etanol a baixas temperaturas. O catalisador de cobre, segundo os autores, se comportou como um catalisador de desidrogenação, uma vez que o principal produto obtido durante a reação foi o acetaldeído. Por outro lado, o catalisador de Ni foi mais ativo, porém, os produtos foram quase exclusivamente H_2 , CO_x e CH_4 , indicando que a reação de decomposição do etanol

(Equação 8) foi favorecida. A altas temperaturas houve um decréscimo na seletividade para o metano, atribuído à reforma deste.



MAIA *et al.* (2007) sintetizaram e avaliaram catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃ na reforma do etanol, com o objetivo de verificar possíveis interações entre cobre e níquel, que podem influenciar a atividade catalítica. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação sucessiva dos metais sobre o suporte, a partir de soluções aquosas dos nitratos de cobre e níquel, em diferentes teores e ordem de adição dos metais, com frações mássicas de 5% e 15% de níquel e 2,5% e 5% de cobre. Após cada etapa de impregnação, os precursores foram secos e calcinados a 500 °C durante 3 h, sob atmosfera oxidante. Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, com razão molar água/etanol de 3:1 e fluxo total de 2,5 mL/h. A reação foi mantida a 400 °C com uma massa fixa de catalisador de 150 mg.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que, com um teor de níquel elevado (fração mássica de 15%), a ordem de impregnação dos metais não afetou a composição final dos produtos. Entretanto, verificou-se um aumento na seletividade para CO₂ com a elevação do teor de níquel de 5% para 15%, independente da ordem de impregnação dos metais, aumento este devido à reação de deslocamento ou à reação de *Boudouard* (Equações 10 e 16, respectivamente). A ocorrência da reação de *Boudouard* foi considerada devido à presença de espécies de níquel em forma de cristalitos, os quais, segundo os autores, devido ao seu maior diâmetro, favoreceram a difusão dos átomos de carbono.



Pela comparação dos resultados da reação para os catalisadores contendo 5% de cobre e níquel, os autores puderam concluir que, quando o Ni foi impregnado primeiro, não foi detectada a presença do metano, com conseqüente aumento na concentração do hidrogênio. A impregnação inicial do níquel ocasionou uma maior interação deste metal com átomos superficiais da alumina, levando à formação de aluminatos, os quais têm sido

apresentados como as espécies mais estáveis de níquel para as reações de reforma, devido ao fato de sua dispersão e sua forte ligação ao suporte dificultam sua sinterização e aumentam sua resistência à desativação por coqueificação.

RIZZO-DOMINGUES *et al.* (2007) estudaram catalisadores Cu/Nb₂O₅ modificados pela incorporação de MgO, K₂O ou Ni na reação de reforma do etanol. Os catalisadores Cu/Nb₂O₅, Cu-Ni/Nb₂O₅ e Cu/MgO/Nb₂O₅ foram preparados por impregnação úmida, enquanto o Cu/K₂O/Nb₂O₅ foi sintetizado por dois modos distintos: a impregnação simultânea dos metais e a impregnação sucessiva. Os testes catalíticos foram realizados com uma massa de catalisador igual a 7 g e temperatura de 300 °C, com variação da razão molar H₂O/C₂H₅OH (3, 5 e 10) e da velocidade espacial horária mássica, WHSV (12,60 dm³/h.g_{cat} e 19,90 dm³/h.g_{cat}).

De acordo com os resultados obtidos, tanto o tipo de óxido básico utilizado quanto o modo de preparo influenciam o desempenho catalítico. A técnica da impregnação simultânea resultou na síntese de um catalisador mais ativo. A adição de um óxido básico, um redutor da acidez do suporte Nb₂O₅, foi eficiente na redução de subprodutos. De acordo com os autores, K₂O foi melhor dopante que MgO. A análise dos produtos indicou que a introdução de K₂O reduziu os subprodutos, eliminando a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular na fase líquida. Os resultados também apontaram a importância do excesso de água para promover a reforma dos compostos orgânicos e aumentar a atividade dos catalisadores.

Dentre os catalisadores analisados, Cu/K₂O/Nb₂O₅, obtido por impregnação simultânea, apresentou o melhor desempenho na reação de reforma de etanol. O aumento da razão molar H₂O/C₂H₅OH provocou uma redução na ocorrência da reação de decomposição do etanol. O excesso de água foi fundamental para garantir a atividade do catalisador, uma vez que o mesmo promoveu uma constante limpeza na superfície catalítica.

Recentemente, ALONSO *et al.* (2009) avaliaram o efeito da fase ativa no desempenho da reação de reforma do etanol sobre catalisadores Cu/Nb₂O₅ promovidos com Pd e Ru. As amostras foram sintetizadas pelo método da impregnação com excesso de solvente de soluções alcoólicas de CuCl₂.2H₂O, PdCl₂ e RuCl₃. Os catalisadores sintetizados foram o 5% Cu/Nb₂O₅, 1% Pd-5% Cu/Nb₂O₅, 1% Ru-5% Cu/Nb₂O₅ e 0,5% Pd-0,5% Ru-5% Cu/Nb₂O₅. Após a impregnação, os precursores foram secos, hidraulicamente prensados e calcinados a 500 °C por 5 h. Os testes catalíticos foram realizados na temperatura de 300 °C, com razão H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e utilizando 7 g

de catalisador.

Os resultados mostraram que a produção do hidrogênio, independente da formulação catalítica, ocorreu preferencialmente pela reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído, seguida pelas reações de reforma e decomposição do etanol. Produtos de reações paralelas, como C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_4O e $(C_2H_5)_2O$ foram obtidos sobre todos os catalisadores, além de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 .

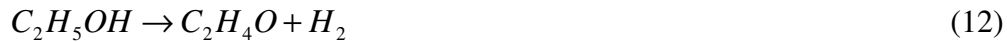
A adição dos promotores Pd e Ru influenciou o desempenho da reação. O Ru promoveu a atividade catalítica sem alterar a distribuição dos produtos, enquanto a presença do Pd modificou a seletividade catalítica, favorecendo a formação do CO_2 , CO e CH_4 . O catalisador 0,5% Pd-0,5% Ru-5% Cu/ Nb_2O_5 se mostrou o mais promissor para a produção do H_2 , devido à seletividade e reduzida desativação.

C) Papel do Suporte na Reforma do Etanol

Embora diversos trabalhos tenham mostrado um melhor desempenho de catalisadores metálicos sobre suportes básicos, como MgO e La_2O_3 (FATSIKOSTAS *et al.*, 2002), o suporte Al_2O_3 , nas fases γ ou α , tem grande aplicação industrial. A elevada área superficial do suporte $\gamma-Al_2O_3$ proporciona alta dispersão do metal, enquanto uma melhor resistência mecânica é apresentada pela fase $\alpha-Al_2O_3$. LUENGO *et al.* (1992) testaram, para a reação de reforma do etanol, catalisadores 4% Ni/0,75% Cu/0,25% Cr/ Al_2O_3 . As amostras foram preparadas a partir da deposição química dos sais dos metais precursores sobre a alumina (esferas de α - e $\gamma-Al_2O_3$). Os catalisadores testados tiveram as concentrações metálicas selecionadas para maximizar a conversão total do etanol e elevar a seletividade para CO e H_2 , na menor temperatura reacional possível. Após a preparação, os precursores foram secos e calcinados durante 2 h a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Os testes catalíticos foram feitos com temperatura variando entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $550\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar de alimentação H_2O/C_2H_5OH de 0,4 a 2 e velocidade espacial de $2,5\text{ h}^{-1}$ a 15 h^{-1} .

Os resultados, para o catalisador cujos metais foram suportados em $\alpha-Al_2O_3$, apontaram como principais produtos aqueles obtidos a partir da gaseificação do etanol, CO , CO_2 , H_2 e CH_4 , sendo que apenas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ se observou a presença significativa de metanol. Este resultado foi atribuído às atividades combinadas do Ni (na quebra da ligação C-C) e Cu e Cr (na subsequente oxidação do metanol em CO e H_2), podendo esta sequência de reações ser representada pelas Equações 8, 10, 17 e 18. Por outro lado, ao se

utilizar o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, os autores verificaram produtos das reações de desidratação e desidrogenação (Equações 12 e 19), em quantidades apreciáveis.



LUENGO *et al.* (1992) também realizaram uma comparação dos resultados obtidos para as frações molares de CO, CO₂, H₂, CH₄ e H₂O, com os valores de equilíbrio determinados por GARCIA e LABORDE (1991), no intervalo de temperatura de 300 °C e 550 °C. Os resultados revelaram que, para CO, CO₂, H₂ e CH₄, os dados observados e de equilíbrio divergiram bastante com o decréscimo da temperatura, tornando evidente o efeito do catalisador, uma vez que as seletividades para H₂ e CO foram bastante favorecidas. A produção do CO₂ só ocorreu em temperaturas superiores a 400 °C, mas em quantidades inferiores ao valor de equilíbrio determinado, enquanto a fração molar da H₂O manteve-se bem próxima do valor de equilíbrio.

HAGA *et al.* (1997) estudaram a reação de reforma do etanol sobre catalisadores de cobalto em diferentes suportes (Al₂O₃, SiO₂, MgO, ZrO₂ e C), verificando que as propriedades dos catalisadores foram afetadas por estes. Os catalisadores foram preparados pela técnica da impregnação com excesso de solvente. Os testes catalíticos foram conduzidos sob pressão atmosférica, com 0,3 g de catalisador e temperatura de reação de 400 °C, usando hélio como diluente.

As composições dos produtos bem como a seletividade para a reação de reforma variaram com o suporte utilizado. Segundo os autores, a diferença na seletividade não foi relacionada à dispersão do metal, mas às propriedades da superfície do suporte. Com exceção do suporte alumina, no qual se verificou elevada seletividade para a reação de reforma do etanol, os demais suportes foram ativos para as reações de deslocamento e de metanação do CO (Equações 10 e 20, respectivamente)



O papel do suporte (γ -Al₂O₃, 12% CeO₂-Al₂O₃, CeO₂, Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂) na reação de reforma foi também avaliado por AUPRÊTRE *et al.* (2002), buscando melhorar o desempenho catalítico dos catalisadores de reforma, pela utilização de suportes contendo céria, que apresentam acentuada mobilidade dos grupos OH⁻ superficiais, sendo esta também conhecida pela elevada atividade na reação de deslocamento. A influência positiva do CeO₂ na reação de reforma pode ser explicada a partir do mecanismo bifuncional proposto por DUPREZ *et al.* (1982), segundo o qual, o hidrocarboneto a ser reformado seria ativado na partícula metálica, enquanto a água seria ativada no suporte, como grupos hidroxila.

Em tal esquema, suportes óxidos com alta mobilidade superficial de grupos OH⁻ podem ser considerados promotores na reação de reforma com vapor d'água. A céria e óxidos mistos contendo céria têm alta capacidade de estoque de oxigênio, que promove a estabilidade catalítica e habilidade para promover a dissociação de moléculas tipo ROH (como H₂O e C₂H₅OH) devido à promoção de rápidos ciclos de redução/oxidação através da estocagem ou liberação de oxigênio (ADAMOWSKA *et al.*, 2009). Além disso, a introdução do Zr promove um aumento nas vacâncias existentes no CeO₂, favorecendo assim uma maior mobilidade do oxigênio.

Os resultados permitiram aos autores concluir que: (i) a atividade para a reação de reforma variou diretamente com o grau de mobilidade dos grupos OH⁻ superficiais e (ii) a seletividade para CO₂ diminuiu com o aumento da eficiência do catalisador para a reação de deslocamento.

BREEN *et al.* (2002) testaram uma ampla gama de catalisadores metálicos suportados, para a produção do hidrogênio a partir da reforma do etanol. Os catalisadores com Rh, Pt, Pd ou Ni, suportados em Al₂O₃ ou CeO₂/ZrO₂ foram preparados pela técnica da impregnação convencional. Os testes foram realizados com 100 mg de catalisador (250 µm - 425 µm) e 900 mg de um recheio inerte de mesma granulometria, e utilizando N₂ como gás de arraste. A alimentação consistia de uma mistura água + etanol com razão molar igual a três. A reação foi avaliada na faixa de temperatura entre 400 °C e 750 °C.

Os resultados catalíticos mostraram que a escolha do suporte foi muito importante na reforma do etanol. Os catalisadores suportados em alumina foram ativos, a baixas

temperaturas, para a reação de desidratação de etanol a eteno que, em altas temperaturas foi convertido a H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . A ordem de atividade dos metais foi $Rh > Pd > Ni = Pt$. Por outro lado, nos catalisadores suportados em CeO_2/ZrO_2 a formação do eteno não foi observada (com exceção do catalisador $Pd/CeO_2/ZrO_2$, no qual a produção de eteno foi de aproximadamente 4%) e a ordem de atividade para os catalisadores suportados em CeO_2/ZrO_2 , a altas temperaturas foi $Pd < Rh < Pt$, a temperaturas intermediárias, $Pd < Pt < Rh$ e a baixas temperaturas estes apresentaram atividades comparáveis. Além disso, a formação de eteno como produto primário não afetou a produção do hidrogênio sobre os catalisadores mais ativos.

Seguindo o mecanismo proposto por DUPREZ *et al.* (1982), os suportes hidrofílicos, com alta mobilidade do oxigênio, devem atuar como promotores na reação de reforma do etanol, além de prevenir a deposição de coque nas partículas do metal. Entretanto, diversas reações, tais como a desidratação do etanol a eteno, a desidrogenação a acetaldeído, a condensação a acetona, além da quebra do etanol a compostos C1, podem também ocorrer em conjunto com a reação de reforma, uma vez que o etanol pode então reagir tanto sobre os sítios metálicos quanto sobre os sítios do suporte. Devido à elevada mobilidade dos átomos de oxigênio e às propriedades superficiais (ácido-base, redox) dos óxidos mistos CeO_2-ZrO_2 , a influência da razão Ce/Zr , no comportamento redox, em catalisadores $NiO-CeO_2-ZrO_2$ foi investigada por SRINIVAS *et al.* (2003).

Catalisadores com variações na fração mássica do NiO (1% - 40%) e na razão CeO_2/ZrO_2 (1:10, 1:1 e 100:0) foram preparados hidrotérmicamente, usando uma autoclave rotativa. Após a síntese, os precursores foram secos, triturados e calcinados, sob fluxo de ar, a 500 °C por 12 h. Esse método de preparação resultou em catalisadores com elevada área superficial (71 m^2/g - 107 m^2/g) e com cristais de pequeno diâmetro ($CeO_2-ZrO_2 = 4,6\text{ nm} - 7,9\text{ nm}$, $NiO = 7,3\text{ nm} - 17,2\text{ nm}$). A reação de reforma foi realizada em um reator de vidro, a 550 °C, com uma alimentação na razão molar água/etanol igual a oito e vazão volumétrica do líquido fixa em 3 mL/h.

Os resultados mostraram que a carga do Ni , a razão Ce/Zr e a área superficial específica tiveram influência na atividade catalítica. Todas as amostras contendo carga de níquel igual a 20% ou superior exibiram elevada atividade catalítica durante a reforma do etanol. Particularmente, o catalisador 40% NiO -30% CeO_2 -30% ZrO_2 , com razão Ce/Zr igual a um, exibiu a mais elevada atividade e estabilidade catalítica por um período de teste superior a 500 h. Segundo os autores, o óxido misto CeO_2-ZrO_2 teve, em comparação com o CeO_2 , uma melhora nas propriedades redox e elevação na capacidade de estoque de

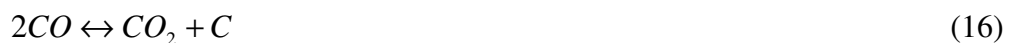
oxigênio. Esses óxidos foram termicamente estáveis e a sua capacidade de estoque de oxigênio foi mantida mesmo após diversos ciclos redox consecutivos de redução a altas temperaturas, seguidos por re-oxidação, através da presença da zircônia, cujo papel, quando incorporada na céria, foi retardar a sinterização desta, além de facilitar a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} e preservar as vacâncias do oxigênio, que são a fonte da capacidade de estoque de oxigênio no suporte à base de CeO_2 .

ALBERTON *et al.* (2007) estudaram a reação de reforma do etanol sobre catalisadores Ni/Al_2O_3 , verificando o efeito do suporte (α - e γ - Al_2O_3) e a carga do metal. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, seguida por secagem e calcinação, sob fluxo de ar, a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h. As amostras foram sintetizadas com 8% e 16% de níquel. Os testes catalíticos foram conduzidos utilizando um reator de quartzo, contendo 12 mg ou 25 mg do catalisador. Etanol e água foram introduzidos por dois saturadores, mantidos nas temperaturas adequadas para obter uma fração molar constante na fase gasosa (alimentação estequiométrica). Hélio foi utilizado como gás de arraste.

Os resultados mostraram que os catalisadores Ni/γ - Al_2O_3 foram mais ativos para a produção do hidrogênio que o catalisador suportado em α - Al_2O_3 , independente da carga metálica, devido a uma maior dispersão das partículas de Ni sobre aquele suporte. A presença de eteno no efluente da reação naqueles catalisadores evidenciou a influência dos sítios ácidos do suporte na desativação catalítica, através da sequência de reações indicadas pelas Equações 19 e 21.



Contudo, a pequena quantidade de eteno produzida durante a reação de reforma sobre os catalisadores com α - Al_2O_3 sugeriu, segundo os autores, que a polimerização não pode ser considerada a rota principal para a desativação catalítica, sendo esta relacionada à reação de *Boudouard* (Equação 16) ou à decomposição do metano (Equação 22).



Catalisadores com fração mássica de Rh igual a 1%, suportado no óxido misto $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0; 0,50; 0,63; 0,68$ e 1) foram sintetizados e testados por BIROT *et al.* (2008) na reação de reforma. Os catalisadores foram preparados pela impregnação úmida, usando nitrato de ródio como precursor e calcinados, sob fluxo de ar, durante 4 h a $700\text{ }^\circ\text{C}$. A reforma do etanol foi realizada sob pressão atmosférica, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e com razão H_2O/C_2H_5OH igual a quatro, utilizando uma massa de catalisador de 0,2 g.

Os resultados mostraram que o catalisador $Rh/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ apresentou o mais elevado rendimento a hidrogênio ($3,63\text{ mol }H_2/\text{mol }C_2H_5OH$) e a menor taxa de deposição de coque. Essa menor desativação foi atribuída, segundo BIROT *et al.* (2008), à elevada basicidade do suporte $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, comparada aos demais suportes. Essa basicidade ajudou não apenas a prevenir a formação de coque, mas também favoreceu a reação de reforma, já que a mobilidade do grupo OH foi acentuada sobre o suporte básico.

Posteriormente, esse mesmo catalisador, avaliado sob diferentes condições reacionais, permitiu concluir que, independente da temperatura e da razão molar H_2O/C_2H_5OH empregada, a reforma do etanol rendeu uma grande quantidade de metano, originado via hidrogenação do CO (Equação 23).



Os resultados da influência da natureza do suporte (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 e $Al_2O_3-Fe_2O_3$) em catalisadores de Ni, na atividade, seletividade e deposição de coque durante a reação de reforma do etanol foram avaliados por DENIS *et al.* (2008). Os catalisadores foram preparados pela técnica da impregnação úmida, resultando em amostras com fração mássica de níquel igual a 10%. Antes dos testes, estas foram reduzidas com H_2 a $397\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. A reação foi realizada sob pressão atmosférica, com 100 mg de catalisador (tamanho de partícula de 0,5 mm - 0,7 mm). O catalisador foi diluído (a uma razão mássica 1:10) com partículas de quartzo de mesmo tamanho para assegurar temperatura constante. A solução aquosa de etanol (razão molar $H_2O/C_2H_5OH = 4$) foi vaporizada e alimentada ao reator a uma taxa igual a $0,2697\text{ mol/h}$. A temperatura de reação, medida no centro do leito catalisador + quartzo, foi variada de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com os resultados, a atividade catalítica em uma baixa temperatura ($300\text{ }^\circ\text{C}$), independente do catalisador analisado, mostrou-se muito pequena, não ultrapassando 5% de conversão do etanol. A mais alta atividade, a baixas temperaturas, foi

obtida para o catalisador Ni/ZnO, que, na temperatura de 397 °C, apresentou conversão de etanol superior a 75%, enquanto o catalisador Ni/Al₂O₃ mostrou-se o menos favorável para a reação de reforma nesta temperatura, provavelmente devido à presença de pequenas quantidades de níquel metálico na amostra. A reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído foi predominante sobre quase todos os catalisadores nessa faixa de temperatura, com exceção do catalisador Ni/ZnO, que apresentou uma alta atividade para a reação de decomposição do acetaldeído (Equação 14), verificada pela elevada concentração de CH₄ e CO no produto. Em temperaturas elevadas (497 °C - 597 °C), a atividade catalítica do níquel decresceu na seguinte ordem: Ni/TiO₂ > Ni/ZnO > Ni/Al₂O₃ >> Ni/Al₂O₃-Fe₂O₃.



A formação de H₂ e CO₂, produtos da reação de reforma do etanol com vapor d'água, foi verificada em temperaturas elevadas (T > 397 °C). A ordem de produtividade do hidrogênio foi: Ni/ZnO ≈ Ni/TiO₂ >> Ni/Al₂O₃-Fe₂O₃ > Ni/Al₂O₃, estando a temperatura ótima de operação localizada no intervalo de 497 °C - 597 °C.

A influência do suporte também foi observada por DENIS *et al.* (2008) na atividade dos catalisadores para as reações de formação de eteno. A forte influência do suporte Al₂O₃ na seletividade para eteno foi verificada em temperaturas superiores a 397 °C. Mudanças na conversão e seletividade, com o tempo de reação, foram mais pronunciadas a altas temperaturas. Esta instabilidade pode ter sido causada ou pela sinterização do níquel ou pela deposição de carbono na superfície do catalisador.

GUARIDO *et al.* (2009) estudaram a reforma do etanol sobre catalisadores Cu/Nb₂O₅ e Ni/Al₂O₃. Ambos foram preparados pelo método da impregnação úmida e posteriormente calcinados a 500 °C, resultando em catalisadores com frações mássicas de cobre e níquel iguais a 14,9% e 13,9%, respectivamente. A reação foi feita usando 100 mg de catalisador, com temperatura variando entre 200 °C e 700 °C e razão molar de alimentação dos reagentes água/etanol de 1,5 e 3.

O catalisador Cu/Nb₂O₅ apresentou conversões tão elevadas quanto o catalisador Ni/Al₂O₃. Entretanto, o mesmo nível de produção do H₂ foi obtido em temperaturas inferiores, em geral 200 °C menores, sobre aquele catalisador, em comparação ao Ni/Al₂O₃. Os autores também verificaram uma pequena produção de CO sobre o

catalisador Cu/Nb₂O₅, atribuída, segundo GUARIDO *et al.* (2009), a uma forte interação entre o metal e o suporte.

2.3.2 – Reação de Reforma Oxidativa do Etanol com Vapor d'Água

A reação de reforma oxidativa do etanol, ou reação de reforma autotérmica, uma combinação das reações de reforma com vapor d'água e oxidação parcial, é uma rota vantajosa para a produção do hidrogênio, seja por razões técnicas ou econômicas, pois requer energia apenas para o aquecimento e vaporização da mistura reagente, devido à contribuição oposta das reações exotérmica de oxidação e a reforma endotérmica. A combinação dessas reações melhora o controle da temperatura do reator e reduz a formação de pontos quentes, evitando a desativação catalítica por sinterização ou deposição de carbono (SOUZA e SCHMAL, 2005). Além disso, uma vez que esta é realizada na presença do oxigênio, a condição exotérmica, endotérmica ou autotérmica depende da escolha da razão combustível/oxigênio/vapor (AYABE *et al.*, 2003).

Assim como na reação de reforma do etanol, o catalisador utilizado para a reação de reforma oxidativa pode influenciar diretamente na seletividade e no rendimento da reação para a produção do hidrogênio. Aliado a isto, as razões molares oxigênio/água/etanol também podem afetar diretamente tanto a conversão do etanol quanto a seletividade para o hidrogênio (NI *et al.*, 2007).

A) Influência das Condições Reacionais na Reforma Oxidativa do Etanol

A adição do oxigênio à mistura água/etanol foi avaliada por KLOUZ *et al.* (2002), buscando contrabalancear o efeito negativo causado pela redução da quantidade de água alimentada durante a reação de reforma, o que provocou um aumento na produção do CO. Seu trabalho foi baseado na otimização de um processo para a reação de reforma oxidativa do etanol, sobre um catalisador Ni/Cu, mediante o estudo do efeito da variação da quantidade de O₂ alimentada. Assim, uma fonte adicional de oxidação, o oxigênio, foi introduzida na alimentação com razão molar O₂/C₂H₅OH variando de 0 a 1,8.

Os resultados apontaram uma rápida diminuição na conversão da água mediante a adição do oxigênio. Além disso, uma vez que a redução da quantidade de água alimentada havia provocado uma redução na razão CO₂/CO_x, a adição do oxigênio compensou esse efeito, mantendo uma alta seletividade para hidrogênio e uma baixa deposição de carbono

na superfície do catalisador.

Em temperaturas elevadas ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$), a reação predominante foi a combustão do etanol (Equação 24). Além disso, a presença do oxigênio inibiu fortemente a formação de carbono, uma vez que este foi oxidado a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Equação 25), de acordo com resultados de oxidação a temperatura programada (OTP), obtidos pelos autores.



Por conclusão, a adição de pequena quantidade de oxigênio na alimentação ($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$) manteve a seletividade para hidrogênio próxima a 100%, além de elevar o valor da razão CO_2/CO_x e diminuir substancialmente a deposição de coque na superfície do catalisador.

Do mesmo modo que no trabalho anterior, o objetivo do trabalho de COMAS *et al.* (2004) foi reduzir a formação de carbono e a concentração de CO no efluente. Portanto, a razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ deveria ser baixa o suficiente para evitar a combustão do hidrogênio (IOANNIDES, 2001).

Os resultados do trabalho de COMAS *et al.* (2004) mostraram que a taxa de deposição do carbono foi reduzida na presença do oxigênio, para uma razão molar $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ maior que 0,6. Porém, a presença desse gás não inibiu a produção do monóxido de carbono. Com relação aos demais produtos, o metano foi oxidado na presença do oxigênio, justificando também o acréscimo na produção de hidrogênio.

LIGURAS *et al.* (2004) estudaram catalisadores Ni/La₂O₃ suportados em pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados por impregnação úmida, na reforma oxidativa do etanol. O suporte foi primeiramente impregnado com uma solução aquosa de La(NO₃)₃.6H₂O e calcinado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 h. Em seguida, o Ni foi adicionado também por impregnação, com uma solução aquosa de Ni(NO₃)₂.6H₂O, e o precursor foi então calcinado a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h. A reação foi efetuada utilizando uma razão molar de alimentação da mistura reagente água/etanol fixada em três. O ar foi alimentado num fluxo tal a propiciar 0,61 mol de oxigênio/por mol de etanol alimentado.

O efeito do tempo de contato na reação foi estudado, e os autores observaram que elevados tempos de contato favoreceram a conversão completa do etanol. Contudo, a seletividade para hidrogênio não sofreu grandes alterações, mostrando um ligeiro

acréscimo com a redução do tempo de contato, enquanto o metano, principal subproduto, teve sua seletividade decrescente à medida que se reduziu o tempo de contato dos gases reagentes com o catalisador.

Segundo LIGURAS *et al.* (2004), tanto o monóxido quanto o dióxido de carbono foram adotados como produtos principais da reforma do etanol, e suas seletividades refletiram a habilidade do catalisador em promover a reação de deslocamento (Equação 10). Assim o catalisador estudado demonstrou uma grande promoção desta reação, com uma reduzida seletividade para o monóxido de carbono.

A reforma oxidativa do etanol para a produção do hidrogênio foi estudada sobre o catalisador Ni-CeO₂-ZrO₂ por BISWAS e KUNZRU (2008). O efeito da adição do oxigênio e do tempo espacial na conversão e seletividade para os produtos foi investigada em um reator de leito fixo, à pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 400 °C a 650 °C, com uma razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH igual a oito. A razão molar O₂/C₂H₅OH foi variada de 0,5 a 1,5. O catalisador foi preparado pela impregnação com excesso de solvente, resultando em uma amostra com fração mássica de níquel igual a 30%. Após a impregnação, o catalisador foi seco e calcinado a 500 °C durante 5 h.

Os resultados demonstraram que, na presença do oxigênio, a atividade catalítica foi significativamente superior, com efeito mais pronunciado a baixas temperaturas (T < 450 °C). O rendimento para o H₂ e a deposição de coque também foram afetados pela adição do O₂. Para temperaturas inferiores a 500 °C, o rendimento a hidrogênio foi maior com uma alimentação de oxigênio na razão O₂/C₂H₅OH de 0,5, enquanto na ausência do oxidante, este rendimento só foi obtido em temperaturas elevadas. Contudo, ao se trabalhar com uma alimentação de oxigênio elevada, ou seja, O₂/C₂H₅OH ≥ 0,5, os autores constataram uma redução no rendimento para o H₂.

B) Efeito da Fase Ativa na Reação

A reforma oxidativa do etanol para a produção do hidrogênio foi estudada por FIERRO *et al.* (2005) partindo de dois catalisadores de Ni/Al₂O₃, com frações mássicas de Ni iguais a 11% e 20%, e cinco catalisadores bimetálicos, todos eles também suportados em Al₂O₃. Os catalisadores bimetálicos avaliados eram à base de Ni (fração mássica de aproximadamente 20%) dopados com Cr (0,65%), Fe (0,6%), Zn (0,7%) ou Cu (0,6% e 3,1%). Os metais foram adicionados pela impregnação do suporte com uma solução aquosa contendo os correspondentes nitratos precursores. Posteriormente, as amostras foram secas

e calcinadas a 650 °C por 15 h e peneiradas, resultando em partículas com diâmetro entre 0,2 mm e 0,3 mm. Os testes catalíticos foram realizados utilizando He como diluente, à pressão atmosférica, com 50 mg de catalisador disperso com SiC para minimizar os efeitos de pontos quentes. As condições reacionais envolveram uma razão molar H_2O/C_2H_5OH igual a 1,6, uma razão molar O_2/C_2H_5OH igual a 0,68 e temperatura variando entre 650 °C e 800 °C.

Os resultados mostraram que a seletividade para os produtos dependeu da quantidade de níquel presente no catalisador. Com uma elevada carga da fase ativa, a temperatura exerceu efeito positivo nas seletividades para H_2 e CO, além de não se observar a produção de compostos C2 em nenhuma faixa de temperatura analisada, como pode ser verificado na Figura 10. Para o catalisador 20% Ni/ Al_2O_3 , as principais reações observadas foram a decomposição do etanol, ou a desidrogenação do etanol seguida pela rápida decomposição do acetaldeído formado em CH_4 e CO (Equações 8, 12 e 14, respectivamente).

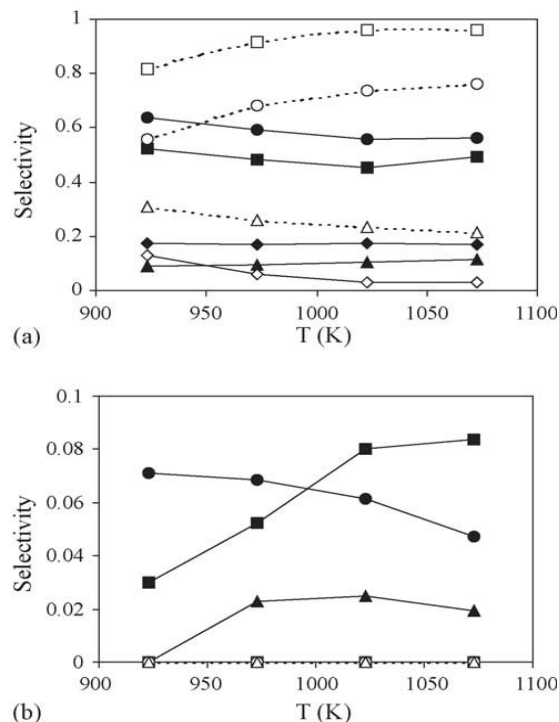


Figura 10 – Seletividades para os produtos da reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador 11% Ni (símbolos cheios) e 20% Ni (símbolos vazios) versus temperatura: (a) (■) H_2 , (●) CO, (▲) CO_2 , (◆) CH_4 ; (b) (■) C_2H_4 , (●) C_2H_6 , (▲) C_2H_4O (FIERRO *et al.*, 2005).





Em oposição, o catalisador contendo 11% de Ni apresentou uma baixa seletividade para hidrogênio, devido à formação de eteno, etano e acetaldeído. O eteno é um dos subprodutos indesejados, tanto na reforma com vapor d'água quanto na reação de reforma oxidativa, uma vez que desativa o catalisador por meio da deposição de carbono. Este subproduto foi produzido a partir da desidratação do etanol, sobre os sítios ácidos da alumina, com posterior decomposição e formação do carbono sólido. Segundo FIERRO *et al.* (2005), a formação dos produtos C2 foi responsável pelo decréscimo das seletividades para CO e H₂, em temperaturas entre 650 °C e 750 °C.

Pelos resultados apresentados do estudo da quantidade de níquel depositada em alumina, os autores tomaram como referência para a adição dos promotores analisados o catalisador contendo 20% de Ni. O objetivo dos autores foi adicionar pequenas quantidades de metais cuja função era promover a reação de deslocamento, visando aumentar a razão molar CO₂/CO_x na saída do reator. Os resultados podem ser vistos a partir da Figura 11.

A adição de um segundo metal a catalisadores de Ni teve um efeito benéfico na estabilidade catalítica, inibindo o encapsulamento deste ou reduzindo a formação de coque. A adição de apenas 0,6% de cobre ocasionou um ligeiro aumento na seletividade da reação para H₂, mesmo na temperatura de 650 °C, devido ao favorecimento da reação de reforma do metano, provavelmente pela liga Ni-Cu formada. Por outro lado, a adição de Cr, Fe e Zn resultou em um decréscimo na produção de H₂, quando comparado ao catalisador monometálico, em temperaturas entre 700 °C e 750 °C, o que pode ser analisado ao se comparar as Figuras 10 e 11. Também se pôde verificar que a adição desses promotores foi levemente benéfica apenas a 700 °C, na qual a ordem para a produção do hidrogênio, segundo os autores, foi Ni-Zn > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni > Ni-Cu.

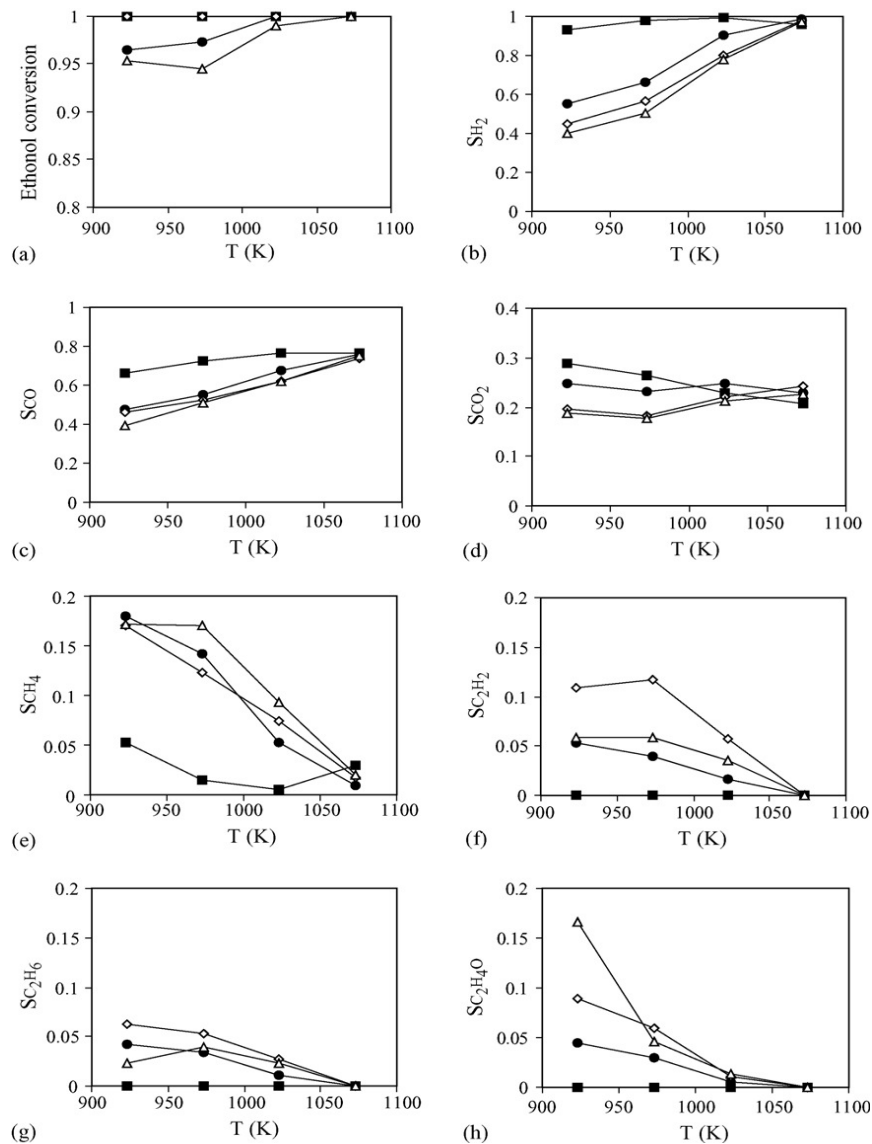


Figura 11 – (a) Conversão do etanol; (b)-(h) Seletividades para os produtos da reforma oxidativa do etanol (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_4O) sobre os catalisadores bimetalícos [(■) 19,4% Ni-0,6% Cu/Al₂O₃, (Δ) 19,2% Ni-0,65% Cr/Al₂O₃, (●) 20,1% Ni-0,7% Zn/Al₂O₃, (◇) 19,6% Ni-0,6% Fe/Al₂O₃] (FIERRO *et al.*, 2005).

Buscando verificar o efeito da quantidade do promotor adicionado ao catalisador, FIERRO *et al.* (2005) também sintetizaram catalisadores bimetalícos contendo 3,1% Cu. Os resultados mostraram que o aumento na fração mássica de Cu de 0,6% para 3,1% reduziu o desempenho do catalisador para a produção do hidrogênio, devido à elevada seletividade para metano. Com isso, os autores concluíram que a interação da liga Ni-Cu e o suporte exerceram um papel importante na reação de reforma do etanol.

Uma série de catalisadores de óxidos metálicos CuNiZnAl, com diferentes razões atômicas Cu/Ni, foram preparadas por VELU *et al.* (2005), a partir da decomposição térmica dos precursores hidrotalcitas $Cu_{1-x}Ni_xZnAl$, e testados na reforma oxidativa do bio-

etanol.

Os catalisadores foram preparados pelo método da co-precipitação, à temperatura ambiente, a partir da reação de soluções aquosas contendo uma mistura de $M^{2+}(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$), e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como precursores e uma mistura de NaOH (~2 M) e Na_2CO_3 (~0,3 M) como precipitantes, a um pH constante (~9). As amostras sintetizadas foram calcinadas a 450 °C para se obter o óxido misto CuNiZnAl . A reação foi efetuada utilizando-se 100 mg de catalisador, pressão atmosférica e temperatura variando entre 200 °C e 300 °C. As razões molares adotadas nos testes reacionais foram $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ iguais a 3 e 0,4, respectivamente. A reação produziu uma mistura de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Traços de CH_3COOH também foram detectados sob certas condições reacionais.

O efeito da razão atômica Cu/Ni na conversão do etanol e seletividade para os produtos da reação foi avaliado por VELU *et al.* (2005). A desidrogenação do etanol a acetaldeído foi favorecida pelo catalisador com elevada concentração de cobre. A adição do Ni ao sistema CuZnAl não influenciou significativamente a conversão do etanol, que se manteve em torno de 90%. A seletividade para hidrogênio variou entre 2,6 mol/mol de etanol convertido e 3 mol/mol de etanol convertido (50% - 55%), independente da composição do catalisador, a 300 °C. Contudo, a adição do Ni influenciou fortemente a seletividade dos produtos contendo carbono, uma vez que a introdução deste metal provocou a ruptura da ligação C-C do etanol, favorecendo a produção de CO , CO_2 e CH_4 .

O efeito da adição de um segundo metal no desempenho catalítico para a reforma autotérmica do etanol sobre o catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi testado por YOUN *et al.* (2006). Os catalisadores foram preparados a partir da co-impregnação de quantidades apropriadas dos precursores nitrato de níquel e nitrato do metal (cério, cobalto, cobre, magnésio e zinco). Em todos os catalisadores, a fração mássica do Ni foi fixada em 20%, enquanto a quantidade dos demais metais foi variada em 0%, 3%, 5% e 7%.

A reforma autotérmica do etanol foi realizada em um reator de leito fixo com fluxo contínuo, à pressão atmosférica. A massa de catalisador utilizada foi fixada em 50 mg, e as razões molares de alimentação dos reagentes $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ foram fixadas em 2 e 0,8, respectivamente. A temperatura de reação foi mantida a 550 °C e o tempo de contato adotado foi 175 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}/\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Os resultados são mostrados na Figura 12.

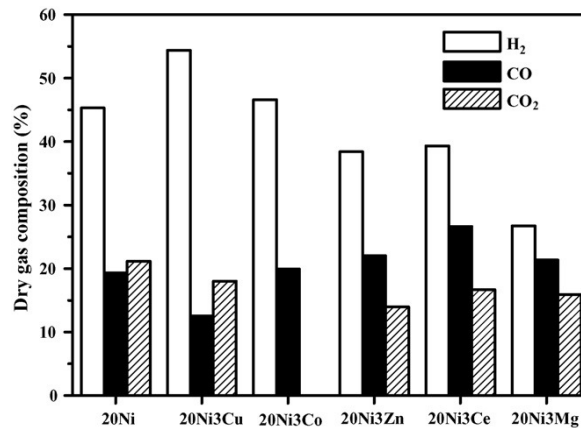


Figura 12 – Desempenho catalítico dos catalisadores 20% Ni/ γ -Al₂O₃ e 20% Ni-3% M/ γ -Al₂O₃ (M = Cu, Co, Zn, Ce e Mg) na reforma autotérmica do etanol (YOUN *et al.*, 2006).

Dentre os metais testados como promotores, o Cu se mostrou o mais eficiente para a produção do hidrogênio, pois foi o metal mais ativo para a reação de deslocamento (Equação 10), além de servir como uma barreira para prevenir a sinterização das partículas de níquel. Em particular, a adição do Cu diminuiu a interação entre o Ni e a alumina, facilitando a redução do catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃.

YOUN *et al.* (2006) avaliaram então a influência do teor de cobre nos catalisadores 20% Ni/ γ -Al₂O₃ e verificaram que, dentre eles, a amostra contendo 5% Cu mostrou o melhor desempenho catalítico em termos de produção do H₂ e composição do CO na corrente de saída do reator (Figura 13), devido ao cobre se apresentar em uma fase intermediária ao aluminato de cobre e o óxido de cobre, observada pela análise de RTP das amostras. Por outro lado, o catalisador com 7% Cu exibiu o pior desempenho catalítico na produção do hidrogênio, devido à supressão da atividade pela presença de grandes partículas de cobre na superfície do catalisador.

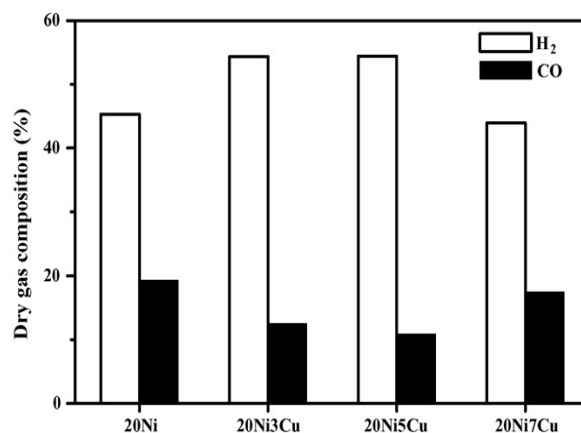


Figura 13 – Desempenho do catalisador 20% Ni-x% Cu/ γ -Al₂O₃ (x = 0, 3, 5 e 7) na reforma autotérmica do etanol (YOUN *et al.*, 2006).

BI *et al.* (2007) prepararam e avaliaram três catalisadores suportados em zircônia (Pt, Ru e Pt-Ru) quanto à atividade para a reforma oxidativa do etanol. Os catalisadores foram preparados pela impregnação do suporte, usando H_2PtCl_6 e RuCl_3 como precursores, resultando em uma carga total de metal suportado igual a 3%. Após a impregnação, as amostras foram secas e calcinadas a 400 °C. Os testes foram realizados em um reator de leito fixo utilizando 100 mg de catalisador. A temperatura de reação foi variada entre 260 °C e 380 °C.

Os resultados de atividade indicaram que as condições reacionais ótimas envolveram uma temperatura de reação próxima a 300 °C e razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ fixadas em 4,9 e 0,44, respectivamente. A conversão do etanol próxima a 100% e um rendimento a hidrogênio superior a 3 mol/mol de etanol foram verificados a 280 °C, para todos os catalisadores. Dentre eles, o catalisador Pt-Ru/ ZrO_2 se mostrou um excelente catalisador para a reforma oxidativa do etanol, a baixas temperaturas, tendo alcançado um rendimento a hidrogênio igual a 4,4 mol/mol de etanol e uma fração molar de CO igual a 3,3%, a 340 °C. Essa característica do catalisador foi atribuída à presença das espécies PtRuO_x (definido como o óxido da liga rica em Pt) e RuO_2 cristalizado na superfície do catalisador, responsáveis por promover a quebra da ligação C-C e as reações de reforma do metano e deslocamento. Um esquema que inclui todos os caminhos de reação significativos (não inclui a reforma do metano nem a reação de deslocamento) foi proposto por BI *et al.* (2007), e está apresentado na Figura 14.

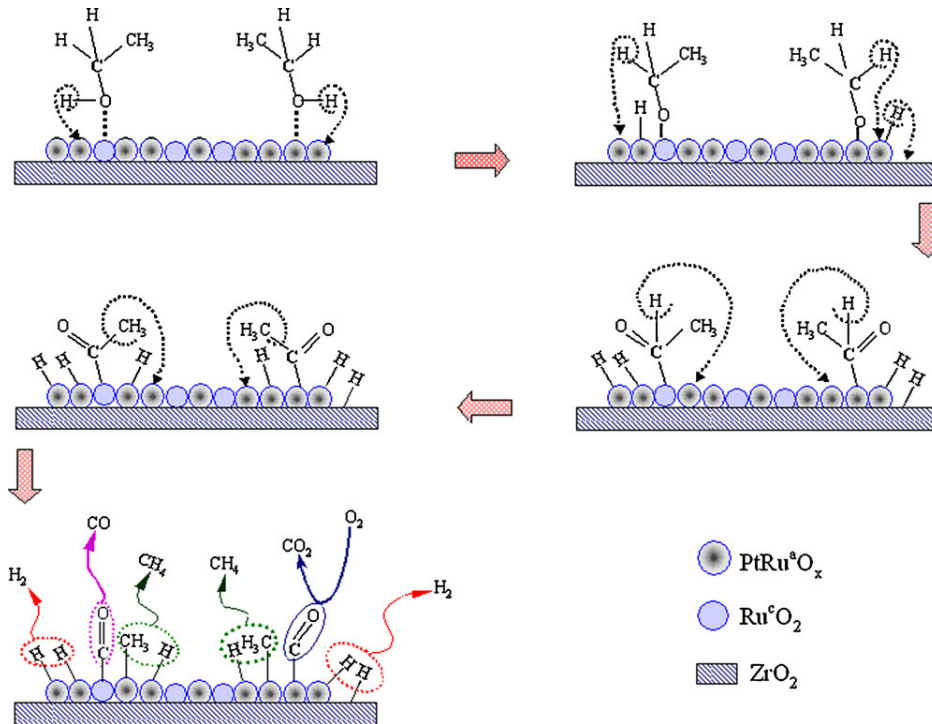
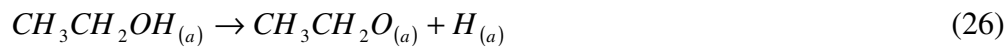


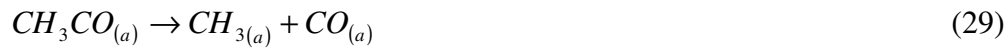
Figura 14 – Esquema de reação para a reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador Pt-Ru/ZrO₂ (BI *et al.*, 2007).

As reações envolvidas na adsorção e decomposição do etanol são listadas abaixo:

- 1) Eliminação sequencial do hidrogênio:



- 2) Quebra da ligação C-C:



- 3) Formação dos produtos:



C) Influência do Suporte na Reação de Reforma Oxidativa do Etanol

FURTADO (2004) estudou catalisadores bimetálicos Ni-Cu, com razão de metal Ni/Cu igual a 10, contendo frações mássicas de Ni e Cu iguais a 10% e 1%, respectivamente, sobre diferentes suportes (Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 e $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$), na reação de oxidação parcial indireta do etanol. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação, a partir de uma solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, os catalisadores foram calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 h. A reação foi efetuada em um reator de quartzo, utilizando cerca de 10 mg de catalisador. Antes do teste catalítico, as amostras foram secas, sob fluxo de He, a $200\text{ }^\circ\text{C}$, com posterior redução a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, e então a temperatura foi reduzida para $400\text{ }^\circ\text{C}$ sob um fluxo de Ar puro.

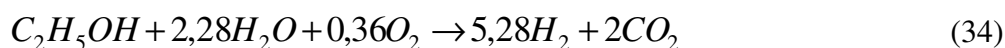
A reação foi efetuada na temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2$ iguais a dois. Os resultados mostraram que os catalisadores suportados em CeZrO_2 e Al_2O_3 apresentaram uma queda na conversão do etanol durante as 16 h analisadas. Além disso, o catalisador suportado em alumina apresentou desativação completa após 12 h, provavelmente devido a uma redução incompleta do NiO. Em contrapartida, estes catalisadores apresentaram as mais elevadas seletividades para a produção do H_2 (aproximadamente 15%).

Os resultados também demonstraram que as evoluções das seletividades para CO_2 e CO foram muito semelhantes àquela para H_2 , demonstrando que os mesmos sítios que foram eficientes para a transformação do etanol em hidrogênio participaram também da formação de CO e CO_2 , não se mostrando eficiente para a reação de deslocamento (Equação 10), uma vez que a seletividade para o CO foi mais elevada, em comparação ao CO_2 . Finalmente, FURTADO (2004) observou que, nas condições reacionais testadas, principalmente devido à presença do oxigênio, a desidrogenação do etanol a acetaldeído foi relevante e constituiu o primeiro passo para posterior formação de CO_2 e H_2 .



Uma série de catalisadores de Pt suportados em Al_2O_3 , modificados pela adição de Ce e/ou La, foram preparados e testados por NAVARRO *et al.* (2005) para a produção de hidrogênio a partir da reforma oxidativa do etanol. Os catalisadores foram preparados pela impregnação do suporte alumina com soluções aquosas do nitrato de lantânio e/ou nitrato

de cério. Posteriormente, a platina foi adicionada também por impregnação, utilizando uma solução aquosa de H_2PtCl_6 , o precursor metálico. Após a incorporação da platina, os catalisadores foram calcinados, sob fluxo de ar, a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h. A reforma oxidativa do etanol (Equação 34) foi realizada à pressão atmosférica, na faixa de temperatura entre $575\text{ }^\circ\text{C}$ e $716\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando razões molares de alimentação $O_2/C_2H_5OH = 0,36$ e $H_2O/C_2H_5OH = 2,28$ e $0,1\text{ g}$ do catalisador, diluído com SiC numa razão volumétrica de 3:1.



Segundo os autores, as diferenças observadas na interação entre a platina e os suportes tiveram implicações importantes no comportamento catalítico, frente à reação. A conversão do etanol sobre os catalisadores de Pt foi fortemente afetada pelo suporte utilizado ($Pt/(Ce)Al_2O_3 > Pt/(Ce-La)Al_2O_3 > Pt/Al_2O_3 > Pt/(La)Al_2O_3$). A conversão do etanol sobre o catalisador $Pt/(La)Al_2O_3$ foi superior ao catalisador Pt/Al_2O_3 . Entretanto, a modificação do substrato alumina pelo óxido de cério levou ao catalisador mais ativo, o $Pt/(Ce)Al_2O_3$. Esse resultado foi devido à forte interação entre a platina e o óxido de cério, que, segundo os autores, teve influência positiva na adsorção-decomposição do etanol a CH_4 e CO e suas subsequentes reações de reforma com vapor. Entretanto, quando tanto CeO_2 quanto La_2O_3 foram adicionados ao suporte, a interação $Pt-CeO_2$ foi reduzida, diminuindo o efeito promotor na produção do hidrogênio pela reforma oxidativa do etanol.

Mais recentemente, YOUN *et al.* (2008) testaram catalisadores de Ni suportado em Ce modificado por zircônia mesoporosa na reforma autotérmica do etanol. O suporte, com diferentes razões molares Ce/Zr (X), foi denotado por Zr-Ce-X ($X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ e $0,9$). Os catalisadores foram sintetizados a partir da impregnação do suporte, resultando em amostras contendo uma fração mássica de Ni de 20%. As amostras impregnadas foram secas e calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h. Aproximadamente 50 mg de catalisador foram utilizados na reação, realizada à pressão atmosférica, com razões molares de alimentação H_2O/C_2H_5OH e O_2/C_2H_5OH fixadas em 3 e 0,5, respectivamente. O tempo de contato foi mantido em $175\text{ g}_{cat}\cdot\text{min}/\text{mol } C_2H_5OH$ e a temperatura de reação em $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Todos os catalisadores Ni/Zr-Ce-X apresentaram conversão completa do etanol a $500\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a seletividade para os produtos foi dependente da razão molar Ce/Zr, como visto na Figura 15. Os resultados sugeriram que os catalisadores Ni/Zr-Ce-X ($X = 0$;

0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) foram favoráveis para a reação de reforma do metano, deslocamento e oxidação do CO (Equações 3, 10 e 35, respectivamente).

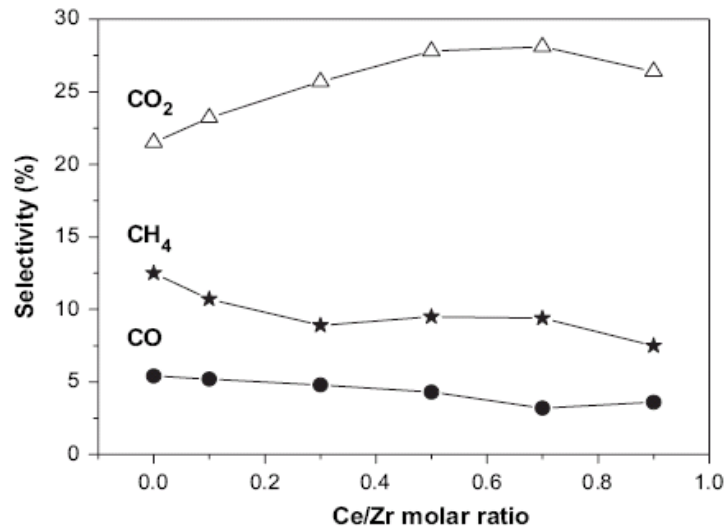


Figura 15 – Seletividades para CO, CO₂ e CH₄ sobre os catalisadores Ni/Zr-Ce-X (X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) com relação à razão molar Ce/Zr. Dados coletados após 15 h de reação (YOUN *et al.*, 2008).



Dentre os catalisadores analisados, o Ni/Zr-Ce-0,7 (razão molar Ce/Zr = 0,7) mostrou o melhor desempenho catalítico na produção do hidrogênio pela reforma autotérmica do etanol, como pode ser visto pela Figura 16. Esse aumento no desempenho catalítico, comparado ao catalisador Ni/Zr-Ce-0 foi atribuído por YOUN *et al.* (2008) à formação da solução sólida ZrO₂-CeO₂ com elevada área superficial e ao aumento na dispersão do Ni.

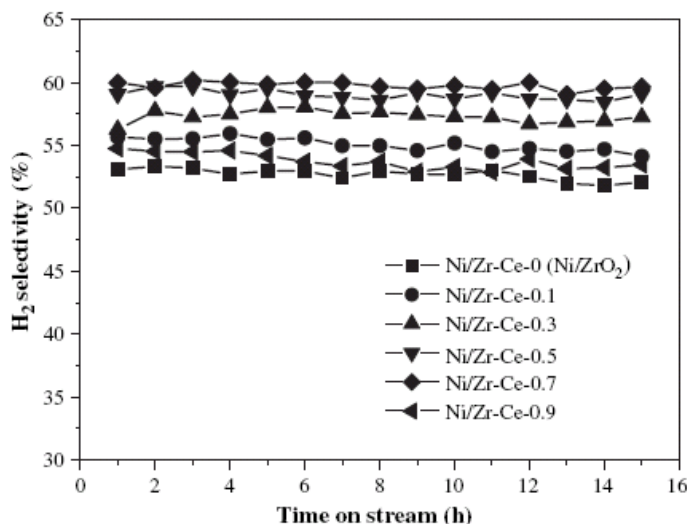


Figura 16 – Seletividade para hidrogênio na reforma autotérmica do etanol sobre os catalisadores Ni/Zr-Ce-X (X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) a 500 °C (YOUN *et al.*, 2008).

2.4 – Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

2.4.1 – Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N₂

BISWAS e KUNZRU (2007) determinaram a área superficial específica de catalisadores Ni/CeO₂-ZrO₂, empregando a técnica da fisissorção de nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C). Antes de cada análise, as amostras foram secas, pela passagem de hélio, por 20 min, a 120 °C. Os resultados mostraram que a área superficial de todos os suportes diminuiu após a impregnação do níquel. Além disso, os autores também verificaram que amostras contendo CeO₂-ZrO₂ apresentaram área superficial específica superior à área do CeO₂, possivelmente, segundo os autores, devido a uma mudança na estrutura cristalina do sistema Ce-Zr.

ALONSO *et al.* (2009) realizaram análise textural, pela adsorção/dessorção de N₂, nos catalisadores Cu/Nb₂O₅ promovidos com Pd e Ru, sintetizados para a reação de reforma do etanol. Tanto o suporte Nb₂O₅ quanto os catalisadores apresentaram isoterma tipo III, característica de sólidos não-porosos ou macroporosos.

Com relação à área superficial específica, os autores observaram decréscimo considerável após a preparação dos catalisadores, com relação à área do suporte, o que, segundo eles, foi devido ao rearranjo cristalino durante a impregnação dos metais usando o etanol como solvente.

2.4.2 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) é normalmente empregada para se obter informações sobre a redutibilidade dos catalisadores, a partir da identificação das temperaturas dos picos característicos das diferentes espécies presentes, além de permitir a verificação de interação metal-metal e interação metal-suporte.

MARIÑO *et al.* (1998) analisaram o perfil de redução de catalisadores Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃. Uma massa de aproximadamente 300 mg de catalisador foi submetida a aquecimento, sob um fluxo de gás redutor (5% H₂/N₂), da temperatura inicial de 50 °C até 550 °C, a uma taxa linear de aquecimento de 15 °C/min. Na saída do reator, uma peneira molecular foi usada como *trap* de água e a quantidade de H₂ consumida durante a redução foi monitorada por um detector de condutividade térmica.

Os resultados mostraram que, com uma pequena quantidade de cobre (1% do metal), houve a formação da fase CuAl₂O₄, conforme representado na Figura 17 pelo pico de redução em torno de 400 °C para o catalisador C1KN, resultado de uma forte interação cobre-suporte. Já para cargas do metal superiores a 4% (catalisador C3KN), o pico de redução por volta de 220 °C indica a presença do CuO.

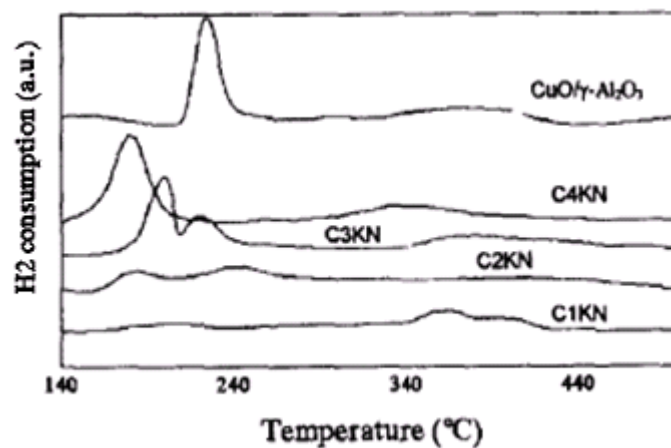


Figura 17 – Efeito da carga de cobre nos perfis de RTP. Temperatura de calcinação = 550 °C (MARIÑO *et al.*, 1998).

Analisando a influência da temperatura de calcinação, MARIÑO *et al.* (1998) observaram que, nas amostras calcinadas a 800 °C, o cobre estava presente apenas como CuAl₂O₄, independente da composição do metal (Figura 18 (a)). Porém, a observação desta figura permite afirmar que a temperatura de calcinação da amostra não leva à existência de apenas uma fase do cobre, mas sim ao prevalecimento de uma determinada fase, conforme

a temperatura de calcinação. No caso das amostras calcinadas a 800 °C, a fase CuAl_2O_4 é predominante, entretanto ainda se pode identificar um pequeno pico referente ao CuO . Isto também é verdade para temperaturas de calcinação inferiores.

Ao estudar o efeito da adição do Ni, os autores observaram que a presença deste metal assegura um pico de redução do CuO bem definido, conforme Figura 18 (b), pois, segundo os autores, a presença do Ni acentuou a segregação dos íons Cu^{2+} na superfície do catalisador, devido à preferência dos íons Ni^{2+} em ocupar os sítios octaédricos do suporte, enquanto os íons Cu^{2+} apresentaram uma tendência em se concentrar na camada superficial e ocupar os sítios tetraédricos.

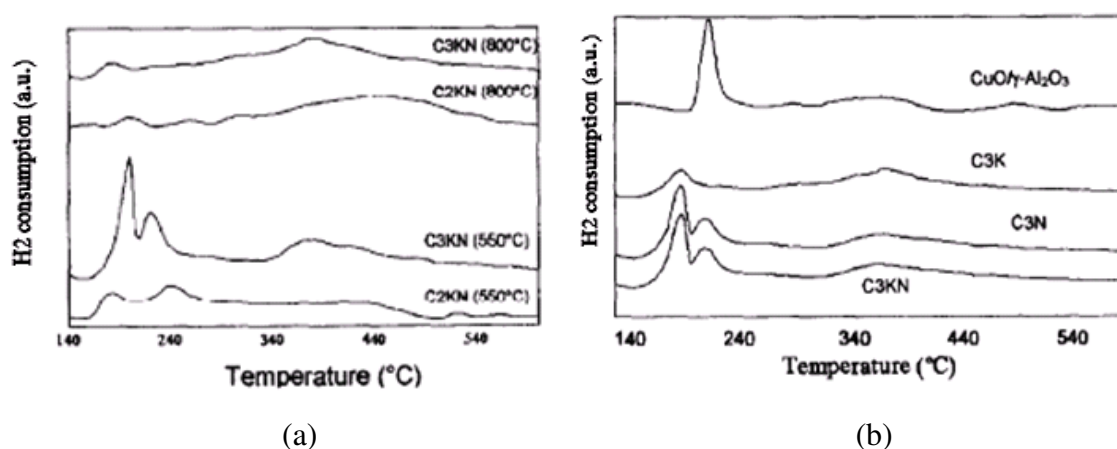


Figura 18 – (a) Efeito da temperatura de calcinação nos perfis de RTP e (b) Efeito da adição de K e Ni nos perfis de RTP. Temperatura de calcinação = 550 °C (MARINO *et al.*, 1998).

A redução à temperatura programada foi empregada por MAROCHIO e FERNANDES-MACHADO (1999) para a caracterização dos catalisadores $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando-se aproximadamente 100 mg de amostra e agente redutor contendo 1,75% H_2/Ar . Os perfis de redução indicaram a presença de interação metal-suporte em todas as amostras.

Os diferentes métodos de preparo e tipos de suporte evidenciaram diferenças no comportamento da redução, conforme apresentado na Figura 19. O catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, preparado por impregnação do suporte, apresentou dois picos de redução bem distintos, um a aproximadamente 212 °C e outro a 292 °C, enquanto o catalisador preparado por troca iônica exibiu um pequeno pico adjacente ao pico principal. Uma comparação desses perfis indicou redução mais lenta do catalisador preparado por impregnação, evidenciando uma maior dificuldade na redução provavelmente devido a uma interação entre o CuO e o suporte.

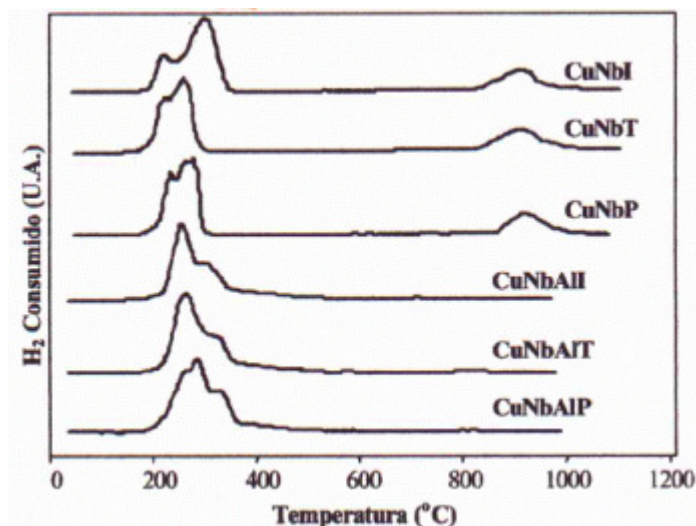


Figura 19 – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores Cu/Nb₂O₅ e Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ preparados por impregnação (I), troca iônica (T) e precipitação (P) (MAROCHIO e FERNANDES-MACHADO, 1999).

Para os catalisadores ternários, observa-se picos de redução semelhantes, a aproximadamente 249 °C, contendo um ombro bem diferenciado. Esses perfis apontam uma maior interação entre o cobre e o Nb₂O₅, devido a uma maior dispersão do pentóxido de nióbio sobre a alumina.

FERNANDES-MACHADO *et al.* (1999) avaliaram a redução de catalisadores de cobre suportado em ZnO, Nb₂O₅ e Nb₂O₅/Al₂O₃. Devido às propriedades semicondutoras do Nb₂O₅, os perfis de RTP apontaram uma redução parcial superficial deste suporte, produzindo vacâncias que permitiram a acomodação de íons Cu⁺, resultado da redução parcial do metal na presença do Nb₂O₅. Na maioria dos catalisadores suportados em Nb₂O₅, a temperatura de redução de íons Cu⁺ foi superior em relação aos catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. Nos catalisadores contendo o ZnO, os autores não conseguiram visualizar o perfil de redução deste suporte, pois esta ocorreu entre 302 °C e 372 °C, mesma faixa de redução do cobre. Contudo, a presença de um ombro no pico de redução do cobre indicou que esta foi dificultada devido à sua interação com o suporte.

MOITINHO *et al.* (2001) realizaram análises de redução à temperatura programada nos catalisadores 5% Ni/CeO₂, 5% Ni/ZrO₂ e x% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (x = 1,5; 5 e 10) e os resultados estão apresentados nas Figuras 20 e 21. A técnica foi aplicada utilizando-se uma mistura de 2,5% H₂/He a uma vazão de 30 mL/min.

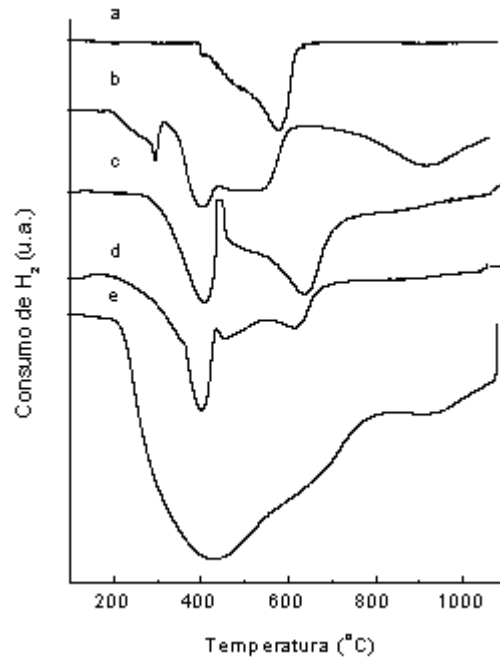


Figura 20 – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores (a) 5% Ni/ZrO₂, (b) 5% Ni/CeO₂, (c) 5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, (d) 10% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e (e) 1,5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (MOITINHO *et al.*, 2001).

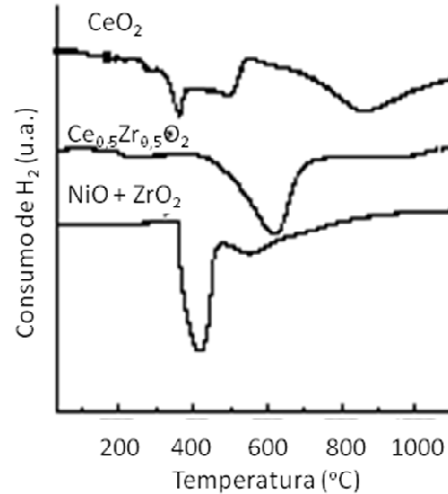


Figura 21 – Perfis de redução à temperatura programada dos suportes e da mistura física NiO + ZrO₂ (MOITINHO *et al.*, 2001).

Comparando o perfil de redução da mistura física NiO + ZrO₂, apresentado na Figura 21, com o perfil de redução do catalisador 5% Ni/ZrO₂, concluiu-se que o Ni interagiu ligeiramente com o suporte, já que existe uma maior dificuldade de redução do níquel neste catalisador. Já o catalisador 5% Ni/CeO₂ apresentou quatro picos de redução, enquanto o perfil de redução do CeO₂ apresentou picos situados em torno de 400 °C e um

largo pico a 830 °C, o que permitiu aos autores afirmarem que o catalisador 5% Ni/CeO₂ apresentou picos de redução associados ao Ni e ao suporte.

Quando da utilização do Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ como suporte, o perfil de redução apresentou apenas dois picos (400 °C e 620 °C), o primeiro atribuído à redução do NiO e o último à redução do suporte. Esta conclusão foi confirmada mediante os perfis de redução dos catalisadores 10% e 1,5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, pois no primeiro caso verificou-se uma diminuição do pico a 600 °C, relativa à menor quantidade do suporte, enquanto o segundo apresentou um vale extremamente largo de redução, devido à grande quantidade de suporte. Outra observação feita pelos autores foi a existência de uma promoção mútua na redução das fases existentes, uma vez que o Ni promoveu a redução do suporte e vice-versa, principalmente no que diz respeito à presença de cério.

CHARY *et al.* (2004) analisaram os perfis de redução de catalisadores Ni/Nb₂O₅, com frações mássicas de níquel variáveis entre 2% e 15%. A redução foi efetuada com uma quantidade de 100 mg do catalisador, sob um fluxo de uma mistura contendo 5% H₂/Ar (50 mL/min), com uma taxa de aquecimento linear de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 800 °C. Os resultados são mostrados na Figura 22. Para o suporte Nb₂O₅ não se observou nenhum pico de redução, pelo menos até 800 °C. Os catalisadores Ni/Nb₂O₅ apresentaram picos de redução entre 400 °C e 450 °C, que foram atribuídos à redução do Ni²⁺ para Ni⁰.

Pelos resultados apresentados na figura abaixo, os autores concluíram que a intensidade do pico de redução, e conseqüentemente o consumo de hidrogênio durante a redução, aumentaram com a carga do níquel. *Spillover* de H₂ do metal para o suporte também foi verificado ao se comparar a quantidade de hidrogênio consumida à quantidade teórica necessária à redução. Esse *spillover* foi considerável para os catalisadores contendo 2% e 6% do metal, diminuindo com o aumento do teor de níquel na amostra.

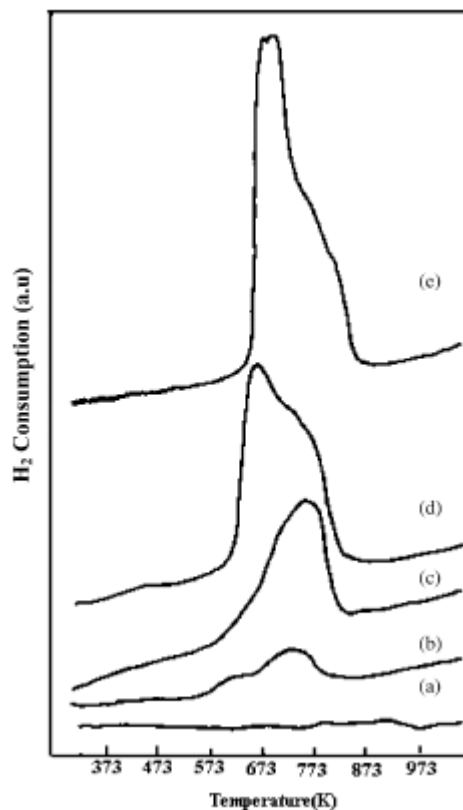


Figura 22 – RTP para (a) Nb_2O_5 puro, (b) 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, (c) 6% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, (d) 10% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e (e) 15% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CHARY *et al.*, 2004).

CHARY *et al.* (2004) também notaram, como visto na Figura 22, que a temperatura de redução aumentou para os catalisadores com carga de níquel até 6%, sofrendo decréscimo para cargas superiores do metal. Esse deslocamento da temperatura com o aumento da carga de níquel, segundo os autores, foi atribuído à existência de uma forte interação metal-suporte (SMSI).

LEE *et al.* (2004) investigaram, pela técnica de RTP, o efeito da adição do Cu ao catalisador 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para verificar a formação da liga Ni-Cu, pois segundo os autores, a adição do cobre pode modificar a estrutura do níquel pela formação da liga. Os experimentos de redução foram realizados em um reator tubular, com 100 mg do catalisador. A temperatura do reator foi elevada, sob um fluxo de 5% H_2/Ar (30 mL/min), desde 100 °C até 1000 °C mediante uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. O perfil de redução para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentado na Figura 23, identificou um pico de redução a 870 °C, atribuído à redução do NiO com forte interação com o suporte.

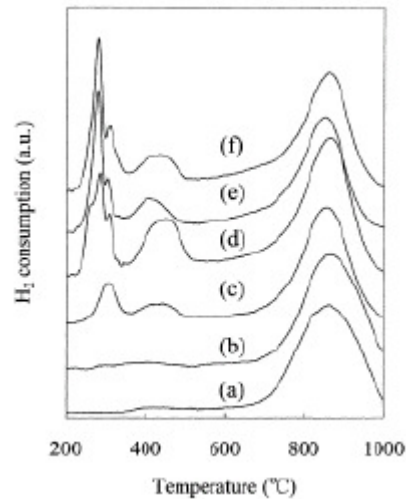


Figura 23 – Redução a temperatura programada em 5% H₂/Ar (30 mL/min) para as amostras óxidas preparadas: (a) Ni/Al₂O₃, (b) Cu(1)Ni/Al₂O₃, (c) Cu(3)Ni/Al₂O₃, (d) Cu(5)Ni/Al₂O₃, (e) Cu(7,5)Ni/Al₂O₃, (f) Cu(10)Ni/Al₂O₃ (LEE *et al.*, 2004).

Novos picos foram observados apenas com a adição de quantidades de cobre superiores a 3%. O pico na faixa de temperatura entre 350 °C e 500 °C foi atribuído à redução do NiO e os picos abaixo de 350 °C foram atribuídos à redução dos óxidos de cobre, sendo que a 305 °C ocorreu a redução do CuAl₂O₄. O surgimento de dois ou três picos para a redução dos óxidos de cobre indicou a presença de diferentes tipos de óxidos do metal.

YOUN *et al.* (2006) caracterizaram, pela técnica de redução à temperatura programada, catalisadores 20% Ni-x% Cu/ γ -Al₂O₃. As medidas foram feitas a partir de uma mistura gasosa composta de H₂ (2 mL/min) e N₂ (20 mL/min) e 0,1 g de catalisador. Os perfis são mostrados na Figura 24.

Os resultados mostraram que os perfis de redução para as amostras contendo Cu foram diferentes do perfil para o catalisador monometálico. Para aquelas, foram observadas duas zonas de redução, uma entre 200 °C e 300 °C, atribuída à redução de espécies de cobre, e outra por volta de 800 °C, devido à redução das espécies de Ni. Além disso, os autores também observaram que a adição do cobre aumentou a redutibilidade do níquel, caracterizada pela menor temperatura de redução deste metal, devido ao decréscimo na interação entre o Ni e a γ -Al₂O₃.

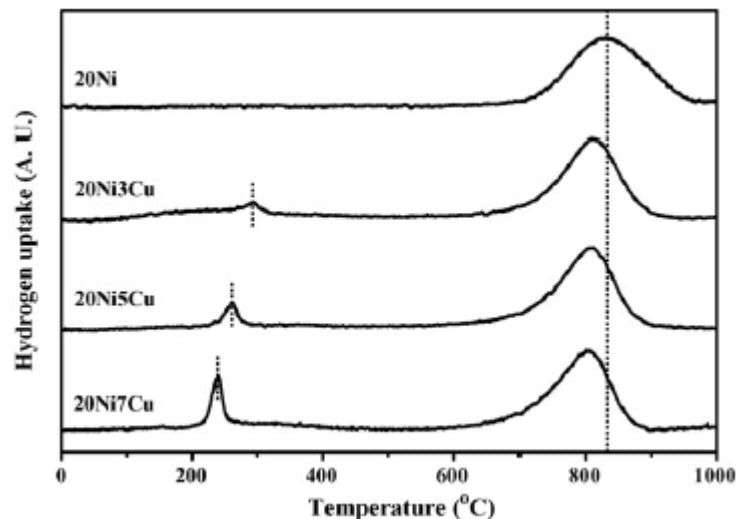


Figura 24 – Perfis de RTP para os catalisadores 20Ni_xCu (x = 0, 3, 5 e 7) (YOUN *et al.*, 2006).

Outra observação importante feita por YOUN *et al.* (2006) foi que o pico de redução das espécies de Cu se deslocou para menores temperaturas com o aumento da quantidade deste no catalisador. O pico de redução referente à espécie de cobre, no catalisador 20Ni₃Cu, foi identificado por volta de 300 °C, e atribuído à redução do aluminato de cobre, enquanto o catalisador 20Ni₇Cu apresentou o pico a 240 °C, devido à redução do CuO. Com isso, os autores puderam concluir que o pico a 260 °C, do catalisador 20Ni₅Cu foi referente a uma espécie de cobre intermediária entre o aluminato de cobre e o óxido de cobre, apontando que as espécies de Cu podem estar presentes na superfície do catalisador desde espécies aluminato de cobre até óxido de cobre, de acordo com o aumento da quantidade deste metal na amostra.

ALBERTON *et al.* (2007) estudaram a redutibilidade de catalisadores Ni/Al₂O₃, a partir da análise da redução à temperatura programada (RTP), utilizando 100 mg do catalisador, sob um fluxo de 30 mL/min de uma mistura redutora contendo 1,74% H₂/Ar. As amostras foram submetidas ao aquecimento, a partir da temperatura ambiente, até 1000 °C, sob uma taxa de 10 °C/min. Os resultados, apresentados na Figura 25, indicaram que os catalisadores suportados em α-Al₂O₃ apresentaram dois picos de consumo de hidrogênio. O pico na temperatura inferior foi atribuído à redução do NiO com fraca interação com o suporte, enquanto a redução do NiO incorporado aos íons Al³⁺, originados do suporte na etapa da impregnação, ocorreu na temperatura mais alta. Além disso, verificou-se também que as espécies de Ni foram mais facilmente redutíveis nas amostras com maior teor do metal, fato confirmado pela menor temperatura de redução das amostras

contendo 16% de níquel.

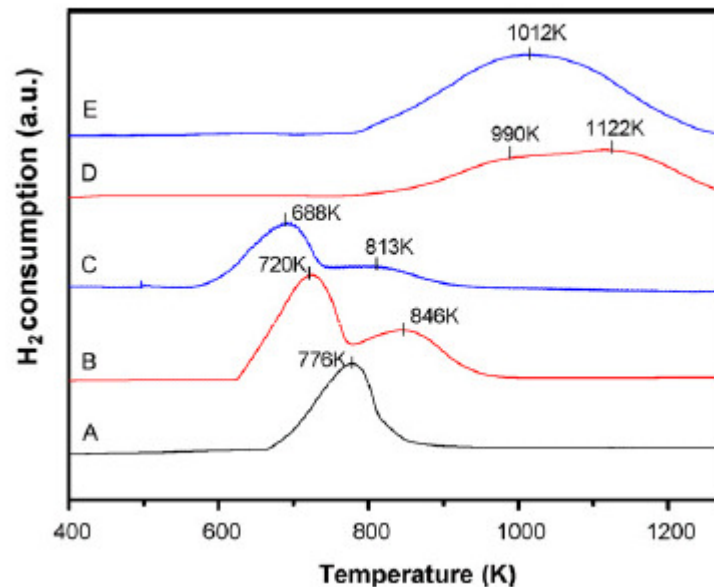


Figura 25 – TPR do NiO (A), 8% Ni/ α -Al₂O₃ (B), 16% Ni/ α -Al₂O₃ (C), 8% Ni/ γ -Al₂O₃ (D) e 16% Ni/ γ -Al₂O₃ (E) (ALBERTON *et al.*, 2007).

Ao contrário, para os catalisadores suportados em γ -Al₂O₃, ALBERTON *et al.* (2007) não observaram dois picos de redução bem estabelecidos. O pico de redução do catalisador 8% Ni/ γ -Al₂O₃, após a desconvolução, levou à possibilidade de redução de duas espécies de NiO distintas: a 717 °C observou-se a redução das espécies NiO com forte interação com o suporte, e a aproximadamente 849 °C, a redução da fase NiAl₂O₄.

Para a avaliação das fases redutíveis do catalisador Cu/Ni/Al₂O₃, MAIA *et al.* (2007) aplicaram a técnica de RTP utilizando uma mistura contendo 5% H₂/N₂, sob um fluxo de 30 mL/min em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A análise também permitiu verificar a influência da ordem de adição dos metais durante a impregnação.

Os resultados, apresentados na Figura 26, mostraram que, quando o cobre foi impregnado antes do níquel, este inibiu a formação de espécies aluminatos de níquel, redutíveis em temperaturas elevadas (normalmente superiores a 750 °C), principalmente para amostras com baixo teor de níquel.

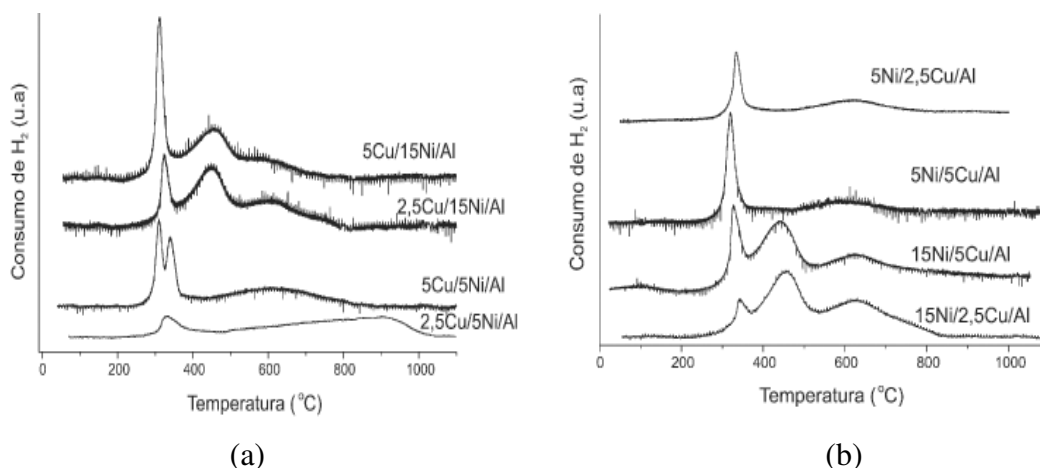


Figura 26 – Perfis de RTP para os catalisadores (a) com impregnação inicial do níquel e (b) com impregnação inicial do cobre (MAIA *et al.*, 2007).

Uma diferença marcante foi verificada por MAIA *et al.* (2007) para os catalisadores contendo 5% de ambos os metais. Para o catalisador 5% Cu/5% Ni/Al₂O₃, os dois picos a baixas temperaturas (309 °C e 336 °C) foram atribuídos à redução do CuO: o primeiro foi relacionado à redução do óxido de cobre altamente disperso e o segundo à fase CuO sob a forma de cristalitos. Ao contrário, para a amostra com impregnação inicial de cobre foi obtido apenas um pico de redução nessa faixa de temperatura, permitindo aos autores afirmarem que a presença do níquel impede a dispersão de todo o cobre presente na amostra. A presença do cobre altamente disperso na superfície também impede uma maior interação do níquel com o suporte, o que pode ser visto pelo pico menos alargado que no catalisador 5% Cu/5% Ni/Al₂O₃.

Mais recentemente, YOUN *et al.* (2008) realizaram a redução à temperatura programada em catalisadores de níquel suportados em Ce modificado por zircônia mesoporosa. A análise foi realizada com 0,2 g da amostra, mediante aquecimento programado, da temperatura ambiente até 1000 °C. As medidas de RTP, feitas para investigar a redutibilidade dos suportes e dos catalisadores, apresentadas na Figura 27, mostraram a interação entre o níquel e o suporte.

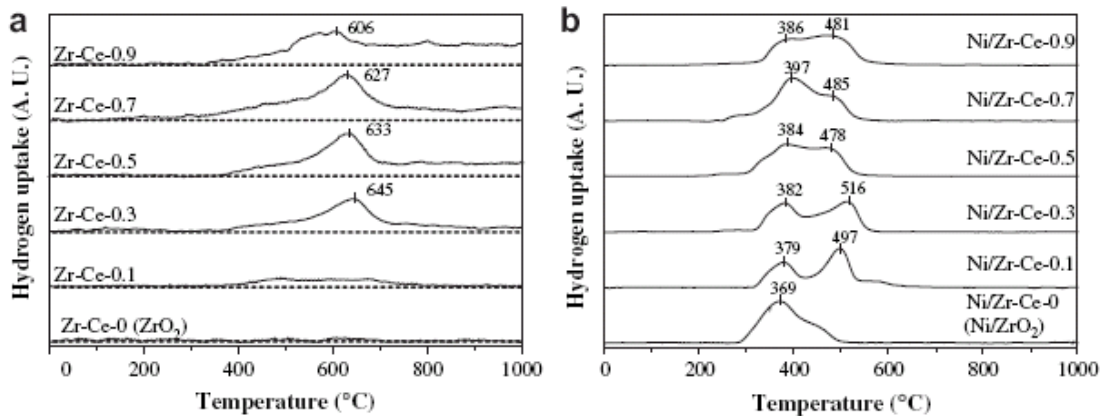


Figura 27 – Perfis de RTP (a) Zr-Ce-X (X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) e (b) Ni/Zr-Ce-X (X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) (YOUN *et al.*, 2008).

Picos de redução, com início por volta de 400 °C e com máximo na faixa de temperatura de 600 °C a 650 °C foram obtidos para os suportes com razão Ce/Zr superiores a 0,3. O leve ombro na redução, a baixas temperaturas, foi atribuído à redução das espécies CeO_x fracamente interagidas com a zircônia. Também foi observado um consumo constante de hidrogênio após o pico de redução, o que pode causar a sinterização da amostra durante o processo de redução. Além disso, a posição dos picos foi deslocada para menores temperaturas com o aumento da razão Ce/Zr. De acordo com os autores, esse deslocamento pode ser explicado pelo fato de que Ce^{4+} apresenta propriedade redox, o qual altamente concentrado, aumenta a capacidade de estoque de oxigênio e a sua mobilidade.

Os resultados de RTP apresentados na Figura 27 (b) mostraram que os perfis de redução após a incorporação do metal foram completamente diferentes daqueles para o suporte puro. De acordo com YOUN *et al.* (2008), o pico na menor temperatura foi atribuído à redução de partículas de Ni metálico de pequeno diâmetro com forte interação com o suporte. Já o segundo pico foi atribuído a espécies NiO fortemente associadas com a estrutura do suporte.

2.4.3 – Difração de Raios-X (DRX)

A análise da difração de raios-X (DRX) é realizada para identificar as diferentes fases presentes no catalisador e determinar sua cristalinidade. A partir da análise de DRX, JINXIANG e LIXIN (1991) verificaram a existência do efeito SMSI (Support-Metal Strong Interaction - Interação Metal Suporte Forte), como função da temperatura de calcinação, em catalisadores $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. As análises de DRX foram

realizadas utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, filtro de Ni com 50 mA e taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Os resultados mostraram que o NiO interagiu com o suporte Nb_2O_5 para formar a fase NiNb_2O_6 nas amostras calcinadas a 400°C , enquanto no catalisador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a fase NiAl_2O_4 somente foi verificada após calcinação a 900°C .

Para o catalisador 9% $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, calcinado a 400°C , os autores observaram que a maior parte do componente ativo permaneceu na fase NiO, e apenas uma pequena quantidade desse componente metálico formou a fase NiAl_2O_4 com a alumina. Entretanto, quando esse mesmo material foi calcinado a 900°C , a principal fase observada passou a ser o NiAl_2O_4 , indicando que a maior parte do componente metálico, o NiO, interagiu fortemente com o suporte. Já o catalisador 12,5% $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, calcinado a 450°C , mostrou a presença da fase NiNb_2O_6 , o novo componente formado entre o NiO e o Nb_2O_5 pelo efeito SMSI. A mesma fase NiNb_2O_6 foi observada na amostra calcinada a 900°C em quantidade ligeiramente superior que na amostra calcinada a 450°C , mostrando que a formação desta fase foi mais completa com a calcinação do catalisador a 900°C .

MARIÑO *et al.* (1998) obtiveram os espectros de DRX dos catalisadores $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando radiação $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni e 40 kV. Os difratogramas mostrando o efeito da quantidade de cobre no catalisador são apresentados na Figura 28.

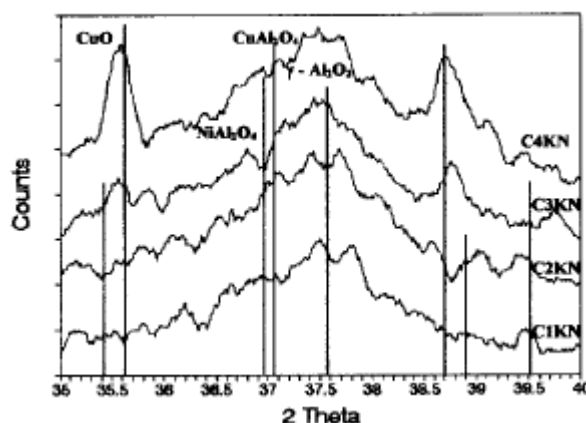


Figura 28 – Efeito da carga de cobre no espectro de DRX (MARIÑO *et al.*, 1998).

A presença da fase CuO pôde ser facilmente detectada, o que não foi observado para as fases CuAl_2O_4 e NiAl_2O_4 , cujos picos foram sobrepostos aos picos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nos catalisadores com carga de cobre inferiores a 4% não foi possível a identificação de picos correspondentes ao CuO, somente observado em catalisadores com cargas de cobre superiores a 4%.

Assim como no trabalho de JINXIANG e LIXIN (1991), a variação da temperatura de calcinação exerceu influência nos difratogramas das amostras analisadas por MARIÑO *et al.* (1998). Verifica-se, avaliando a Figura 29, que amostras calcinadas a 800 °C tiveram a intensidade dos picos correspondentes ao CuAl_2O_4 elevada. Para os catalisadores com cargas de cobre de até 2,2%, os autores não verificaram picos correspondentes à fase CuO , enquanto para cargas superiores a 4%, a presença dessa fase mostrou-se dependente da temperatura de calcinação.

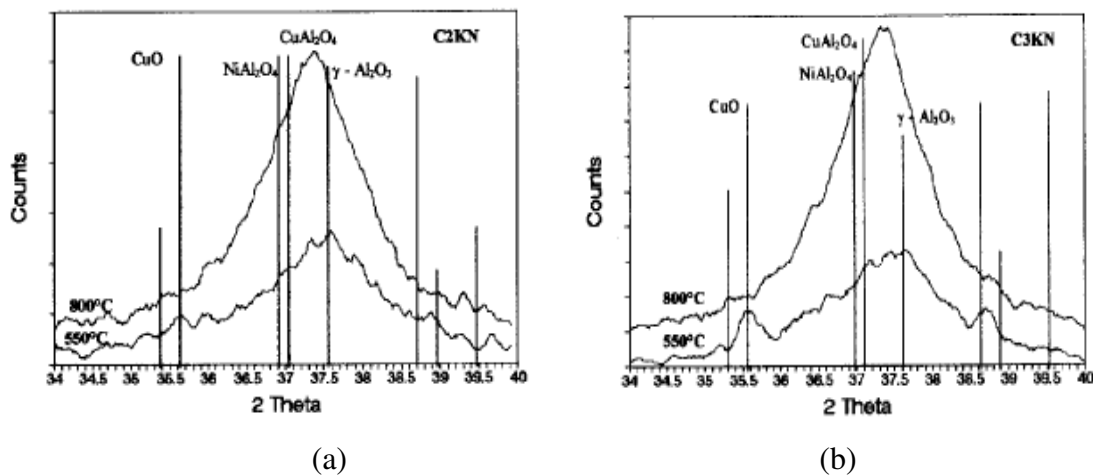


Figura 29 – (a) Efeito da temperatura de calcinação no espectro de DRX para a amostra 2,17% Cu/4% Ni/K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (b) Efeito da temperatura de calcinação no espectro de DRX para a amostra 4,75% Cu/4% Ni/K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MARIÑO *et al.*, 1998).

Em outro trabalho, MARIÑO *et al.* (2001) analisaram o efeito da carga de Ni em catalisadores $\text{Cu/Ni/K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os difratogramas são mostrados na Figura 30. O sinal da fase CuO , conforme mostrado na figura, para amostras com fração mássica de Cu de 6%, foi mais pronunciado com o aumento da quantidade de Ni no catalisador. Esse resultado confirmou a segregação dos íons Cu^{2+} na superfície do catalisador quando da presença de níquel. Segundo eles, a presença do Ni faz com que os íons de Cu se concentrem nas camadas superficiais do catalisador, ocupando os sítios tetraédricos, enquanto aquele tem preferência pelos sítios octaédricos, mais internos.

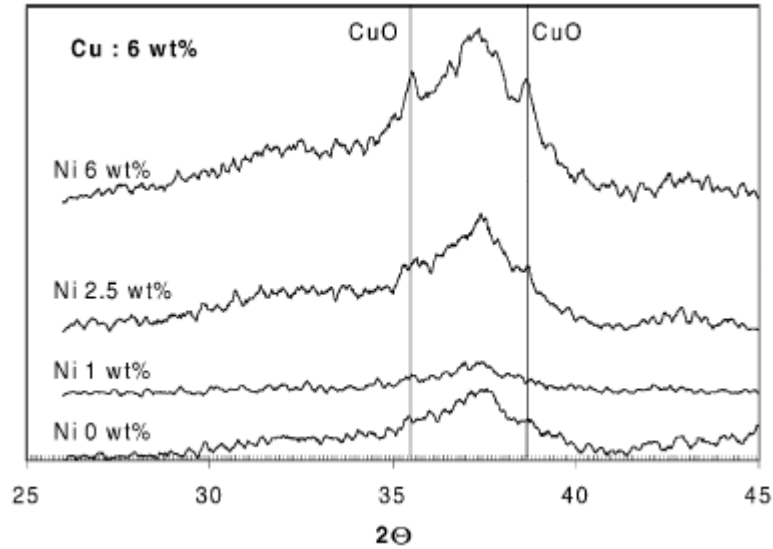


Figura 30 – Efeito da quantidade de níquel no espectro de DRX para amostras com fração mássica de Cu igual a 6% (MARIÑO *et al.*, 2001).

SRINIVAS *et al.* (2003) caracterizaram, pela técnica de difração de raios-X, catalisadores $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$. As fases cristalinas e a pureza foram identificadas utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) na faixa de 2θ entre 20° e 90° e com uma velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$. Os resultados são mostrados na Figura 31.

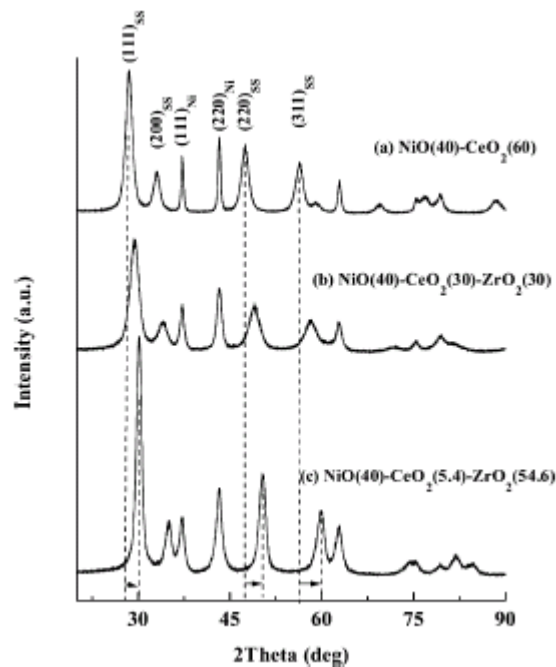


Figura 31 – DRX do $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mostrando o efeito da razão Ce/Zr na posição dos picos. Picos correspondentes à solução sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (SS) e NiO (Ni) são marcados (SRINIVAS *et al.*, 2003).

De acordo com os resultados, as amostras calcinadas apresentaram picos de difração em valores de 2θ , na faixa de 28° a 90° , consistentes com a formação de uma solução sólida de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, não sendo detectada nenhuma fase separada devido ao CeO_2 ou ZrO_2 . Além disso, a posição do pico do $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ não sofreu variação com a quantidade de Ni adicionada ao catalisador. Também foi verificado pelos autores que apenas nas amostras com fração mássica de níquel a partir de 5%, picos adicionais devido à fase NiO foram observados, com intensidade proporcional à quantidade do metal.

LEE *et al.* (2004) compararam os difratogramas dos catalisadores calcinados $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$, contendo 10% Ni e M% Cu (M = 1, 5, 7,5 e 10). Os difratogramas foram obtidos utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e são mostrados na Figura 32. O catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ apresentou picos característicos ao NiAl_2O_4 , localizados em $2\theta = 37^\circ$, $45,5^\circ$ e $66,2^\circ$. De acordo com os autores, a ausência de pico a $43,3^\circ$ indicou a ausência da fase NiO de estrutura cristalina.

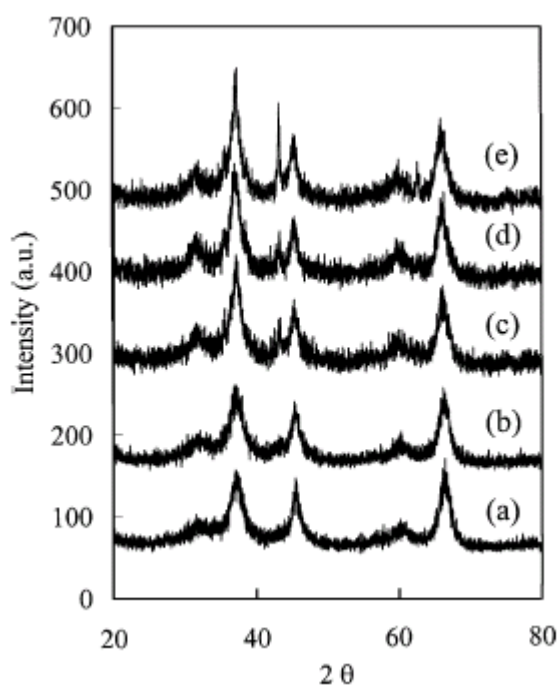


Figura 32 – DRX das amostras óxidas preparadas: (a) $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Cu(1)Ni/Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Cu(5)Ni/Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{Cu(7,5)Ni/Al}_2\text{O}_3$ e (e) $\text{Cu(10)Ni/Al}_2\text{O}_3$ (LEE *et al.*, 2004).

Como também pode ser observado pela figura acima, a adição de 1% de cobre ao catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ não promoveu diferença no difratograma da amostra monometálica. Contudo, novos picos começaram a ser identificados a $43,3^\circ$ e $62,8^\circ$ quando foram adicionados 3% de cobre ao catalisador de níquel e a intensidade desses picos aumentou

com o aumento da quantidade de cobre na amostra. Esses picos, segundo LEE *et al.* (2004), foram associados à fase $(\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{O}$.

Além desses picos identificados acima, outros novos picos, a $35,4^\circ$ e $38,5^\circ$, associados ao CuO , foram também encontrados para os catalisadores $\text{Cu}(7,5)\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}(10)\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

BERGAMASCHI *et al.* (2005) realizaram a análise de difração de raios-X para o catalisador 6% Ni/3% Cu/ ZrO_2 , calcinado a 900°C durante 4 h. A identificação das fases foi feita usando a base de dados de referência do JCPDS. O perfil de difração, apresentado na Figura 33, mostrou que o catalisador apresentou estrutura cristalina. O pico localizado a $28,3^\circ$ foi atribuído à zircônia, de estrutura monoclinica, surgida após tratamento a 900°C .

Pela análise de DRX não foi detectado nenhum pico correspondente ao CuO . No entanto a existência deste não foi descartada pelos autores, já que, segundo eles, a fase óxida de um metal só pode ser determinada, com exatidão, por DRX, para cargas de metal superiores a uma fração mássica de 3%. Ni, ao contrário, se mostrou presente nas fases NiO ($2\theta = 45,5^\circ$) e NiZrO_2 ($2\theta = 35,4^\circ$ e $65,68^\circ$).

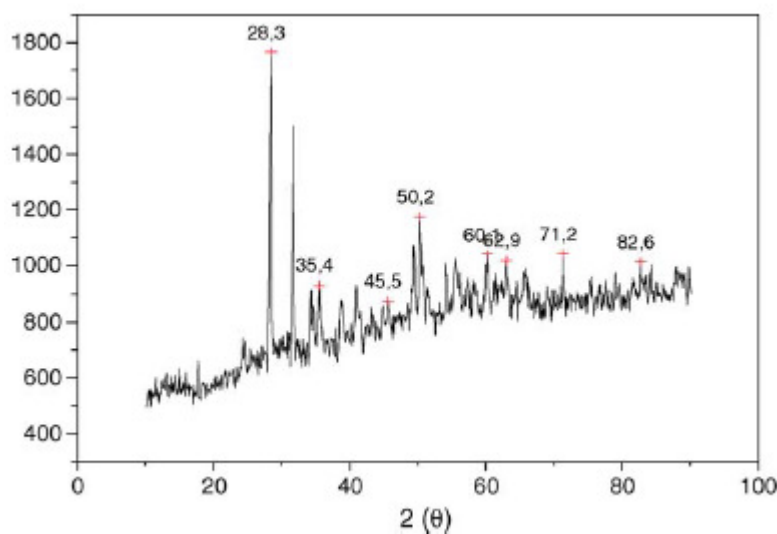


Figura 33 – Perfil de difração de raios-X do catalisador 6% Ni/3% Cu/ ZrO_2 (BERGAMASCHI *et al.*, 2005).

SILVA *et al.* (2005) realizaram, nos catalisadores $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação, medidas de DRX para verificar a ocorrência de diferentes fases de CeO_2 e óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. A análise foi realizada sob as seguintes condições: velocidade de varredura igual a $0,04^\circ/\text{passo}$ com tempo de integração de $1\text{ s}/\text{passo}$, entre $2\theta = 25^\circ$ e 65° .

O perfil de difração do catalisador Pt/CeO₂/Al₂O₃ apresentou, além de picos correspondentes à fase alumina, reflexões devido à fase cúbica da céria. A amostra Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂/Al₂O₃ apresentou difratograma semelhante ao Pt/CeO₂/Al₂O₃, mas com os picos relacionados à céria, mais largos e deslocados para maiores valores de 2θ. Estes deslocamentos, segundo os autores, foram a confirmação de que céria e zircônia formaram uma solução sólida. Além disso, uma vez que os deslocamentos observados foram pequenos, SILVA *et al.* (2005) notaram que toda a zircônia foi incorporada à céria, e a zircônia adicional mostrou-se altamente dispersa, uma vez que não foi detectada.

Por outro lado, os catalisadores Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃ e Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃ apresentaram picos de difração a 2θ = 30,0° e 30,1°, respectivamente, atribuídos à fase zircônia tetragonal. Essa fase foi a única detectada para o catalisador Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂/Al₂O₃, enquanto para a amostra Pt/Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂/Al₂O₃, um ombro em 2θ = 29,0° também foi detectado, sugerindo a formação da solução sólida.

HOMS *et al.* (2006) efetuaram análises de difração de raios-X para o catalisador 10% Cu/ZnO e para o catalisador 10% Ni/ZnO, sendo os resultados apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. Os perfis de difração foram obtidos à largura de passo 0,02°, considerando 10 s a cada passo.

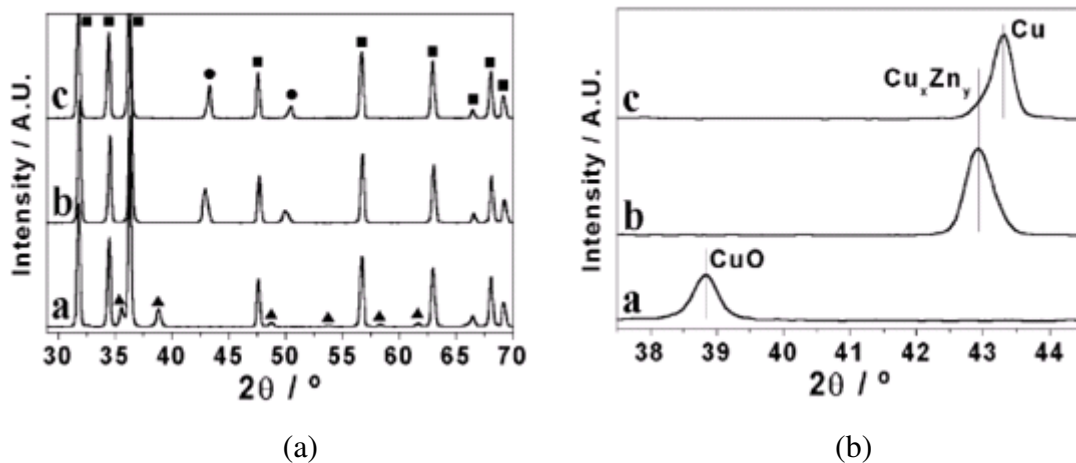


Figura 34 - Perfis de difração de raios-X para a amostra 10% Cu/ZnO antes da redução (a), após redução a 400 °C (b) e após a reforma do etanol (c) (■)ZnO; (▲) CuO (●) Cu (HOMS *et al.*, 2006).

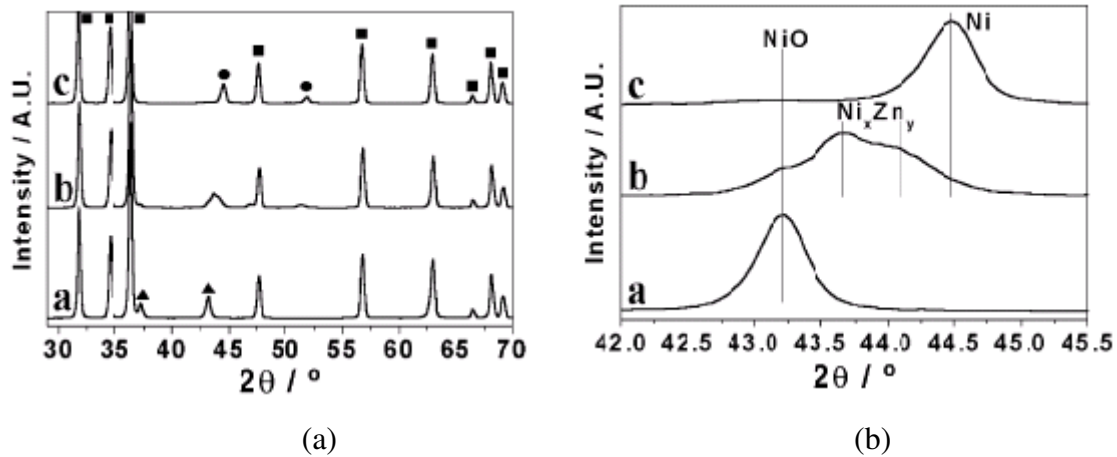


Figura 35 - Perfis de difração de raios-X para a amostra 10% Ni/ZnO antes da redução (a), após redução a 400 °C (b) e após a reforma do etanol (c) (■)ZnO; (▲) NiO (●) Ni (HOMS *et al.*, 2006).

Os resultados mostrados na Figura 34 indicaram, para o precursor calcinado (difratograma (a)), picos de difração referentes à fase CuO ($2\theta = 35,5^\circ, 38,9^\circ, 48,8^\circ, 58,3^\circ$ e $61,7^\circ$), que desapareceram após a redução a 400 °C (difratograma (b)) devido ao surgimento de novos picos ($2\theta = 42,9^\circ$ e $49,8^\circ$) correspondentes à liga Cu_xZn_y . Já para a amostra calcinada 10% Ni/ZnO (Figura 35), pôde-se observar a presença da fase NiO ($2\theta = 37,2^\circ$ e $43,2^\circ$) também após a redução, juntamente com a formação da liga Ni-Zn ($2\theta = 43,7^\circ, 44,2^\circ, 46,9^\circ$ e $51,2^\circ$).

ALBERTON *et al.* (2007) realizaram análises de DRX em catalisadores Ni/ Al_2O_3 , para identificar a diferença na utilização do suporte nas fases α e γ . Os resultados são apresentados na Figura 36.

Os difratogramas dos catalisadores suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraram picos referentes ao NiO característico da fase cúbica de face centrada. Entretanto para as amostras suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, além da amorficidade, caracterizada por picos mais alargados que nas anteriores, os autores não obtiveram picos de reflexão associados ao óxido de níquel, o que, segundo ALBERTON *et al.* (2007), pôde ser atribuído ou à presença de partículas de NiO de pequeno diâmetro, ou à formação do aluminato de níquel superficial, amorfo.

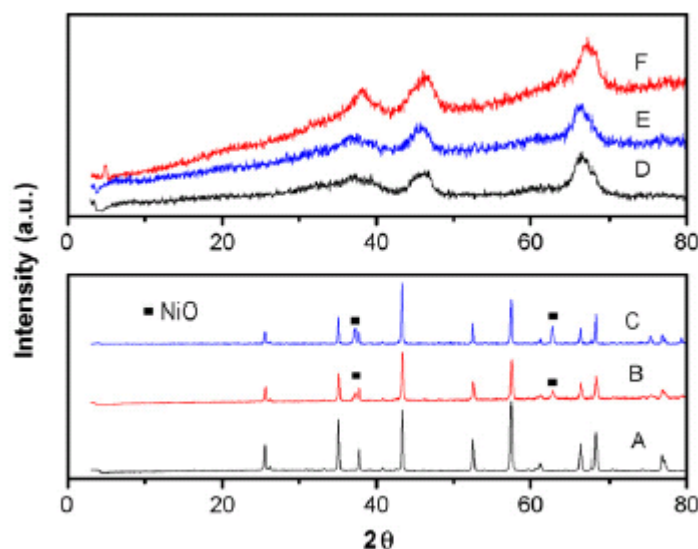


Figura 36 – Análises de DRX para α - Al_2O_3 (A), 8% Ni/ α - Al_2O_3 (B), 16% Ni/ α - Al_2O_3 (C), γ - Al_2O_3 (D), 8% Ni/ γ - Al_2O_3 (E) e 16% Ni/ γ - Al_2O_3 (F) (ALBERTON *et al.*, 2007).

MAIA *et al.* (2007) caracterizaram, por meio da análise de DRX, catalisadores Cu/Ni/ γ - Al_2O_3 , sintetizados para a reação de reforma do etanol. A análise foi feita pelo método do pó, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ entre 30° e 80° e potência de 40 kV. Os resultados apontaram a baixa cristalinidade dos catalisadores e suporte, evidenciada pela presença de picos alargados e pouco definidos.

Segundo os autores, picos de difração referentes ao CuO, NiO e/ou NiAl_2O_4 foram obtidos, como função da ordem de impregnação dos metais Cu e Ni. A determinação de espécies de cobre somente foi possível nos catalisadores em que o níquel foi impregnado primeiro, e em amostras contendo 5% Cu. Os picos referentes ao CuO se localizaram em $2\theta = 35,2^\circ$, $38,5^\circ$ e $48,6^\circ$. Nas amostras com menor teor do cobre (2,5% Cu), nenhum sinal foi obtido, segundo os autores, devido ao baixo teor ou à alta dispersão do óxido. Já os sinais referentes à fase NiO foram observados em posições $2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$ e $74,2^\circ$, enquanto para a fase NiAl_2O_4 foram em $2\theta = 45,0^\circ$ e $64,5^\circ$.

BIROT *et al.* (2008) caracterizaram, por DRX, suportes óxidos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$; 0,5; 0,63; 0,68 e 1), calcinados a 900°C . Os perfis de DRX para os três suportes contendo Ce e Zr são mostrados na Figura 37.

Analisando os resultados, os autores verificaram que os difratogramas do $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ foram similares ao difratograma do CeO_2 , porém com um deslocamento dos picos para maiores ângulos de difração, o que, segundo eles, foi atribuído à substituição de íons de Ce por íons de Zr na estrutura do óxido. Já o suporte

$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ mostrou linhas de difração exclusivamente características da estrutura tetragonal.

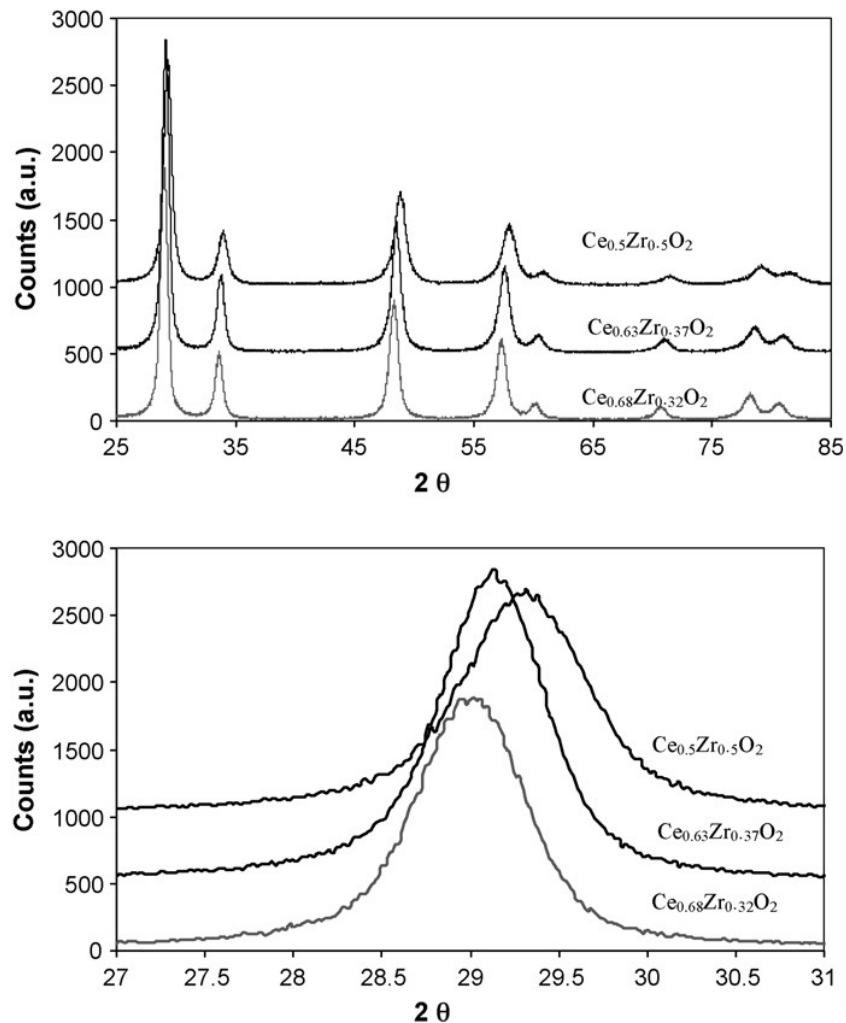


Figura 37 – DRX dos suportes $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (BIROT *et al.*, 2008).

2.4.4 – Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada (DTP- H_2)

A quimissorção/dessorção do hidrogênio é usada para avaliar a dispersão dos sítios ativos na superfície do catalisador e também a força desses sítios. Para caracterizar os catalisadores de Ni e investigar a heterogeneidade superficial, experimentos de dessorção de hidrogênio à temperatura programada foram feitos por SMEDS *et al.* (1996) em catalisadores contendo 17% e 10% de Ni/ Al_2O_3 . Anteriormente à quimissorção do hidrogênio, os catalisadores foram reduzidos, sob fluxo de hidrogênio, em condições distintas: o primeiro, nas temperaturas de 230 °C e 500 °C, enquanto o segundo catalisador foi reduzido apenas a 500 °C. Os experimentos de DTP dos catalisadores reduzidos (0,1 g

de amostra) foram realizados inicialmente à temperatura ambiente, mediante um fluxo contínuo de hidrogênio, 200 mL/min durante 1 h. Anteriormente ao procedimento da dessorção, as amostras foram evacuadas para remover o hidrogênio fisissorvido. A dessorção foi então realizada, mediante aquecimento linear, da temperatura ambiente até 927 °C. Os resultados são mostrados na Figura 38.

O cálculo da dispersão do níquel na superfície do catalisador, determinada a partir da quimissorção do hidrogênio, mostrou que esta foi nitidamente superior para o catalisador contendo 10% do metal, 23%, em comparação ao catalisador com 17% de Ni, cuja dispersão foi apenas 15%. Essa diferença foi atribuída pelos autores à menor quantidade de metal naquele catalisador e também ao método de síntese.

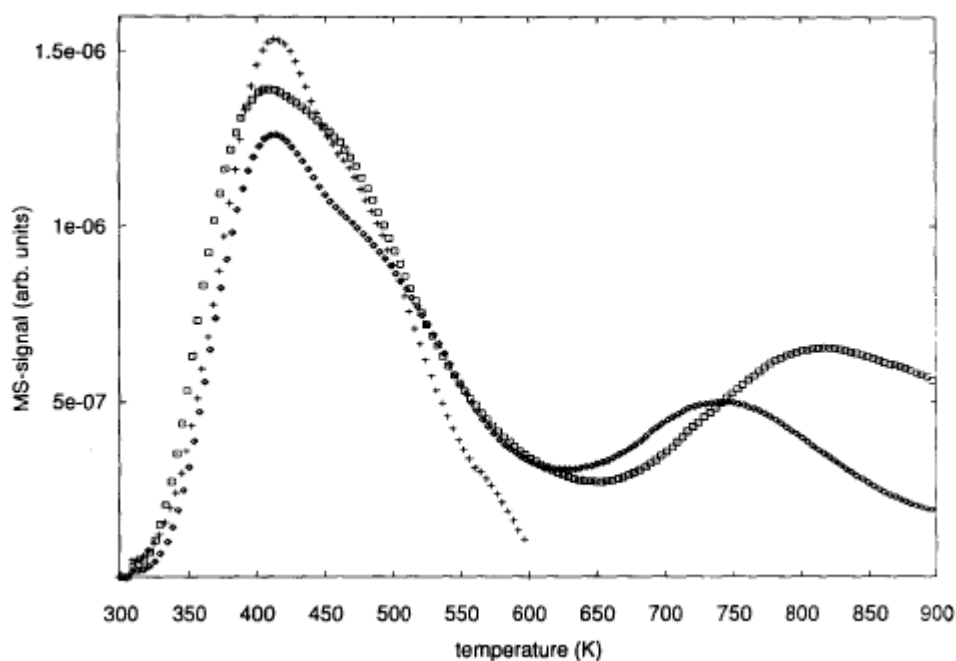


Figura 38 – Perfis de DTP de 0,1 g do catalisador () 10% Ni/Al₂O₃ pré-tratado a 500 °C, (+) 17% Ni/Al₂O₃ pré-tratado a 230 °C e (◇) 17% Ni/Al₂O₃ pré-tratado a 500 °C (SMEDS *et al.*, 1996).

As três curvas de dessorção apresentaram um pico em baixa temperatura (em torno de 327 °C). Entretanto, as amostras ativadas a 500 °C, além desse pico em baixa temperatura, também apresentaram um pico em temperatura superior (máximo a 427 °C – 527 °C), que pode não ser devido ao hidrogênio adsorvido, mas segundo SMEDS *et al.* (1996), oriundo da decomposição de algum composto Ni-alumina que contenha H₂ (possivelmente Ni-hidroxialuminato), formado durante tratamento a alta temperatura. Uma explicação mais provável é que o *spillover* de hidrogênio que ocorreu apenas durante tratamento em alta temperatura, dessorveu em temperatura relativamente alta.

Além disso, eles também observaram que o hidrogênio dessorveu em altas temperaturas (quimissorção muito forte, acima de 327 °C) em catalisadores de Ni suportado quando o catalisador foi exposto a H₂ durante o resfriamento da temperatura de redução para a temperatura de adsorção. Ao contrário, quando o Ni foi mantido sob fluxo de gás inerte durante o resfriamento, apenas a dessorção a baixa temperatura foi observada.

Através da quimissorção/dessorção de H₂ à temperatura programada, o valor da dispersão das partículas de níquel, em catalisadores bimetálicos Ni-Cu/SiO₂, foi determinado por CHOI e LEE (2001). Uma massa de catalisador de 0,2 g foi inicialmente reduzida, sob fluxo de hidrogênio, a 400 °C durante 2 h. Após a redução, as amostras foram evacuadas por 1 h e resfriadas para 20 °C, e isotermas para adsorção total e irreversível foram então determinadas. Os resultados de dispersão são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Dispersão das partículas de níquel como função do método de preparação e carga de cobre (CHOI e LEE, 2001).

Catalisador	Dispersão (%)	Preparação
10% Ni/SiO ₂	13,20	Impregnação
10% Ni-1% Cu/SiO ₂	15,05	Co-impregnação
10% Ni-5% Cu/SiO ₂	16,51	Co-impregnação
10% Ni-10% Cu/SiO ₂	16,84	Co-impregnação
10% Ni-20% Cu/SiO ₂	17,10	Co-impregnação

Pelos dados apresentados na tabela acima, CHOI e LEE (2001) verificaram que, tanto o método de preparação quanto a quantidade de cobre exerceram influência no valor da dispersão das partículas de Ni, sendo este valor crescente com o aumento da carga do cobre, indicando que este exerce efeito diluente na dispersão do Ni.

Segundo BOUDJAHM *et al.* (2004), catalisadores de níquel suportados, reduzidos com hidrogênio, fornecem perfil de dessorção de H₂ com dois ou mais picos de temperatura, como resultado da existência de vários sítios ativos. Para comprovar essas observações, eles estudaram catalisadores de Ni suportados em SiO₂, com variações na carga do metal e também na área superficial. As amostras foram tratadas, sob fluxo de hidrogênio, a 350 °C, antes da quimissorção do gás. A partir dos perfis de DTP, mostrados na Figura 39, os autores observaram que a dessorção do H₂ ocorreu em duas temperaturas distintas: menor que 400 °C (I) e maior que 550 °C (II).

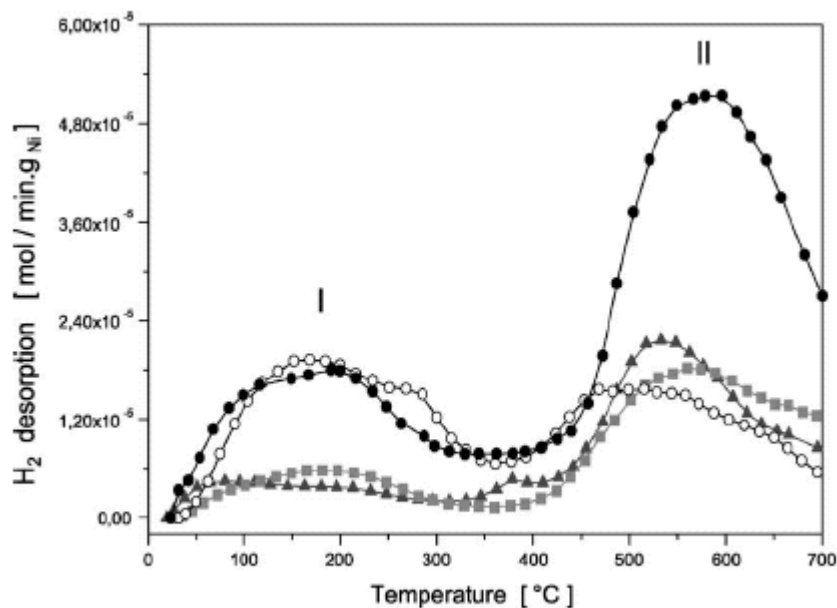


Figura 39 – DTP de H₂ para os catalisadores Ni/SiO₂. (●) 1,1% Ni/SiO₂ (15 m²/g), (▲) 4,3% Ni/SiO₂ (15 m²/g), (■) 4,5% Ni/SiO₂ (15 m²/g) e (○) 4,5% Ni/SiO₂ (255 m²/g) (BOUDJAHM *et al.*, 2004).

O primeiro pico de dessorção foi atribuído por BOUDJAHM *et al.* (2004) ao hidrogênio ligado aos sítios ativos de níquel e o segundo ao hidrogênio mais unido à superfície do catalisador, provavelmente ligado ao suporte ou à interface da ligação níquel-suporte, devido ao *spillover* de H₂. Com esses resultados, os autores concluíram que a natureza do suporte exerceu papel importante no estoque de hidrogênio, além de verificar a presença de sítios ativos envolvendo o níquel ou níquel com interação com o suporte.

BISWAS e KUNZRU (2007) determinaram a área superficial do níquel, em catalisadores Ni/CeO₂-ZrO₂, por pulsos de quimissorção de hidrogênio, usando aproximadamente 100 mg de catalisador. As amostras foram inicialmente reduzidas, durante 3 h, mediante um fluxo de H₂ puro a 700 °C e então purgadas na mesma temperatura com o gás argônio. O catalisador foi então resfriado até 50 °C, temperatura na qual ocorreram os pulsos de quimissorção do hidrogênio.

Os resultados da quantidade de hidrogênio quimissorvido, dispersão e área superficial do níquel são mostrados na Tabela 4. Os autores verificaram que, com o aumento da quantidade de ZrO₂ no suporte, houve aumento na dispersão e área superficial do níquel, bem como na quantidade de H₂ quimissorvido. Já quando BISWAS e KUNZRU (2007) trabalharam com o mesmo suporte, eles verificaram um aumento na dispersão com o aumento na carga do níquel até 20%, e a redução na dispersão para cargas de níquel

superiores.

Tabela 4 – Resultados dos pulsos de quimissorção de H₂ para os catalisadores Ni/CeZrO₂ (BISWAS e KUNZRU, 2007).

Catalisador	H ₂ quimissorvido ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	Dispersão (%)	Área superficial de Ni (m^2/g)
30 % Ni/CeO ₂	6,57	0,26	0,25
30 % Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂	7,60	0,30	0,30
30 % Ni/Ce _{0,41} Zr _{0,59} O ₂	10,59	0,41	0,41
30 % Ni/Ce _{0,16} Zr _{0,84} O ₂	11,77	0,46	0,50
30 % Ni/ZrO ₂	11,59	0,45	0,45
10 % Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂	2,03	0,24	0,08
20 % Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂	7,14	0,42	0,29
30 % Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂	7,60	0,30	0,30
40 % Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂	6,27	0,19	0,26

A dispersão do níquel em catalisadores Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M = Ce, La, Zr e Mg) foi calculada no trabalho de SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.* (2007) por meio de pulsos de 0,1 mL de uma mistura gasosa (10% H₂/Ar) a 25 °C. Antes da realização dos pulsos de quimissorção, as amostras foram reduzidas a 650 °C. A quantidade de átomos de níquel expostos, nos catalisadores reduzidos, é mostrada na Tabela 5.

O grau de dispersão do níquel foi, segundo os autores, relativamente inferior ao observado normalmente para catalisadores com alto teor do metal. A ordem da dispersão do metal nos catalisadores analisados por SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.* (2007) seguiu a ordem: Ni/A-La > Ni/A-Mg > Ni/A-Ce > Ni/A > Ni/A-Zr.

Tabela 5 – Resultados da quimissorção de hidrogênio para os catalisadores reduzidos (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007).

Catalisador	Dispersão (%)	Área superficial do metal (m^2/g)
Ni/A	6,0	3,1
Ni/A-Zr	5,3	2,7
Ni/A-Ce	6,9	3,5
Ni/A-Mg	8,1	4,1
Ni/A-La	8,4	4,3

A dispersão da fase metálica de catalisadores $\text{Rh/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ foi calculada, por BIROT *et al.* (2008), a partir de experimentos de quimissorção de hidrogênio na temperatura de $-85\text{ }^\circ\text{C}$, de modo a limitar o fenômeno de *spillover*. Inicialmente, as amostras foram reduzidas sob fluxo de H_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h e purgadas na mesma temperatura por um fluxo de argônio. A massa de catalisador utilizada, 0,15 g, foi então resfriada até a temperatura ambiente mediante o gás argônio.

A temperatura da quimissorção foi obtida por meio de uma mistura líquida nitrogênio-acetona, e pulsos de hidrogênio foram realizados até a saturação da amostra. Após a determinação da quantidade total do hidrogênio adsorvido, o catalisador foi purgado pelo argônio, removendo as moléculas de H_2 fisissorvidas, o que permitiu aos autores determinarem a quantidade total do hidrogênio quimissorvido. Os resultados da dispersão metálica e do tamanho das partículas do metal são apresentados na Tabela 6.

Dentre os catalisadores avaliados, BIROT *et al.* (2008) concluíram que a amostra com suporte contendo o menor teor de cério apresentou a mais alta dispersão das partículas de ródio.

Tabela 6 – Dispersão do metal e tamanho da partícula do metal de catalisadores 1% $\text{Rh/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (BIROT *et al.*, 2008).

Catalisador	Dispersão do metal (%)	Tamanho da partícula do metal (nm)
1% $\text{Rh/Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$	47	2,0
1% $\text{Rh/Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$	49	1,9
1% $\text{Rh/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$	60	1,5

2.4.5 – Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP-NH₃)

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.* (2007) avaliaram a densidade de sítios ácidos em catalisadores $\text{Ni/M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Zr}$ e Mg) a partir da técnica da dessorção da amônia, adsorvida a $80\text{ }^\circ\text{C}$, sobre 300 mg da amostra, inicialmente reduzida a $650\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de uma mistura H_2/Ar (50 mL/min). A amônia foi dessorvida mediante aquecimento ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), a partir de $110\text{ }^\circ\text{C}$ até $627\text{ }^\circ\text{C}$. Os perfis da dessorção da amônia são mostrados na Figura 40, e as respectivas quantidades dessorvidas apresentados na Tabela 7.

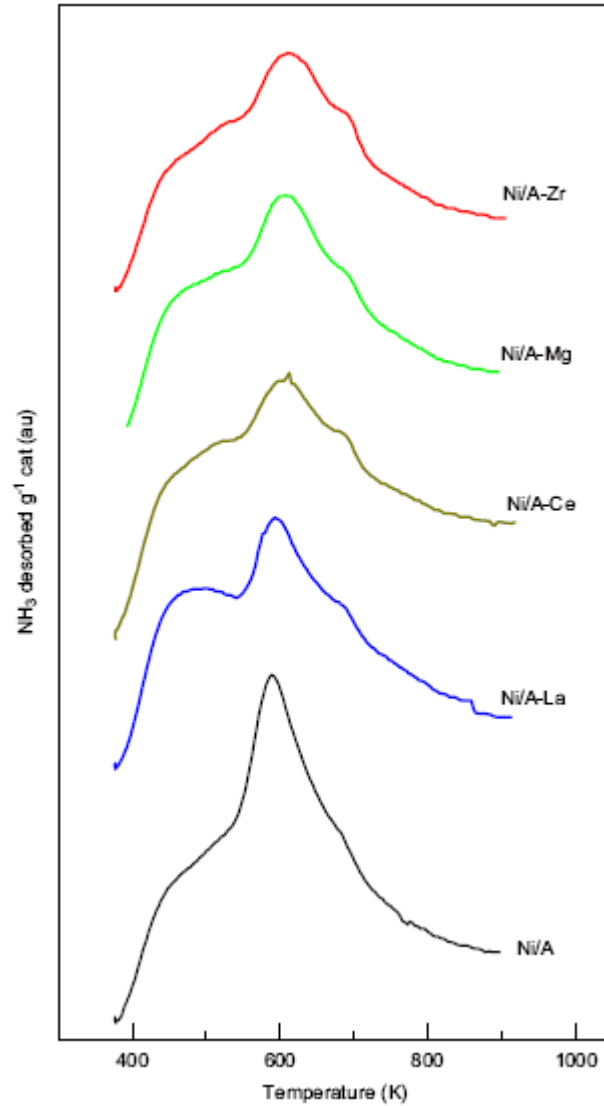


Figura 40 - Dessorção de NH_3 à temperatura programada nos catalisadores reduzidos (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007).

Tabela 7 – Acidez dos catalisadores de níquel reduzidos por dessorção de NH_3 à temperatura programada (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007).

Catalisador	Concentração total de sítios ácidos	
	$\text{mmol NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{mmol NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{-1}$
Ni/A	4,31	5,13
Ni/A-Zr	3,61	4,76
Ni/A-Ce	3,95	5,05
Ni/A-Mg	3,42	4,21
Ni/A-La	3,95	5,05

Os resultados mostraram que todas as amostras apresentaram distribuição similar dos sítios ácidos (Figura 40), com picos de dessorção distribuídos em duas regiões, 150 °C a 250 °C e 250 °C a 527 °C, sendo essas regiões de dessorção associadas a sítios ácidos fracos e médios, respectivamente. Entretanto, os autores observaram diferenças nas concentrações de sítios ácidos, conforme apresentado na Tabela 7. Pelos resultados, a acidez total dos catalisadores foi associada à alumina superficial, sendo então determinada também a concentração de sítios ácidos referentes à quantidade de Al₂O₃ de cada catalisador. Esse resultado apontou que esta acidez foi afetada principalmente pela adição de MgO e ZrO₂, ambos suportes básicos.

Mais recentemente, ALONSO *et al.* (2009) realizaram a DTP-NH₃, adsorvida a 100 °C e usando uma mistura 5% NH₃/N₂, em catalisadores Cu/Nb₂O₅ promovidos com Pd e Ru, reduzidos a 500 °C por um fluxo de um gás 5% H₂/N₂. A dessorção da amônia quimissorvida foi realizada mediante o aquecimento das amostras, a uma taxa de 10 °C/min, de 100 °C a 500 °C.

A acidez determinada para o suporte Nb₂O₅ foi de 0,178 mmol NH₃/g_{cat}, com pico de dessorção localizado a 262 °C. Os autores observaram que a incorporação do Cu ou do Pd-Cu reduziu o valor da acidez total para 0,051 mmol NH₃/g_{cat} e 0,088 mmol NH₃/g_{cat}, respectivamente. Essa redução se deu devido à ocupação dos sítios ácidos do suporte e também à natureza básica dos óxidos de cobre e paládio precursores. Contudo, além de reduzir o valor da acidez total, a adição do cobre também exerceu influência sobre a força ácida, uma vez que o pico de dessorção foi deslocado para uma temperatura inferior (de 262 °C para 255 °C e 250 °C, respectivamente).

2.4.6 – Reação de Decomposição do Isopropanol

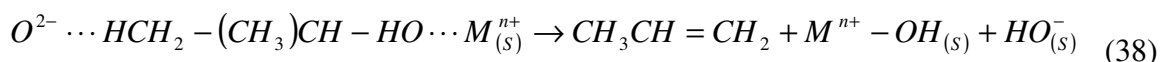
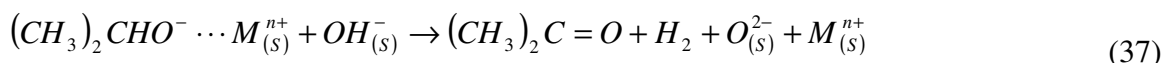
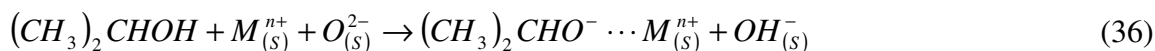
De acordo com KULKARNI e WACHS (2002), a reação de decomposição do isopropanol é uma reação química adequada para a caracterização das propriedades ácido/básicas superficiais de catalisadores. Segundo eles, o propeno é formado a partir da reação de desidratação do álcool sobre os sítios ácidos superficiais, enquanto a acetona é formada a partir da desidrogenação do isopropanol mediante um mecanismo adequado, sobre sítios superficiais ácidos e básicos adjacentes.

Assim como para o metanol e o etanol, o isopropanol também sofre uma reação bimolecular, causada pela união de duas espécies isopropóxido superficiais, produzindo o éter isopropílico sobre os sítios ácidos, conforme REKOSKE e BARTEAU (1997).

AI e SUZUKI (1973) foram os primeiros a correlacionar as propriedades ácidas e básicas de catalisadores de óxidos metálicos com suas taxas de desidratação e desidrogenação do isopropanol.

A adsorção do isopropanol tem sido bastante empregada no estudo de óxidos como TiO₂ (REKOSKE e BARTEAU, 1997, LUSVARDI e BARTEAU, 1995), ZnO (KOGA *et al.*, 1980), dentre outros. Nesses trabalhos, os autores verificaram que o isopropanol pode ser adsorvido dissociativamente como um intermediário isopropóxido ou fisissorvido, à temperatura ambiente. Em alguns casos, também foi verificada a quimissorção do álcool por uma ligação coordenativa ao óxido superficial. O isopropanol, dissociado na superfície, resulta em espécies isopropóxido e hidroxilas superficiais. As hidroxilas são desorvidas como água mediante aquecimento a temperaturas suficientemente elevadas. As espécies isopropóxido superficiais sofrerão quebra da ligação C-H, também em altas temperaturas, produzindo acetona.

Dois tipos de isopropóxidos superficiais foram observados sobre os catalisadores de óxidos metálicos. Um dos alcóxidos superficiais é terminalmente ligado a um cátion simples e o outro é ligado em forma de ponte a dois cátions. HUSSEIN e GATES (1998) propuseram que a espécie ligada em ponte resulta no propileno, enquanto as espécies com ligação terminal produzem acetona. Essas reações superficiais são mostradas abaixo:



onde Mⁿ⁺ é o cátion positivo no qual as espécies isopropóxido superficiais são ligadas.

2.4.7 – Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

As bandas de absorção que ocorrem na região visível e próximas à região UV (e eventualmente próximas à infravermelha) são usadas para obter informações da estrutura eletrônica de catalisadores sólidos suportados. A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) fornece dados úteis sobre a energia dos orbitais e sobre a forma do complexo

formado. É possível distinguir entre complexos tetraédricos e octaédricos, e entre formas distorcidas ou regulares.

A técnica de DRS no UV-vis permite o estudo da absorção de radiações UV-visível por sólidos finamente divididos. A natureza (coordenação) dos átomos do metal de transição num sólido pode ser estudada a partir da posição e intensidade das bandas de absorção (SCHOONHEYDT, 1984).

PASSOS *et al.* (1998) analisaram, por DRS, catalisadores Pt/Nb₂O₅ preparados pelas técnicas de troca iônica e impregnação úmida de diferentes sais de platina. Também foram analisados os catalisadores Pt/Nb₂O₅/Al₂O₃, sintetizados com diversas cargas do óxido de nióbio sobre alumina, visando diferentes coberturas superficiais e dispersões da platina. Os espectros de DRS dos diferentes catalisadores são mostrados na Figura 41.

Os catalisadores binários Pt/Nb₂O₅, independente do método de preparação, exibiram uma banda a 410 nm, que, segundo os autores, foi atribuída à presença do óxido de platina (PtO₂). Com relação aos catalisadores ternários, todos apresentaram uma banda na faixa de transferência de carga metal-ligante, que variou de 320 nm a 360 nm, dependendo da quantidade de Nb₂O₅ presente no catalisador. Uma vez que essa banda se mostrou similar à observada no catalisador Pt/Al₂O₃, os autores concluíram que ela pode ser atribuída à formação do complexo superficial PtO_xCl_y.

Também foi observado que a intensidade da banda de transferência de carga, encontrada nos catalisadores ternários, diminui com o aumento da carga de nióbio, de acordo com a Figura 41, e desaparece no espectro do catalisador Pt/Nb₂O₅. Esse resultado, de acordo com os autores, pôde ser explicado com base na capacidade específica da alumina de reter íons cloreto (oriundos do precursor metálico).

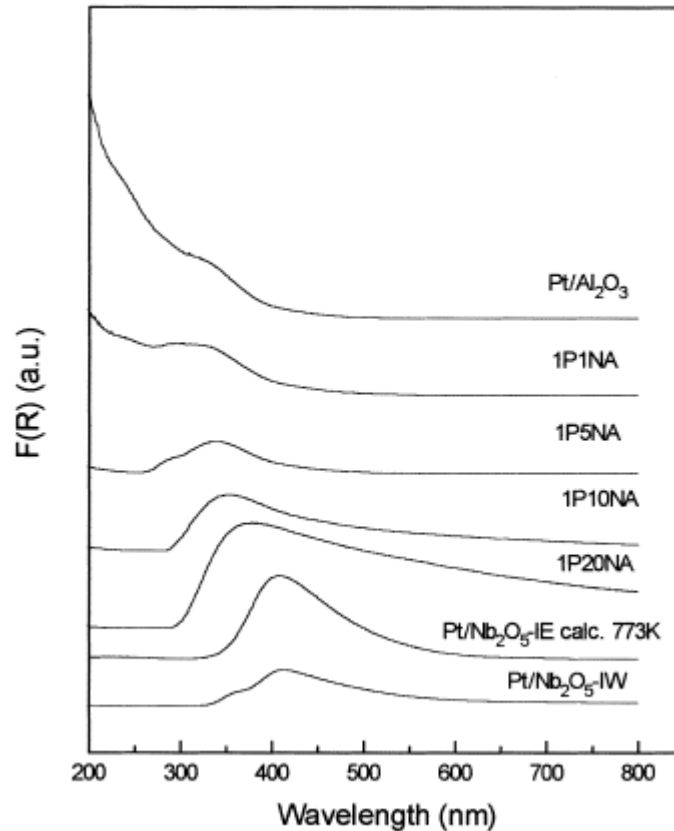


Figura 41 – Espectro de DRS dos catalisadores de platina calcinados (PASSOS *et al.*, 1998).

A técnica de DRS foi utilizada por MOITINHO *et al.* (2001) na caracterização de catalisadores de Ni suportados em CeO_2 , ZrO_2 e $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Os espectros são mostrados na Figura 42.

Eles verificaram que o espectro do catalisador 5% Ni/ ZrO_2 apresentou quatro bandas principais, as três últimas correspondendo às transições d-d ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1j}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ (P) e ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ (F), respectivamente, de espécies de NiO e íons Ni^{2+} com estrutura octaédrica. A banda em torno de 300 nm foi atribuída a bandas de transferência de carga de complexos Ni (II) quadrado planar (NiO_4).

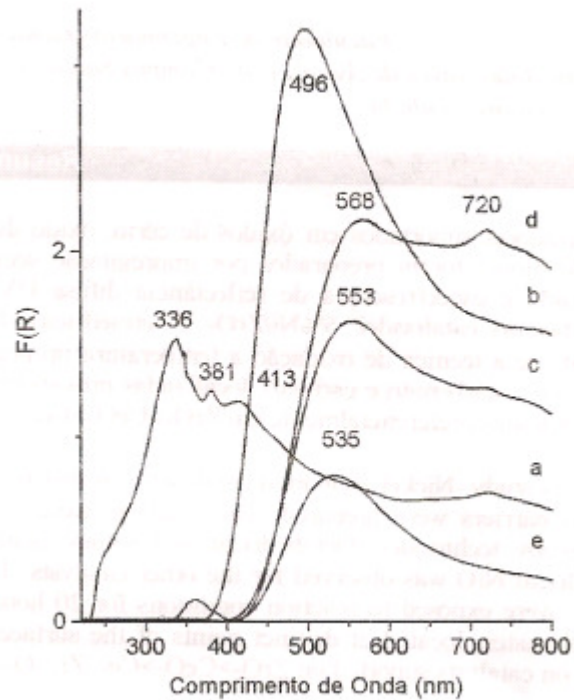


Figura 42 – Perfis de DRS para os catalisadores (a) 5% Ni/ZrO₂, (b) 5% Ni/CeO₂, (c) 5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, (d) 10% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e (e) 1,5% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (MOITINHO *et al.*, 2001).

MOITINHO *et al.* (2001) verificaram que os espectros dos demais catalisadores foram completamente diferentes, podendo ser observadas bandas assimétricas intensas entre 496 nm e 568 nm, além de pequenas bandas em torno de 720 nm nos catalisadores suportados em óxido misto de cério-zircônio com teores de 5% e 10% Ni. Segundo os autores, essas bandas foram atribuídas às transições d-d ${}^3T_1 \rightarrow {}^1T_2$ e ${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$ de íons Ni (II) tetraédricos com coordenação 4.

LISBOA *et al.* (2003) estudaram catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, de reforma de etanol, com diferentes teores de Ni, preparados por impregnação seca do suporte e calcinação a 650 °C por 6 h, e os caracterizaram a partir de análises de DRS. Os espectros foram obtidos na faixa de 180 nm a 800 nm, utilizando o suporte α -Al₂O₃ como referência.

Os autores observaram que em nenhum dos catalisadores foi verificada a presença de aluminato de níquel, devido à temperatura de calcinação das amostras. As bandas mostraram-se próximas a 235 nm e 305 nm, a primeira correspondendo ao NiO com incorporação de íons Al³⁺ provenientes da dissolução da α -Al₂O₃ durante a etapa de preparação dos catalisadores, e a última ao NiO com menor interação com o suporte.

Os catalisadores NiO-CeO₂-ZrO₂, testados por SRINIVAS *et al.* (2003) na reação de reforma do etanol, foram também caracterizados por espectroscopia de reflectância

difusa. A análise foi realizada utilizando 150 mg de amostra misturada a 2 g de BaSO₄, sendo este utilizado como material de referência. Os resultados são então apresentados na Figura 43.

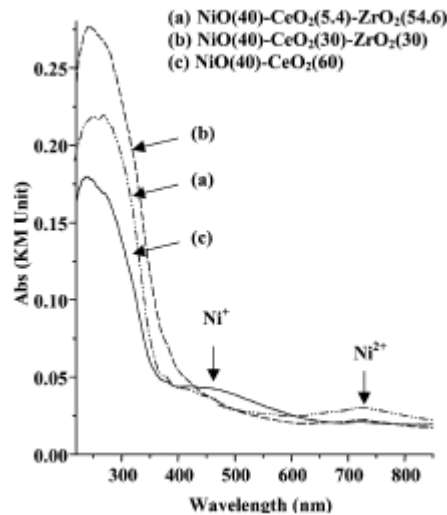


Figura 43 – Espectros de DRS dos catalisadores NiO-CeO₂-ZrO₂ revelando o efeito da razão Ce/Zr; as bandas d-d devido ao Ni²⁺ e Ni⁺ são marcadas (SRINIVAS *et al.*, 2003).

A amostra de NiO(40)-CeO₂(30)-ZrO₂(30) apresentou uma banda UV intensa e assimétrica, com um máximo a 240 nm e um ombro em torno de 310 nm. A banda principal, segundo os autores, indica transições de carga O→Ni. O ombro foi atribuído a transições O→Ce/Zr. Além dessas, pequenas bandas d-d do Ni²⁺ de coordenação octaédrica foram também observadas a 724 nm, 649 nm e 400 nm.

SRINIVAS *et al.* (2003) também verificaram que a razão Ce/Zr afetou consideravelmente o espectro de DRS, pois a amostra NiO(40)-CeO₂(60) apresentou uma banda larga e assimétrica na região entre 400 nm e 650 nm, atribuída às transições d-d dos íons Ni⁺.

FURTADO (2004) realizou a análise de DRS em catalisadores bimetálicos Ni/Cu, sobre diferentes suportes (Al₂O₃, Nb₂O₅, SiO₂ e CeZrO₂), avaliados para a reação de reforma autotérmica do etanol. Os resultados são mostrados na Figura 44.

O espectro de DRS do catalisador Ni-Cu/Al₂O₃, apresentou uma banda delgada, em torno de 300 nm e outra, menos intensa e larga, por volta de 400 nm, que caracterizam transferência de carga O₂²⁻→Ni²⁺, correspondendo ao NiO com incorporação de íons Al³⁺, provenientes da dissolução da Al₂O₃ durante a etapa de preparação. O catalisador

suportado em Nb_2O_5 apresentou uma banda de transição d-d, em torno de 415 nm, característica de uma forte interação do Ni com o suporte.

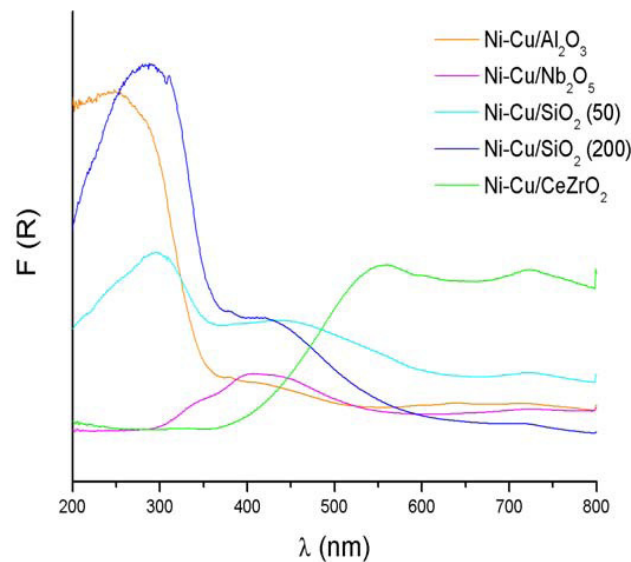


Figura 44 – DRS-UV-vis para os catalisadores bimetalícos suportados, calcinados a 400 °C por 4 h (FURTADO, 2004).

Segundo FURTADO (2004), o fato de não haver verificado a presença de nenhuma banda de absorção por volta de 450 nm, característica do CuO suportado em Nb_2O_5 , não se pode concluir que as espécies de óxido de cobre estivessem interagidas com o suporte, já que esta pode ter sido encoberta pela banda de absorção do níquel. Já o catalisador Ni-Cu/CeZrO₂ apresentou bandas de absorção em torno de 550 nm e 720 nm, atribuídas às transições d-d ${}^3T_1 \rightarrow {}^1T_2$ e ${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$, de íons Ni^{2+} tetraédricos.

Os espectros de DRS no UV-vis, obtido por TURCO *et al.* (2004), para o precursor e o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, obtido por precipitação homogênea acompanhada da hidrólise da uréia e calcinação a 450 °C por um período de 12 h, são mostrados na Figura 45.

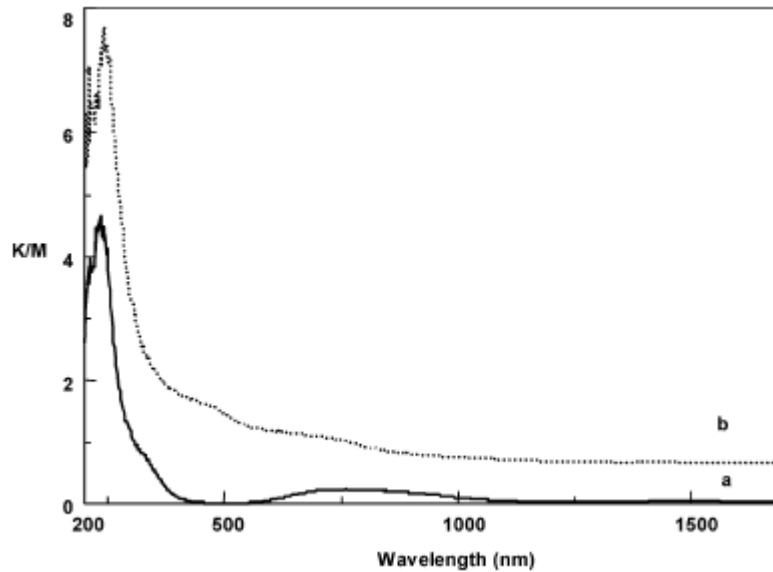


Figura 45 – Espectros de DRS no UV-vis para (a) precursor hidrotalcita e (b) catalisador 10% Cu/ZnO/Al₂O₃ calcinado (TURCO *et al.*, 2004).

Os resultados mostram que a amostra calcinada apresentou uma banda mais aguda, em torno de 240 nm e uma mais larga por volta de 710 nm, características da interação CuO-Al₂O₃. A banda a 710 nm, segundo os autores, pode ser atribuída à transição d-d ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ dos íons Cu²⁺ octaédricos, nos sítios superficiais da alumina.

2.4.8 – Termogravimetria (TG)/Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica da calorimetria exploratória diferencial foi aplicada por HOU *et al.* (2004) na caracterização de uma gama de catalisadores Ni-B/ γ -Al₂O₃ com diferentes cargas de La, preparados a partir da redução do KBH₄. O DSC foi conduzido sob atmosfera de nitrogênio. Os perfis de DSC são mostrados na Figura 46.

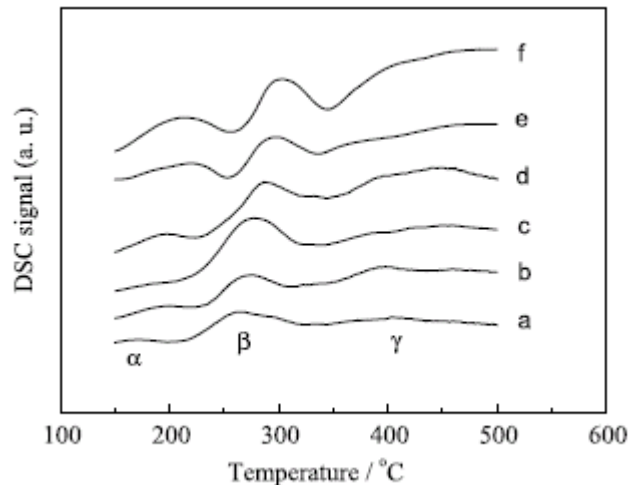


Figura 46 - Perfis de DSC para os catalisadores suportados em γ -Al₂O₃: (a) 11,73% Ni-1,40% B/ γ -Al₂O₃, (b) 11,61% Ni-0,49% La-1,53% B/ γ -Al₂O₃, (c) 11,18% Ni-0,75% La-1,47% B/ γ -Al₂O₃, (d) 10,76% Ni-1,02% La-1,42% B/ γ -Al₂O₃, (e) 9,52% Ni-2,02% La-1,42% B/ γ -Al₂O₃, (f) 8,28% Ni-3,10% La-1,55% B/ γ -Al₂O₃ (HOU *et al.*, 2004).

Os resultados mostraram a existência de três picos exotérmicos em todas as curvas, um pico de intensidade fraca (pico α) na faixa de temperatura de temperatura entre 150 °C e 220 °C, um pico de intensidade forte (pico β) a 250 °C e 330 °C e outro pico de fraca intensidade (pico γ) entre 370 °C e 470 °C. De acordo com os autores, esses picos foram atribuídos a três fases específicas do processo de cristalização da liga Ni-B durante a análise de DSC: a transição de fase da estrutura amorfa para formar o Ni₃B cristalino, a formação de uma fase intermediária cristalina e a transformação do intermediário cristalino para átomos de Ni cristalinos, respectivamente.

HOU *et al.* (2004) também verificaram que a adição do lantânio acentuou a estabilidade térmica dos catalisadores, percebido a partir do deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas mediante o aumento da quantidade de La nas amostras, indicando que elas retêm sua estrutura amorfa com a presença do lantânio. Além disso, também se pôde verificar que o pico α tornou-se mais agudo com o aumento da quantidade de La no catalisador, enquanto os picos β e γ permaneceram constantes, implicando que a adição do lantânio não apenas aumentou a estabilidade térmica, mas também alterou ligeiramente a etapa do processo de cristalização.

GIRARDON *et al.* (2005) avaliaram, por análise térmica DSC, o efeito do precursor de cobalto e condições de pré-tratamento, nas características de catalisadores Co/SiO₂. Os catalisadores foram preparados a partir da impregnação com excesso de solvente, com soluções aquosas de nitrato ou acetato de cobalto, seguido por um pré-

tratamento oxidativo em ar, a diferentes temperaturas, e redução sob fluxo de hidrogênio. A análise de DSC foi realizada sob fluxo de ar, a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, utilizando um analisador térmico DSC-TGA SDT 2960, e uma massa de catalisador variando entre 10 mg e 15 mg.

As curvas de DSC para os catalisadores preparados a partir de acetato de cobalto e nitrato de cobalto apresentaram diversas inflexões entre 50 °C e 200 °C, atribuídas pelos autores à perda endotérmica de moléculas de água e à decomposição dos ânions nitrato ou acetato. Os resultados do DSC indicaram que a decomposição do nitrato de cobalto foi endotérmica e ocorreu a 150 °C, enquanto a decomposição do acetato de cobalto foi altamente exotérmica e se procedeu a temperaturas ligeiramente superiores, com pico principal localizado a 220 °C. Para ambos os sais de cobalto, o produto da decomposição foi o Co_3O_4 .

ALONSO *et al.* (2009) realizaram a análise termogravimétrica em catalisadores $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ promovidos com Pd e Ru e também no precursor HY-340 (ácido nióbio, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CBMM). A análise foi realizada mediante aquecimento entre 20 °C e 1000 °C, a uma taxa de 5 °C/min, sob uma atmosfera de O_2 e tendo N_2 como gás de arraste, cada um com a vazão volumétrica fixa em 100 cm^3/min .

A curva termogravimétrica para o HY-340, sem tratamento, apontou uma perda de massa de 20% entre 25 °C e 300 °C, atribuída à desidratação do HY-340. Já para o Nb_2O_5 , não foi observado nenhuma transição térmica, o que indicou que a transição de fase durante a calcinação do HY-340 foi completa.

A curva termogravimétrica para os precursores dos catalisadores $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, Pd- $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, Ru- $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Pd-Ru- $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, antes da calcinação são mostrados na Figura 47. Os precursores mostraram comportamento similar quanto à forma das curvas, enquanto a perda de massa foi inferior a 11%.

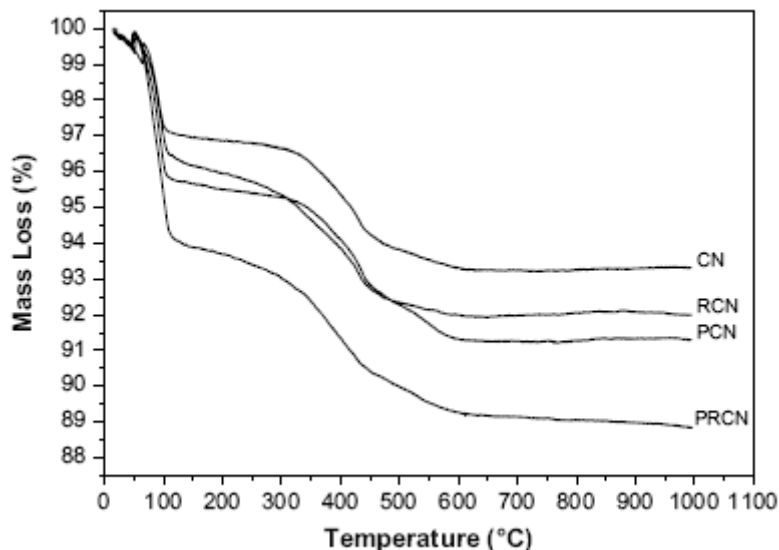


Figura 47 – Curvas termogravimétricas para os precursores catalíticos (ALONSO *et al.*, 2009).

As perdas de massa dos precursores, como visto na figura acima, ocorreram em três regiões, entre 25 °C e 120 °C, devido à liberação de água e também etanol residual do processo de síntese dos catalisadores, entre 120 °C e 310 °C, pela desidratação da fração de água fortemente adsorvida na superfície dos precursores catalíticos e nos poros, e entre 310 °C e 640 °C atribuído à liberação dos íons cloreto, hidroxilas e possivelmente traços de carbono provenientes do etanol usado como solvente dos precursores metálicos.

A análise termodinâmica mostrou que a reação de reforma do etanol é afetada por variáveis de processo como pressão, temperatura, razão molar e velocidade de alimentação dos reagentes, dentre outras. Temperaturas superiores a 377 °C e um excesso de água favorecem a produção do hidrogênio a partir da reforma e minimizam a ocorrência de reações indesejadas. A deposição de carbono também pode ser controlada mediante as condições reacionais. Normalmente um excesso de água evita a desativação catalítica a partir da deposição de coque na superfície do catalisador.

Diversas formulações catalíticas são propostas para a reação de reforma de etanol. Independente do catalisador empregado verifica-se a ocorrência de reações paralelas à reação de reforma, afetando o desempenho para a produção do hidrogênio. Busca-se assim, catalisadores que minimizem a ocorrência dessas reações ao mesmo tempo em que favoreçam a reforma. Além de catalisadores à base de metais nobres, catalisadores de níquel se mostraram eficientes para a reação, sendo este metal responsável pela quebra da ligação C-C do etanol, favorecendo a produção de compostos C1. A adição do cobre, como

observado em diversos trabalhos, favoreceu a gasificação do etanol, mostrando ser este metal o agente ativo para a reforma.

Dentre as reações que podem ocorrer com a mistura etanol-água, a desidratação do etanol a eteno inspira cuidados, pois através da polimerização ocorre deposição de coque e desativação do catalisador. A reação de desidratação ocorre preferencialmente sobre os sítios ácidos, portanto, a síntese de catalisadores sem acidez ou com acidez reduzida, faz-se necessária.

A reforma oxidativa do etanol, realizada mediante a adição de oxigênio à alimentação, é tida como uma opção à endotermicidade da reação de reforma. Um dos fatores determinantes da eficiência é a quantidade de O₂ adicionada, para evitar o favorecimento de reações de combustão provocadas pelo excesso do oxidante.

A reação de reforma oxidativa do etanol apresenta uma reduzida taxa de deposição de coque e um equilíbrio térmico mais favorável que a reforma, variável em função da alimentação do oxigênio. A produção do hidrogênio é diretamente proporcional à temperatura de reação e à alimentação de oxigênio e água, tendo também efeito positivo na redução do coque depositado na superfície do catalisador.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Seleção dos Metais da Fase Ativa e Óxidos para o Suporte

Tanto a fase ativa dos catalisadores sintetizados, bem como os óxidos utilizados como suporte foram selecionados a partir dos resultados de trabalhos anteriores, como os citados na revisão bibliográfica.

A fase ativa das amostras foi preparada a partir dos seguintes metais:

▪ Níquel (Ni): um dos metais mais estudados na reação de reforma do etanol com vapor d'água (COMAS *et al.*, 2004, LIGURAS *et al.*, 2004, AUPRÊTRE *et al.*, 2002, FATSIKOSTAS *et al.*, 2002), também apresenta elevado desempenho na atividade catalítica da reação de reforma autotérmica deste álcool e na seletividade para hidrogênio (FIERRO *et al.*, 2005, KLOUZ *et al.*, 2002);

▪ Platina (Pt): apresenta bom desempenho nas reações de reforma autotérmica e oxidação parcial (IWASA *et al.*, 2005, MATTOS e NORONHA, 2005) e também na reforma do etanol (BREEN *et al.*, 2002);

▪ Paládio (Pd): por sua atividade na reação de reforma autotérmica do etanol (NORONHA *et al.*, 2003) e também na reação de reforma com vapor d'água (FRUSTERI *et al.*, 2004);

▪ Cobre (Cu): trata-se do constituinte de diversos catalisadores, tanto para a reação de reforma do metanol e do etanol (SHISHIDO *et al.*, 2004, MARIÑO *et al.*, 1998), quanto para a oxidação parcial do etanol (FURTADO, 2004).

Os óxidos utilizados como suporte também foram selecionados de acordo com sua influência nas características dos catalisadores:

▪ Óxido de alumínio (Al_2O_3): suporte com ampla utilização na reação de reforma do etanol (LIBERATORI *et al.*, 2007, MAIA *et al.*, 2007, COMAS *et al.*, 2004);

▪ Óxido de zinco (ZnO): por sua utilização como suporte na reação de reforma do metanol (KURR *et al.*, 2008, SHISHIDO *et al.*, 2004), e na reforma do etanol (YANG *et al.*, 2006, LLORCA *et al.*, 2002);

▪ Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5): por apresentar propriedades geradoras da semicondutividade semelhantes às do ZnO (MAROCHIO e FERNANDES-MACHADO, 1999, FERNANDES-MACHADO *et al.*, 1999), sendo, portanto, utilizado na reforma do etanol (RIZZO-DOMINGUES, 2007, ALONSO, 2008);

▪ Óxido misto de cério-zircônio ($Ce_xZr_{1-x}O_2$): devido à sua elevada atividade e seletividade para a produção de H_2 a partir da reforma do etanol (BIROT *et al.*, 2008, DIAGNE *et al.*, 2004, AUPRÊTRE *et al.*, 2002).

3.2 – Síntese dos Catalisadores

O procedimento de síntese dos catalisadores foi realizado com base em duas etapas experimentais: a primeira etapa teve como objetivo selecionar a fase ativa adequada à reação de reforma do etanol com vapor d'água, a partir da síntese de catalisadores bimetalicos Me-Cu (Me = Ni, Pt e Pd) suportados nas fases γ - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 . A segunda etapa teve como foco principal analisar a influência de diferentes suportes (ZnO , Nb_2O_5 e $Ce_xZr_{1-x}O_2$) no processo catalítico da reação de reforma do etanol.

Os catalisadores foram preparados a partir da técnica da impregnação com excesso de solvente dos sais precursores sobre o suporte. A massa dos sais utilizada foi determinada de modo a se obter, após a calcinação, catalisadores com frações mássicas nominais dos metais Ni, Cu, Pt e Pd iguais a 10%, 1%, 2% e 3%, respectivamente, conforme trabalhos anteriores (LIMA *et al.*, 2008, CASANOVAS *et al.*, 2006, FRUSTERI *et al.*, 2004, FURTADO, 2004). Os precursores metálicos utilizados foram o nitrato de níquel P.A. ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, da VETEC), o nitrato de cobre P.A. ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, da NUCLEAR), o ácido hexacloroplátinico P.A. ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, da REAGEN) e o cloreto de paládio II P.A. ($PdCl_2$, da REATEC).

3.2.1 – Preparo dos Suportes

Dentre os suportes utilizados na síntese dos catalisadores, a alumina (Al_2O_3), o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e o óxido misto de cério e zircônio ($Ce_xZr_{1-x}O_2$) foram sintetizados ou tratados previamente, enquanto o ZnO utilizado foi o óxido de zinco comercial da VETEC (99% de pureza).

A) Síntese da γ e α - Al_2O_3

O suporte Al_2O_3 foi obtido a partir da calcinação da boemita gel. O procedimento de síntese desse precursor consiste na preparação de uma solução 1 mol/L de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ da SYNTH, mantida sob agitação magnética em um agitador/aquecedor, na temperatura de

60 °C, e sobre a qual se adicionou, sob a forma de gotejamento, uma solução 1 mol/L de NH_4OH P.A. da NUCLEAR, até a completa precipitação da boemita gel. O precipitado foi então filtrado e lavado, primeiramente com NH_4OH , a aproximadamente 60 °C, para a precipitação da boemita remanescente, e por último com água deionizada, para a total remoção do hidróxido de amônio residual. Posteriormente, procedeu-se à secagem a 100 °C, por aproximadamente 24 h, em estufa da marca Fanem 315SE.

A calcinação da boemita teve procedimento diferenciado para a obtenção das fases γ e α : a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtida após calcinação do precursor seco durante 1,5 h a 450 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em mufla da marca Quimis Q-318524, enquanto a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtida após a calcinação a 1100 °C, no mesmo equipamento, por um período de 2 h, a uma taxa de aquecimento de 200 °C/h.

B) Síntese do Nb_2O_5

O Nb_2O_5 foi obtido a partir do ácido nióbico, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HY340), fornecido pela CBMM, após lavagem com água deionizada na temperatura ambiente, secagem em estufa a 80 °C por um período de 12 h e posterior calcinação a 400 °C/3 h e 500 °C/4 h, conforme procedimento descrito em FERNANDES-MACHADO (1995).

C) Síntese do $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

O suporte $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ foi sintetizado a partir do procedimento descrito por HORI *et al.* (1998). Inicialmente foi preparada uma solução de nitrato amoniacal de cério IV, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, da VETEC e nitrato de zircônio, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, da FLUKA, com razão molar Ce/Zr igual a 1, mantida sob agitação por aproximadamente 30 min para a completa dissolução dos sais. Em seguida, os hidróxidos de Ce e Zr formados foram precipitados a partir da adição de um excesso de hidróxido de amônio, seguido pela lavagem com água deionizada para a retirada completa da amônia residual. O precipitado foi então calcinado em mufla, mantida a 500 °C, por um período de 4 h.

D) Procedimento de Impregnação

A impregnação foi realizada em um evaporador rotativo Marconi MA120. A massa do suporte, aferida em uma balança da marca Mettler AE200, foi adicionada em um balão

de vidro de fundo redondo, seguida pelas soluções dos sais precursores, adicionadas simultaneamente. A quantidade de água deionizada utilizada na síntese foi de aproximadamente três vezes a massa do catalisador preparado. O balão contendo o material foi então conectado ao evaporador rotativo e mantido sob circulação para a homogeneização dos precursores por um período de 3 h, após as quais, sob a ação de vácuo e aquecimento de aproximadamente 60 °C, a água da solução foi evaporada.

Após a evaporação da água, o material foi colocado na estufa, mantida a 100 °C, durante 12 h, procedendo-se o empastilhamento dos catalisadores, em prensa hidráulica da marca Famabras, a uma pressão de aproximadamente 147 kgf/cm². As pastilhas de aproximadamente 2 cm de diâmetro por 0,5 cm de espessura foram calcinadas a 550 °C, com patamares intermediários (150 °C/1 h, 300 °C/1 h, 450 °C/1,5 h e 550 °C/5 h) e posteriormente foram trituradas e peneiradas em peneiras de aço inox da Granutest, resultando em partículas de catalisadores com diâmetro médio entre 0,4 mm e 0,8 mm (20 *mesh* a 35 *mesh*).

A Tabela 8 abaixo apresenta os catalisadores sintetizados em cada etapa experimental, juntamente com a correspondente nomenclatura utilizada.

Tabela 8 – Catalisadores sintetizados em cada etapa experimental.

1ª ETAPA		2ª ETAPA	
10% Ni-1% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	NC γ A	10% Ni-1% Cu/ZnO	NCZ
2% Pt-1% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	PTC γ A		
3% Pd-1% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	PDC γ A	10% Ni-1% Cu/Nb ₂ O ₅	NCN
10% Ni-1% Cu/ α -Al ₂ O ₃	NC α A		
2% Pt-1% Cu/ α -Al ₂ O ₃	PTC α A	10% Ni-1% Cu/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	NCCZ

3.3 – Caracterização dos Catalisadores

A caracterização de um catalisador proporciona informações sobre a composição e estrutura química da amostra, textura, interações entre as espécies e propriedades mecânicas do sólido preparado. Assim, os catalisadores são caracterizados visando uma melhor compreensão dos resultados catalíticos.

3.3.1 – Espectroscopia de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica (EAA) é a técnica de análise usada na determinação quantitativa dos metais presentes nos catalisadores. Esse método utiliza como princípio a absorção de radiação por parte dos elétrons do metal que, ao sofrerem um salto quântico depois de serem devidamente excitados, retornam ao seu estado fundamental ao liberarem a radiação absorvida. A energia absorvida é emitida por uma fonte específica (lâmpadas de cátodo oco) do elemento químico a ser analisado. Dessa forma, os elétrons que estão contidos na solução, e que sofreram também um salto quântico, mas não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo oco não serão capazes de causar uma interferência (http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorção_atômica).

Os resultados da espectroscopia de absorção atômica seguem a lei de *Beer* e mantém uma relação logarítmica com a concentração. Assim, a técnica de absorção fornece um grande intervalo de concentração em que se podem efetuar medidas. Atualmente, a absorção atômica é menos conveniente para a análise qualitativa das amostras devido à necessidade de substituir as lâmpadas de cátodo oco. Por outro lado, a análise quantitativa é geralmente mais satisfatória, pois a absorção atômica não sofre interferências químicas tão grandes (EWING, 1972).

Assim, a EAA foi utilizada na determinação quantitativa do teor da fase ativa, permitindo também avaliar o desempenho do método de síntese dos catalisadores. A absorção atômica foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo SpectrAA 50B. As amostras foram previamente submetidas a uma dissolução por ataque ácido, resultando em uma solução contendo o elemento químico a ser analisado.

O procedimento de dissolução da amostra sólida por ataque ácido consistiu em se adicionar, a uma determinada quantidade de amostra (200 mg), 0,5 mL de água régia (mistura HNO₃ (MERCK) + HCl (NUCLEAR), com razão volumétrica HNO₃:HCl = 1:3) e 3 mL de HF (NUCLEAR). O sistema foi mantido sobre uma chapa de aquecimento da marca ELKA até uma redução significativa do volume da solução, ainda totalmente solubilizada. Após essa etapa, o recipiente contendo a solução foi retirado da chapa e resfriado em banho-maria. Em seguida foram adicionados 10 mL de água destilada, 5 mL de H₃BO₃ (MERCK) a 4% (em massa) e 1 mL de HCl concentrado, procedendo-se um novo aquecimento até que a solução obtivesse um aspecto límpido. A solução foi

finalmente resfriada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL, tendo sido esse volume completado com água deionizada.

3.3.2 – Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N₂

Isotermas de adsorção física são medidas próximo ao ponto de ebulição de um gás. A partir dessas isotermas, a quantidade de gás necessária para formar uma monocamada pode ser determinada. Se a área ocupada por uma molécula de gás adsorvida for conhecida, então a área superficial pode ser determinada, independente de sua composição química. Os estudos são realizados utilizando-se modelos que descrevem o processo de adsorção de superfícies, podendo-se determinar propriedades como a área superficial do sólido (método B.E.T.), volume de poros, diâmetro médio de poros, área externa, volume de microporos (método-t) e estimativa de mesoporos (método BJH). Estes resultados poderão indicar os efeitos dos tratamentos térmicos e da introdução dos metais na matriz porosa do suporte.

As isotermas de adsorção de um dado gás sobre um sólido, a uma dada temperatura, dependem da natureza do gás e do sólido. A adsorção é proporcional à área da interface gás-sólido, de modo que as quantidades adsorvidas só são significativas quando o sólido apresentar uma elevada superfície específica. Isto ocorre nos sólidos finamente divididos ou com um sistema de poros desenvolvido. Segundo a IUPAC, os poros classificam-se em três grupos, de acordo com o diâmetro de um poro cilíndrico ou largura de uma fenda (L):

- Microporos: $L < 2 \text{ nm}$;
- Mesoporos: $2 < L < 50 \text{ nm}$;
- Macroporos: $L > 50 \text{ nm}$.

Estes parâmetros são normalmente determinados a partir das isotermas de adsorção física de um vapor. A base dessa classificação é que a cada grupo corresponde um comportamento característico na adsorção (FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001). Para materiais microporosos, o potencial de interação é significativamente maior em poros estreitos devido à proximidade das paredes e a quantidade adsorvida é maior. Em materiais mesoporosos ocorre a condensação capilar com histerese característica. Já nos macroporosos, os poros são tão largos que é quase impossível mapear a isoterma em detalhes.

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com

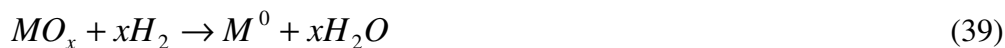
a sua pressão ou concentração na fase gasosa. A substância mais utilizada para determinar a isoterma de adsorção/dessorção é o nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A área superficial, bem como a análise da estrutura de poros dos catalisadores foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , obtidas em um equipamento da marca QuantaChrome, modelo Nova-1200. Anteriormente às análises, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob fluxo do gás N_2 e aquecimento a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a remoção de água e impurezas adsorvidas na superfície da amostra.

3.3.3 – Redução à Temperatura Programada

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) é fundamentada na medida do consumo de hidrogênio (ou agente redutor) associado à redução das espécies óxidas presentes na amostra, quando esta é submetida a uma elevação programada de temperatura. Em seu modo mais convencional, a RTP utiliza uma mistura hidrogênio-gás inerte como agente redutor, o que torna possível a medida do consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica.

Numa redução à temperatura programada, espécies óxidas são reduzidas conforme a Equação 39:



Como a maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, a RTP pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição das espécies presentes na amostra quanto para o estudo do mecanismo de redução propriamente dito, etapa esta básica na síntese, em muitos casos, de catalisadores ativos a partir de seus precursores oxidados. No caso da identificação da distribuição das espécies presentes na amostra, é possível obter uma aproximação qualitativa e quantitativa das fases redutíveis presentes, sempre que haja uma associação clara da redução das espécies a cada um dos máximos no consumo de hidrogênio que aparecem no perfil de redução (CORDERO, 2001).

A redução à temperatura programada dos precursores calcinados foi realizada com uma massa de catalisador de aproximadamente 100 mg, submetida a um aumento programado de temperatura, na presença de uma mistura contendo 1,75% H_2/Ar , a uma

vazão de 30 cm³/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. A RTP foi realizada em equipamento construído no DEQ/UEM para esse fim, com detector de condutividade térmica (DCT). O aquecimento e o monitoramento da temperatura do forno que continha o reator com a amostra foram efetuados por um programador/indicador de temperatura Novus N2000, e o sinal gerado pelo detector foi medido por um multímetro True RMS, permitindo o cálculo do consumo de hidrogênio durante a redução.

3.3.4 – Difração de Raios-X

De acordo com SAAVEDRA (2001), da mesma maneira que um objeto pode ser observado ao espalhar a luz visível na direção do observador, pode-se obter informações das características de um cristal detectando a radiação X espalhada por esse cristal. A radiação X é eletromagnética, com comprimento de onda da ordem de 1 Å (10⁻⁸ cm). Este comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza que as dimensões das distâncias interatômicas, e neste caso o cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional. A análise da radiação difratada é uma das ferramentas mais potentes para se obter informações da estrutura cristalina. Por DRX a microestrutura é descrita em função de parâmetros próprios a esta técnica: arranjos cristalinos, tamanho da partícula ou do cristalito, micro-deformação, distribuição das orientações cristalinas dos grãos, simetria cristalina, etc.

Como o próprio nome indica, o método de DRX está baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos deste fenômeno, determinou-se a relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda (λ), e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância (d) funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem (n) para os ângulos (θ) que satisfaçam a relação de *Bragg*:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (40)$$

Com esta equação pode-se conhecer a distância entre planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente, o tipo de átomo ou de molécula responsável pelo espalhamento do feixe, de acordo com SAAVEDRA (2001).

As amostras calcinadas foram analisadas em um equipamento da marca Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, a uma velocidade de varredura igual a $0,02^\circ/\text{min}$ no intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

3.3.5 – Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada

As reações catalíticas ocorrem sobre sítios específicos da superfície de um catalisador, que permitem que a reação transcorra por um mecanismo alternativo, diferente da reação não catalisada, frequentemente com uma energia de ativação menor que para a reação não catalisada e com um maior fator pré-exponencial (Equação 41 – Equação de *Arrhenius*) (REYES, 2001).

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (41)$$

sendo

k – constante de velocidade;

A – fator pré-exponencial;

E_a – energia de ativação;

R – constante dos gases;

T – temperatura.

Para uma melhor compreensão dos catalisadores e dos caminhos da reação, a quantidade e a natureza dos sítios ativos devem ser determinadas. Nesse contexto, a quimissorção surge como técnica fundamental de caracterização.

Para se utilizar a quimissorção, alguns requisitos entre adsorvato e adsorvente devem ser atendidos, sendo o principal, que a adsorção deve ser seletiva, isto é, somente da espécie de interesse. Além disso, o processo de adsorção deve se dar com a formação de uma monocamada de gás, a pressões e temperaturas moderadas, e a estequiometria de adsorção deve ser conhecida. Um dos gases mais frequentemente empregados como adsorvato na quimissorção sobre metais é o hidrogênio, conforme REYES (2001).

Uma vez determinada a capacidade da monocamada, geralmente determinada a partir da dessorção do gás quimissorvido mediante aquecimento da amostra, a uma taxa linear conhecida, sob fluxo de um gás inerte, e conhecida a estequiometria de adsorção, é possível avaliar a superfície metálica. A partir dessa avaliação, é possível determinar o

número de átomos metálicos superficiais, avaliando a fração do componente ativo na superfície do catalisador a partir do cálculo da dispersão do metal (D). Também é possível, conhecendo-se o metal, saber a área recoberta por um átomo metálico, isto é, a área superficial do metal (S_{Me}) e o diâmetro da partícula deste (d_s). As fórmulas matemáticas empregadas nesses cálculos são representadas pelas Equações 42 a 44 (FRUSTERI *et al.*, 2004, LEMAITRE *et al.*, 1984).

$$D = \frac{AU}{vW} \times 100\% \quad (42)$$

$$S_{Me} = \frac{UN_A\sigma}{v} \quad (43)$$

$$d_s = \frac{n_{Me}}{D(\%)} \quad (44)$$

sendo

A – massa molar (g/mol);

U – quantidade de gás consumido na quimissorção (mol/g_{cat});

v - estequiometria da reação (número de moléculas gasosas reagindo por átomo superficial do metal);

W – fração mássica do metal no catalisador;

N_A – número de *Avogadro* ($6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol);

σ - área ocupada por um átomo superficial ($6,5 \times 10^{-20}$ m²/átomo);

n – fator de forma da partícula metálica (101 para partículas de níquel de forma esférica).

A área superficial, dispersão e diâmetro da partícula de níquel foram calculadas a partir da quimissorção do hidrogênio, assumindo uma estequiometria de quimissorção Ni:H₂ igual a dois. A dessorção do H₂ foi realizada em um equipamento da marca Quantachrome, modelo ChemBET-3000. Inicialmente, uma massa de catalisador de aproximadamente 100 mg foi seca sob fluxo de uma mistura 5% H₂/N₂, a 150 °C durante 1 h e reduzida por 1 h a 500 °C sob a mesma mistura gasosa. Posteriormente, as amostras foram resfriadas até a temperatura de quimissorção do hidrogênio (33 °C), sob fluxo de nitrogênio.

Após a quimissorção, ainda nesta temperatura, a amostra foi purgada com N₂ para remoção do hidrogênio fisissorvido. Ainda sob o fluxo do nitrogênio, a dessorção do

hidrogênio quimissorvido foi feita com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 33 °C até 1000 °C.

Apesar de se tratar de catalisadores bimetálicos, a determinação da dispersão e área superficial do cobre pela análise da decomposição do óxido nitroso, N₂O, não foi realizada. Ambas as técnicas disponíveis, a técnica de pulsos de N₂O e também com fluxo constante, semelhante à técnica empregada na quimissorção/dessorção de H₂ foram empregadas, mas os resultados encontrados não se mostraram satisfatórios para a quantificação do N₂ resultante da oxidação do Cu.

3.3.6 – Acidez dos Catalisadores

Segundo JACOBS (1984), uma descrição da acidez, em geral, e da acidez superficial mais especificamente, requer a determinação da natureza, força e número de sítios ácidos. Um sólido ácido é capaz de transformar uma molécula básica adsorvida em sua forma ácida conjugada. Em sua definição mais geral, um ácido é um aceptor de um par de elétrons.

- Natureza da superfície ácida

Os conceitos de acidez utilizados na catálise são os de *Brönsted* e de *Lewis*. O sítio ácido de *Brönsted* é capaz de transferir um próton do sólido para a molécula adsorvida, gerando um íon e uma interação íon-dipolo com o sólido. O sítio ácido de *Lewis*, por sua vez, é capaz de receber um par de elétrons da molécula adsorvida, formando uma ligação coordenada com a superfície.

- Força e número de sítios ácidos

Um dado sólido ácido normalmente não apresenta um único tipo de sítio ácido, mas mostra uma grande distribuição de forças de sítios ácidos. Isto pode ser resultado da não homogeneidade na composição do sólido ou da estrutura da superfície. Além disso, muitas vezes tanto sítios de *Lewis* quanto de *Brönsted* estão presentes no mesmo sólido.

Por essas razões, os métodos de análise devem permitir que se façam todas essas distinções e se caracterize a superfície do catalisador em termos da natureza, número e força dos sítios ácidos.

A) Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

É um método rápido e apropriado para determinar o número total de sítios ácidos de um catalisador. A utilização da amônia se justifica por suas características básicas, possibilidade de adsorção na forma NH_3 e NH_4^+ , permitindo a identificação de sítios ácidos de *Lewis* e de *Brönsted*. Além disso, o seu tamanho (2,6 Å) permite o acesso a microporos (MOURA, 2001).

A técnica da dessorção de amônia à temperatura programada (DTP- NH_3) foi realizada em um equipamento da marca Quantachrome, modelo ChemBET-3000. Inicialmente, os precursores calcinados (aproximadamente 100 mg, depositados em reator de quartzo) foram tratados sob fluxo de N_2 (20 cm^3/min) a 150 °C, com o auxílio de uma manta de aquecimento, durante 1 h para a secagem das amostras. Então estas foram reduzidas por uma mistura 5% H_2/N_2 (5% H_2 , em volume), mediante aquecimento do forno que continha o reator, a uma taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após esse tempo, a temperatura foi reduzida para 100 °C, ainda sob fluxo de mistura H_2/N_2 .

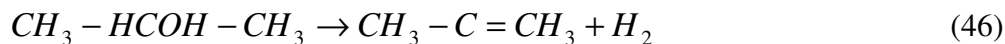
A adsorção da amônia foi feita a 100 °C usando uma mistura NH_3/N_2 (5% NH_3 , em volume). A NH_3 fisissorvida foi purgada do sistema sob fluxo de N_2 (20 cm^3/min) por um período de 2 h. Finalmente, a dessorção da amônia quimissorvida foi acompanhada mediante aquecimento da amostra, a uma taxa de 10 °C/min, de 100 °C a 700 °C.

B) Reação de Decomposição do Isopropanol

Algumas reações são usadas para a caracterização das propriedades ácido-básicas de catalisadores. Estas reações, segundo MONTEIRO e VELOSO (2001), devem apresentar características particulares, como por exemplo, ter suas rotas reacionais bem definidas, de forma que se possa identificar com facilidade o papel de cada tipo de sítio na formação dos produtos.

Entre essas reações, a desidrogenação/desidratação de álcoois, principalmente do isopropanol, tem sido usada como reação modelo para o estudo da basicidade/acidez de catalisadores sólidos. Os produtos formados são a acetona, formada pela desidrogenação do isopropanol, e o propeno, resultante da desidratação. Os sítios básicos são responsáveis

pela reação de desidrogenação (Equação 45), enquanto os sítios ácidos catalisam a reação de desidratação (Equação 46), de acordo com MONTEIRO e VELOSO (2001).



A reação de decomposição do isopropanol foi realizada com uma massa de catalisador de aproximadamente 200 mg disposta no interior de um reator vertical de aço inoxidável, entre dois leitos de sílica gel 60 (FLUKA), com diâmetro entre 0,30 mm e 0,42 mm (35 *mesh* a 48 *mesh*), contendo 50 mg cada um. Antes do teste, as amostras calcinadas foram reduzidas *in situ*, sob um fluxo de 40 mL/min de uma mistura 30% H₂/N₂, mediante uma programação de aquecimento, 200 °C/30 min, 300 °C/30 min, 400 °C/1 h e 550 °C/3 h, a uma taxa de 10 °C/min, efetuada a partir de um programador/indicador de temperatura da Flyever equipamentos, marca FE5ORP. A temperatura foi então reduzida para 350 °C, sob fluxo de N₂. O reagente foi alimentado ao reator a uma vazão de 12,62 cm³/h, sob fluxo de N₂ e vaporizado em seção anterior ao reator. A mistura N₂ + isopropanol vaporizado percorria o leito onde ocorreu a reação. Os produtos passavam através de um condensador resfriado a água, sendo o produto líquido coletado em intervalos de 20 min.

A análise dos produtos líquidos foi realizada em um cromatógrafo a gás da marca Varian 3300, equipado com uma coluna cromatográfica Carbowax e detector de condutividade térmica. Para a quantificação dos produtos da reação e do isopropanol não reagido, a coluna foi submetida a um aquecimento, numa taxa de 10 °C/min, da temperatura inicial (40 °C) a qual permaneceu por 6 min, até 100 °C, mantida por 2 min. A acidez e a basicidade específicas, isto é, o número de sítios ácidos e básicos efetivos para a reação foram calculadas de acordo com as equações abaixo.

$$Acid.esp. = \frac{F_{H_2O}}{S} \quad (47)$$

$$Basic.esp. = \frac{F_{C_3H_6O}}{S} \quad (48)$$

sendo

$F_{\text{H}_2\text{O}}$ – fluxo molar de água formada (mol/h);

$F_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$ – fluxo molar de acetona formada (mol/h);

S – área superficial do catalisador (m^2/g).

3.3.7 – Espectroscopia de Reflectância Difusa

A espectroscopia é um dos métodos utilizados para análise da estrutura química de elementos simples, compostos ou grupos funcionais de uma substância. O efeito da interação da radiação eletromagnética com a matéria é um dos meios mais poderosos para se obter informações sobre a estrutura microscópica da matéria. A base da espectroscopia é a natureza ondulatória das radiações eletromagnéticas, cujas variáveis são a frequência, que determina o número de oscilações realizadas pela onda por unidade de tempo, e o comprimento de onda, distância correspondente a uma unidade de frequência. O produto destas é definido como a velocidade de propagação da onda.

Segundo SCHOONHEYDT (1984), sempre que se excita uma substância com uma fonte de energia, esta pode emitir ou absorver radiação em determinado comprimento de onda, permitindo, dessa forma, a observação do comportamento da substância e sua estrutura. A técnica de espectroscopia de reflectância difusa (ERD), na região do UV-vis permite o estudo da absorção de radiações UV-visível por sólidos finamente divididos. A coordenação dos átomos do metal de transição num sólido pode ser estudada a partir da posição e intensidade das bandas de absorção.

As bandas observadas são relacionadas à transição entre níveis eletrônicos de átomos, íons, complexos ou moléculas (orgânicas ou inorgânicas). A espectroscopia eletrônica pode dar o estado de valência de íons de metais de transição usados como catalisadores, bem como suas modificações durante a adsorção ou reação. Ela também fornece informação de interações entre moléculas adsorvidas e catalisadores sólidos. No caso destes últimos, esta técnica é conhecida como espectroscopia de reflectância difusa (ERD), que fornece dados úteis sobre a energia dos orbitais e sobre a forma do complexo formado.

Na ERD, a intensidade da luz dispersa para um dado comprimento de onda por uma camada de espessura infinitesimal de catalisador é comparada com a que é dispersa por uma espessa camada de uma referência não absorvente (branco). A razão da intensidade da

luz dispersa pelo catalisador e pela da referência, em função do comprimento de onda constitui o espectro de reflectância difusa.

Na técnica de ERD, a amostra e a referência são comparadas em relação à intensidade da luz dispersada, em função do comprimento de onda. A teoria mais utilizada é a teoria de Schuster – Kubelka – Munk (SKM). Nesta teoria, o fluxo de iluminação difusa monocromático e o fluxo de luz difusivamente dispersado da amostra são aproximados por dois fluxos contrários, perpendiculares à superfície da camada de espessura infinita do catalisador. A equação SMK é dada por:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 * R_{\infty}} \quad (49)$$

sendo

$$R_{\infty} = \frac{\text{intensidade de luz refletida da amostra}}{\text{intensidade de luz refletida da referência}}$$

Os valores de $F(R_{\infty})$ são diretamente obtidos da saída do espectrofotômetro.

De forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância da amostra deve ser subtraída da reflectância do suporte puro, para calcular-se a função SKM.

Os espectros por reflectância difusa na região do visível, utilizando MgO como referência, foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos (LIEC/DQ/UFSCar) em um espectrômetro Varian, modelo Cary 5G. As amostras foram depositadas em um porta-amostra sem diluição destas.

3.3.8 – Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial

Segundo ARAÚJO (2001), na análise via termogravimetria (TG), a variação de massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. Um gráfico da massa ou da percentagem de massa como função da temperatura é chamado de curva termogravimétrica (curva TG).

No método termogravimétrico são registradas curvas de perda de massa da amostra (m), em função da temperatura (T) ou tempo (t), de modo que $m = f(T \text{ ou } t)$. Portanto, nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo de ordenadas correspondem às variações de

massa sofridas pela amostra. A TG pode ser usada para monitorar qualquer reação que envolva uma fase gasosa como a oxidação ou desidratação. Este método é útil para determinar a pureza e a água na amostra, os conteúdos de carboneto e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual uma diferença no fluxo de calor (potência) para uma amostra e para uma referência é monitorada, em uma atmosfera controlada, contra tempo ou temperatura. A técnica é utilizada para analisar a capacidade calorífica, mudanças de fase e reações (HAINES, 1995). A amostra a ser investigada e o material de referência são aquecidos concomitantemente e submetidos a um programa controlado de temperatura. O princípio básico da técnica é manter a diferença de temperatura da amostra e da referência constante. Qualquer evento físico-químico que ocorra na amostra (fusão, cristalização, transição vítrea) e que envolva a troca de calor com o meio deverá ser compensado com o fornecimento ou retirada de energia, para que a diferença de temperatura permaneça constante. Desta forma, a técnica fornece uma curva que representa a diferença entre as energias fornecidas para a amostra e a referência, em função da temperatura ou do tempo.

As análises de TG/DSC foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (COMCAP/UEM) em um equipamento da marca Netzch STA 409 PC/PG.

3.4 – Testes Catalíticos

3.4.1 – Unidade Reacional

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade experimental construída em aço inoxidável, constituída basicamente de uma bomba peristáltica Minipuls 3 da Gilson, para alimentação da mistura líquida (água + etanol) reagente, um controlador de fluxo MKS Type 247 para ativação dos catalisadores, um pré-aquecedor mantido a 300 °C para vaporização da mistura, um reator com dimensões 15 cm de altura x 1,5 cm de diâmetro interno e um sistema condensador mantido a aproximadamente 7 °C por um banho da marca Tecnal TE-184, para a separação dos produtos da reação nas fases gasosa e líquida. O controle da temperatura do sistema foi realizado por meio de controladores/indicadores da marca Novus N2000 com termopares tipo J dispostos na unidade reacional.

Os produtos gasosos foram analisados por um cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan conectado em linha ao sistema condensador e equipado com um detector

de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira Molecular 13X e Porapak N. O produto líquido foi coletado em *vials* e posteriormente analisado em dois cromatógrafos: cromatógrafo a gás Varian 3300 com detector de condutividade térmica (DCT) e coluna cromatográfica Carbowax, para análise de etanol e água não reagidos e da quantidade total de acetaldeído e éter dietílico; e o cromatógrafo a gás Trace GC, com detector de ionização de chama (DIC) e coluna cromatográfica PONA, para análise individual dos produtos acetaldeído e éter.

Uma massa de catalisador de 2,5 g foi disposta no centro do reator, entre dois leitos de sílica (sílica gel 60, FLUKA), com granulometria semelhante à do catalisador (0,4 mm - 0,8 mm), para homogeneização do fluxo de reagentes e minimização da geração de caminhos preferenciais dentro do reator.

Para a minimização dos efeitos difusionais, possíveis em reatores tubulares empacotados, foram adotadas as relações desenvolvidas por TRIMM (1980) para o tamanho das partículas de catalisador e de material inerte dentro do reator:

$$\frac{L_{\text{reator}}}{d_{\text{partícula}}} \geq 100 \quad (50)$$

$$\frac{D_{\text{reator}}}{d_{\text{partícula}}} \geq 30 \quad (51)$$

sendo

L_{reator} – comprimento do reator (cm);

D_{reator} – diâmetro do reator (cm);

$d_{\text{partícula}}$ – diâmetro médio das partículas de catalisador (cm).

3.4.2 – Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água

A reação de reforma do etanol com vapor d'água foi efetuada à pressão atmosférica e temperatura de 400 °C. Previamente aos testes catalíticos, todas as amostras foram reduzidas *in situ* sob fluxo de uma mistura contendo 40% H₂/N₂ até 550 °C, permanecendo por 3 h nessa temperatura.

Na primeira etapa, para a seleção da fase ativa, os testes foram realizados com variação da razão molar de alimentação dos reagentes e da velocidade espacial, buscando a

melhor condição reacional para a reforma. Para cada razão molar H_2O/C_2H_5OH (10:1, 5:1 e 3:1), a velocidade espacial foi variada entre os valores $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $60 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $50 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$.

A cada condição selecionada, a reação foi conduzida durante 2 h, com análise dos produtos líquidos e gasosos, a cada hora. As vazões volumétricas do produto gasoso e vazões mássicas do produto líquido foram determinadas. Estas, juntamente com os dados das análises cromatográficas dos produtos líquidos e gasosos, foram empregadas nas análises de parâmetros reacionais como a conversão do etanol e seletividade para os produtos de reação.

Selecionada a fase ativa e as melhores condições operacionais, os catalisadores sintetizados na segunda etapa tiveram variados os suportes. Estes foram analisados por um período de 8 h, empregando as melhores condições de velocidade espacial e razão H_2O/C_2H_5OH selecionadas pelos testes anteriores. A análise da reação pelo período de 8 h permitiu determinar a estabilidade dos catalisadores frente à reação de reforma do etanol com vapor d'água.

A determinação da quantidade de cada produto na corrente gasosa foi efetuada a partir da comparação da correspondente área obtida nos cromatogramas, com a área determinada no cromatograma da mistura padrão de calibração (AGA), cuja composição, em base molar, é apresentada na Tabela 9. Os produtos líquidos foram determinados pela correção da área dos picos mediante a multiplicação desta por um fator de correção (RTP) associado a cada produto (DIETZ, 1967), apresentado na Tabela 10.

Tabela 9 – Concentração molar dos produtos gasosos da reação de reforma do etanol com vapor d'água na mistura padrão de calibração.

Produto	Concentração (% molar)
H_2	50,01
N_2	21,11
CH_4	4,86
CO	2,01
CO_2	2,04
C_2H_4	10,02
C_2H_6	9,95

Tabela 10 – Fator de correção dos produtos líquidos (DIETZ, 1967).

Produto	RTP*
C ₂ H ₄ O	0,68
(C ₂ H ₅) ₂ O	0,67
C ₂ H ₅ OH	0,64
H ₂ O	0,55

* - área do pico x RTP = % mássica do produto (após normalização)

3.4.3 – Reação de Reforma Oxidativa do Etanol

A reação de reforma oxidativa do etanol foi realizada para a verificação da influência da adição do oxigênio ao sistema de reforma do etanol, empregando a fase ativa que demonstrou o melhor desempenho para produção do hidrogênio a partir da reforma, nas condições avaliadas. Portanto, foram mantidas as mesmas condições reacionais empregadas durante a reforma do etanol, isto é, a reforma oxidativa foi realizada a 400 °C, razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}. O oxigênio, proveniente de um cilindro de ar sintético da White Martins, contendo 20% O₂/N₂, foi misturado à corrente líquida na entrada do pré-aquecedor, a uma vazão volumétrica de ar fixa em 310 mL/min, proporcionando uma razão molar O₂/C₂H₅OH igual a 0,8. Da mesma maneira que na reforma do etanol, o procedimento de ativação do catalisador foi empregado anteriormente ao teste catalítico.

3.4.4 – Equações para Avaliação dos Parâmetros Reacionais

Os parâmetros reacionais determinados para a avaliação do desempenho dos catalisadores frente às reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol foram a conversão do álcool, a seletividade para os produtos de reação, aqui considerados o H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₄O e (C₂H₅)₂O, além da desativação catalítica e a estabilidade do catalisador para a produção do hidrogênio. A desativação catalítica foi calculada mediante a comparação da conversão do etanol no início e ao final dos testes, isto é, em t = 8 h. A estabilidade do catalisador para a produção do hidrogênio é a média da estabilidade catalítica em cada hora da reação. As equações utilizadas na determinação desses parâmetros, conversão, seletividade, desativação e estabilidade catalítica, são mostradas abaixo pelas Equações 52 a 55, respectivamente.

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{F_{C_2H_5OH}^0 - F_{C_2H_5OH}}{F_{C_2H_5OH}^0} \times 100\% \quad (52)$$

$$S_p = \frac{F_p}{\sum F_i} \times 100\% \quad (53)$$

$i \neq C_2H_5OH$

$i \neq H_2O$

$$Des. = \frac{X_{C_2H_5OH}^{t=1h} - X_{C_2H_5OH}^{t=8h}}{X_{C_2H_5OH}^{t=1h}} \times 100\% \quad (54)$$

$$Est. = \frac{F_{H_2}}{F_{C_2H_5OH}^0} \quad (55)$$

sendo

$X_{C_2H_5OH}$ – conversão do etanol (%);

S_p – seletividade (%);

Des. – desativação catalítica (%);

Est. – estabilidade catalítica (mol/mol);

$F_{C_2H_5OH}^0$ = fluxo molar de alimentação do etanol (mol/s);

$F_{C_2H_5OH}$ = fluxo molar do etanol na saída do reator (mol/s);

F_p = fluxo molar do produto P na saída do reator (mol/s);

F_i = fluxo molar do produto i na saída do reator (mol/s);

F_{H_2} = fluxo molar do hidrogênio na saída do reator (mol/s).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização dos Catalisadores na Etapa de Seleção da Fase Ativa do Metal e das Condições Reacionais

4.1.1 – Espectroscopia de Absorção Atômica

Os resultados da composição química da fase metálica dos catalisadores sintetizados na etapa de seleção da melhor fase ativa para a reação de reforma do etanol com vapor d'água são mostrados na Tabela 11. Na tabela também são apresentados os valores nominais para cada metal. O resultado inferior ao teórico é atribuído a um excesso de umidade presente nos sais precursores.

Tabela 11 – Composição química (% em massa) dos catalisadores sintetizados na primeira etapa.

Catalisador	Quantidade real		Quantidade nominal	
	M ^a (%)	Cu (%)	M ^a (%)	Cu (%)
NC γ A	10,07	0,85	10	1
PTC γ A	1,25	0,82	2	1
PDC γ A	2,37	0,84	3	1
NC α A	7,82	0,96	10	1
PTC α A	1,67	0,95	2	1

^aM = Ni, Pt ou Pd

4.1.2 – Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N₂

A análise textural dos suportes α - e γ -Al₂O₃ encontra-se listada na Tabela 12. Na Tabela 13 estão listados os resultados para os catalisadores suportados em α - e γ -Al₂O₃.

Para os catalisadores suportados em γ -Al₂O₃, o processo de preparação resultou em materiais com área superficial inferior ao respectivo suporte, com efeito mais pronunciado para o catalisador Ni/Cu.

Tabela 12 – Análise textural para os suportes γ - e α -Al₂O₃.

Suporte	S _{BET} (m ² /g)	S _{sup. externa} (m ² /g)	S _{microp} (m ² /g)	D _P (nm)	V _P (cm ³ /g)	V _{microp} (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃	208	163	45	5,9	0,2926	0,02388
α -Al ₂ O ₃	35	17	18	4,2	0,0344	0,00843

Tabela 13 – Análise textural dos catalisadores sintetizados na primeira etapa.

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	S _{sup. externa} (m ² /g)	S _{microp} (m ² /g)	D _P (nm)	V _P (cm ³ /g)	V _{microp} (cm ³ /g)
NC γ A	158	145	13	6,8	0,2445	0,00587
PTC γ A	189	180	9	6,9	0,3092	0,00448
PDC γ A	172	131	41	5,9	0,2200	0,01874
NC α A	40	22	18	4,5	0,0360	0,00847
PTC α A	43	23	20	4,4	0,0380	0,00983

Por outro lado, ao se comparar os resultados do suporte α -Al₂O₃ aos respectivos catalisadores, pode-se ver que a síntese resultou em amostras com área superficial superior, o que, segundo MAROCHIO e FERNANDES-MACHADO (1999) pode ser atribuído à presença de cristalitos dos óxidos metálicos impregnados, contribuindo para o aumento da porosidade e conseqüentemente da área superficial. Um aumento acentuado no diâmetro médio de poros foi também observado para os catalisadores NC γ A e PTC γ A, sendo este fato atribuído à cobertura dos poros de menor diâmetro do suporte pelas partículas do metal, aumentando o valor médio do diâmetro, conforme observado por JACOBS *et al.* (2007).

4.1.3 – Redução à Temperatura Programada

Os perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores bimetálicos suportados em γ - e α -Al₂O₃, visando à seleção da melhor fase ativa na reação de reforma do etanol, estão apresentados nas Figuras 48 e 49. A quantificação dos dados de RTP, ou seja, a quantidade de H₂ consumida na redução e a porcentagem de redução dos óxidos, bem como o consumo teórico de hidrogênio para a redução dos óxidos são mostradas na Tabela 14.

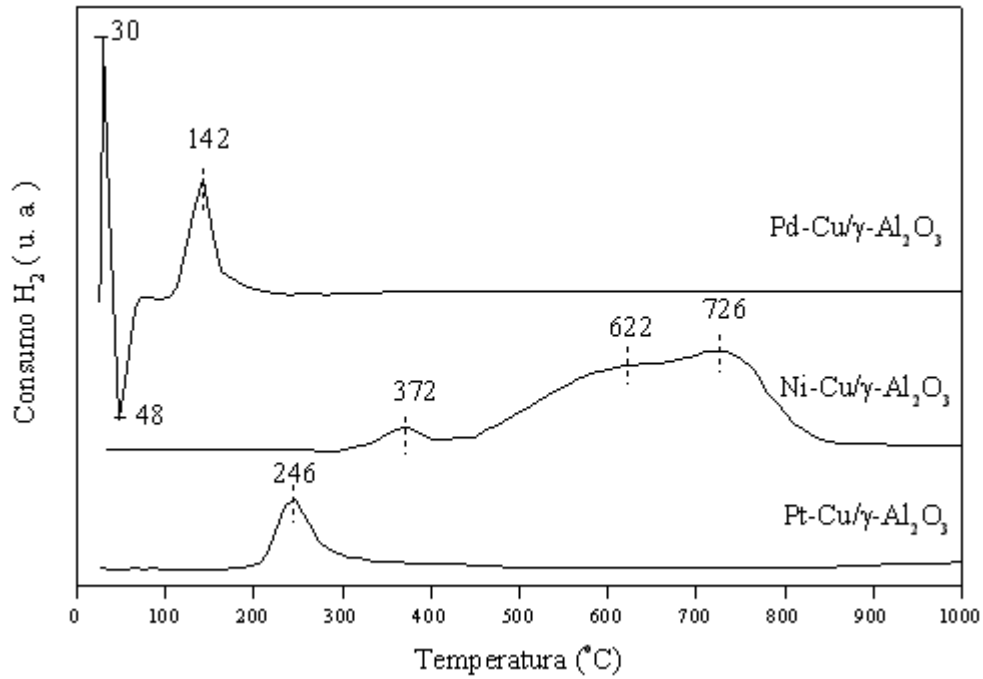


Figura 48 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores bimetálicos suportados em γ -Al₂O₃.

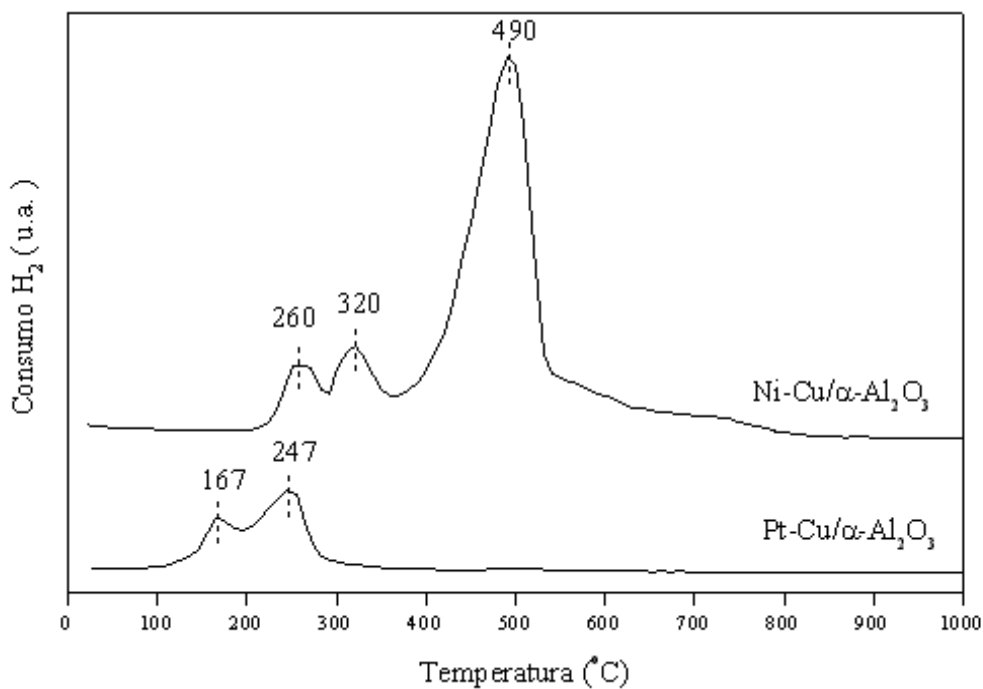


Figura 49 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores bimetálicos suportados em α -Al₂O₃.

Tabela 14 – Consumo teórico de hidrogênio para a redução dos óxidos metálicos, porcentagens de redução e consumo de hidrogênio durante a redução dos óxidos.

Catalisador	Consumo H ₂ teórico (μmol H ₂)		Consumo H ₂ (μmol H ₂)		Porcentagem de redução (%) ^a	
	CuO	MO ^b	CuO	MO	CuO	MO ^b
Ni-Cu/γ-Al ₂ O ₃	13,5	173,8	9,7	161,2	71,61	92,74
Pt-Cu/γ-Al ₂ O ₃	13,0	6,4	29,3	-	100	-
Pd-Cu/γ-Al ₂ O ₃	13,4	22,5	11,9	24,3	89,20	100
Ni-Cu/α-Al ₂ O ₃	15,4	135,5	12,6	142,3	81,96	92,84
Pt-Cu/α-Al ₂ O ₃	17,4	9,8	30,1	-	100	-

^a Valores calculados a partir da porcentagem real de H₂ consumido na redução, determinada pela equação estequiométrica de redução ($MO_x + xH_2 \rightarrow M^0 + xH_2O$).

^b M = Ni, Pt ou Pd

Os resultados da redução à temperatura programada mostram que o suporte influencia na redutibilidade do catalisador. Dois picos de consumo de H₂ foram observados durante a redução do catalisador Ni-Cu/γ-Al₂O₃ (Figura 48), um a 372 °C e outro a 726 °C, este último contendo um ombro a 622 °C. O primeiro pico é atribuído à redução do óxido de cobre ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$) sob a forma de cristalitos. A redução do óxido de cobre inferior a 100 % pode ser indício de uma forte interação entre o óxido e o suporte. Esse resultado está de acordo com o trabalho de DOW *et al.* (2000), que observaram a presença de dois picos de redução do CuO para catalisadores suportados em Al₂O₃, o primeiro, em torno de 200 °C, relacionado à redução do óxido de cobre altamente disperso, e o segundo, próximo a 280 °C, que foi atribuído à redução do CuO sob a forma de cristalitos. Segundo os autores, o CuO não interage fortemente com o suporte, e portanto, a sua redutibilidade está relacionada com a cristalinidade e o tamanho de partículas. Ainda segundo esses autores, espécies mais dispersas são amorfas e podem reduzir-se mais facilmente, enquanto as espécies de CuO sob a forma de cristalitos são mais cristalinas, necessitando de maior temperatura de redução.

O pico de redução na mais alta temperatura apresenta a sobreposição do segundo pico de redução do CuO juntamente com a redução do NiO. O fato de mostrar-se como um pico mais alargado, permite afirmar que existe uma maior dificuldade de redução do óxido,

devido a uma forte interação deste com o suporte, formando a fase NiAl_2O_4 , a partir da difusão dos íons Ni^{2+} nos poros do suporte, e segundo NORONHA *et al.* (2003), observada principalmente em catalisadores calcinados a temperaturas elevadas ($T > 500\text{ }^\circ\text{C}$) e identificada pela análise de DRX.

Além dessa fase, o ombro localizado a aproximadamente $622\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuído, conforme observado por MAIA *et al.* (2007), à redução do óxido com estrutura de aluminatos de níquel não-estequiométricos, altamente dispersos ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$), cuja interação com o suporte é menos intensa. Os aluminatos de níquel podem ter surgido, conforme descrito por RICHARDSON *et al.* (1994), durante o processo de impregnação, no qual a alumina foi colocada em contato com as soluções aquosas dos nitratos de cobre e níquel, ambos com caráter ácido, podendo ocorrer um ataque à superfície, com a criação de vacâncias na rede cristalina promovendo a entrada de íons Ni^{2+} nessa rede, com a formação do aluminato de níquel. Também conforme SHIBIAO *et al.* (2007), o pico de redução a $726\text{ }^\circ\text{C}$, com um ombro a $622\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser atribuído à redução dos íons Ni^{2+} incorporados nas vacâncias tetraédricas e octaédricas da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Quando se compara o perfil de redução do catalisador $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o do catalisador $\text{Ni-Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostrado na Figura 49, pode-se notar uma mudança nas espécies redutíveis, tanto de cobre quanto de níquel. Este catalisador apresentou três picos distintos de redução, a $260\text{ }^\circ\text{C}$, $320\text{ }^\circ\text{C}$ e $490\text{ }^\circ\text{C}$. O pico na temperatura mais baixa é atribuído à redução do CuO altamente disperso, da mesma forma que DOW *et al.* (2000). Essa menor interação do óxido com o suporte também é confirmada comparando-se a porcentagem de redução em ambos os catalisadores (Tabela 14). Na amostra suportada em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ essa interação está mais exposta, facilitando a redução. Já o pico a $320\text{ }^\circ\text{C}$ é característico de espécies de óxido de cobre sob a forma de cristalitos. A redução das espécies NiO ocorre na temperatura de $490\text{ }^\circ\text{C}$. Esse perfil caracteriza espécies NiO com uma fraca interação com o suporte, estando de acordo com os resultados obtidos por ALBERTON *et al.* (2007).

A diferença de redutibilidade entre os catalisadores $\text{NC}\alpha\text{A}$ e $\text{NC}\gamma\text{A}$ pode ser devida à diferença entre a área superficial dos suportes, resultando em uma maior quantidade de níquel com fraca interação com o suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que apresenta área superficial cerca de 84% menor que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A influência do suporte também pode ser verificada mediante a comparação dos perfis de redução dos catalisadores bimetálicos Pt-Cu . A impregnação dos metais no

suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultou em um único pico de redução, a 246 °C, relacionado à redução total do óxido de cobre. Ao contrário, para a amostra suportada em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode-se notar dois picos distintos de redução, a 167 °C e 247 °C, atribuídos à redução do CuO altamente disperso na superfície da alumina e sob a forma de cristalitos, respectivamente, conforme resultados semelhantes obtidos no trabalho de DOW *et al.* (2000). Pode-se afirmar, para ambos os catalisadores, que os picos são atribuídos somente à redução do óxido de cobre, pois resultados de DRX indicaram que a platina se apresenta na fase metálica, mesmo em amostras calcinadas. Assim, o consumo de hidrogênio durante a redução, superior ao valor teórico para a redução do CuO é atribuído ao *spillover* de H_2 para o suporte, isto é, a migração de átomos de hidrogênio do metal, ativo na adsorção dissociativa do hidrogênio, para o óxido.

Já para o catalisador Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nota-se o pico característico da redução a PdO, a 30 °C, e o pico associado à redução do CuO, a 142 °C. Além disso, comparando-se esse perfil aos demais catalisadores mostrados na Figura 48, nota-se que a presença do paládio catalisou a redução do óxido de cobre, indicando uma forte interação entre o cobre e o paládio, que facilitou a redução do cobre, resultado este também obtido por ALONSO *et al.* (2009) com o catalisador Pd-Cu/ Nb_2O_5 .

4.1.4 – Difração de Raios-X

A identificação das fases presentes, bem como a cristalinidade das amostras sintetizadas nesta primeira etapa, foram determinadas a partir da análise de difração de raios-X. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com padrões do JCPDS (JCPDS, 1995). Os planos de difração são indicados pelos correspondentes índices de Miller (hkl) associados com os óxidos metálicos.

Os perfis de DRX para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os catalisadores bimetálicos, preparados por impregnação sobre este suporte, são apresentados na Figura 50. Os respectivos índices de Miller para os compostos identificados são mostrados na Tabela 15.

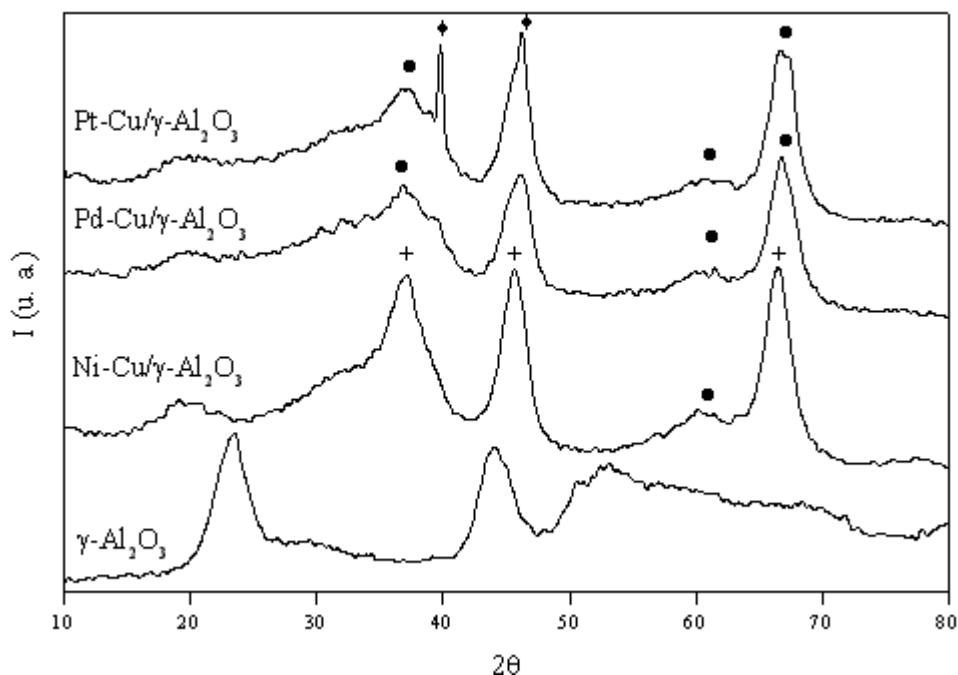


Figura 50 – DRX para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os catalisadores Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinados a 550 °C. (●) CuO, (+) NiAl₂O₄ e (◆) Pt.

Tabela 15 – Planos de difração para cada pico associado aos óxidos metálicos dos catalisadores Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			Pt-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		
2 θ	(hkl)	espécie	2 θ	(hkl)	espécie	2 θ	(hkl)	espécie
37,04	(311)	NiAl ₂ O ₄	37,08	(002)	CuO	36,76	(002)	CuO
45,7	(400)	NiAl ₂ O ₄	39,76	(111)	Pt	60,6	(202)	CuO
60,3	(202)	CuO	46,22	(200)	Pt	66,72	(220)	CuO
66,44	(440)	NiAl ₂ O ₄	60,32	(202)	CuO			
			66,92	(220)	CuO			

O perfil de DRX do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostra picos de difração em $2\theta = 23,6^\circ$, $44,2^\circ$ e $53,4^\circ$. Esse perfil indica a baixa cristalinidade do suporte, caracterizada pela presença de picos alargados e pouco definidos, em conformidade com o resultado obtido no trabalho de MAIA *et al.* (2007).

Para o catalisador Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, os picos localizados em $37,04^\circ$, $45,7^\circ$ e $66,4^\circ$ foram associados à fase cristalina NiAl₂O₄ (JCPDS#10-0339), também observados mediante redução à temperatura programada. Os picos de difração da fase NiAl₂O₄ também foram encontrados por LEE *et al.* (2004). Entretanto, neste trabalho, os autores não observaram picos referentes à fase CuO, para catalisadores Ni-Cu/ Al_2O_3 , pois segundo

eles, somente podem ser identificados, por DRX, picos de difração para o óxido de cobre em catalisadores com teores do metal superiores a 7,5%. Também de acordo com MARIÑO *et al.* (1998), a identificação de picos correspondentes ao CuO somente podem ser observados em catalisadores Ni/Cu com cargas de cobre superiores a 4%. Estes trabalhos vão à contramão do resultado obtido para o catalisador Ni/Cu, pois foi verificado pico de difração correspondente à fase cristalina CuO em $2\theta = 60,3^\circ$ (JCPDS#41-0254), possivelmente pelo fato desse óxido se apresentar sob forma de cristalitos, cujo diâmetro permitiu sua identificação por DRX, mesmo em pequena quantidade (1% Cu). O fato de não se verificar picos de difração referentes à fase NiO pode ser atribuído à elevada dispersão desta sobre o suporte, conforme observado pelo RTP e também à formação da espécie NiAl_2O_4 , essa identificada por DRX.

Para os catalisadores Pt-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a identificação de picos de difração referentes ao CuO (JCPDS#41-0254), em $2\theta = 37,08^\circ$, $60,32^\circ$ e $66,92^\circ$ e $2\theta = 36,76^\circ$, $60,6^\circ$ e $66,72^\circ$, respectivamente, indica que nestes catalisadores, as partículas de óxido de cobre se apresentam como partículas de maior diâmetro, comparados ao catalisador Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para o catalisador Pt-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, picos em $2\theta = 39,76^\circ$ e $46,22^\circ$, referentes à Pt metálica (JCPDS#04-0802) foram encontrados, assim como observado por PINO *et al.* (2006) para o catalisador Pt/CeO₂. A não detecção de picos de difração referentes a espécies com paládio, no catalisador Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode ser atribuída ao pequeno diâmetro das partículas do óxido ou também por uma alta dispersão deste na superfície do catalisador, em virtude da elevada área superficial e microporosa do suporte e à pequena quantidade do óxido depositado na superfície do catalisador devido à impregnação do Pd nos mesoporos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O pico não identificado no DRX do catalisador Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser da própria $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuja superfície permaneceu mais cristalina em função da menor cobertura metálica e maior interação Pd-Cu em detrimento às interações metal-suporte.

Na Figura 51 se encontram os perfis de DRX para o suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os catalisadores bimetálicos. Os respectivos índices de *Miller* para os óxidos metálicos são mostrados na Tabela 16.

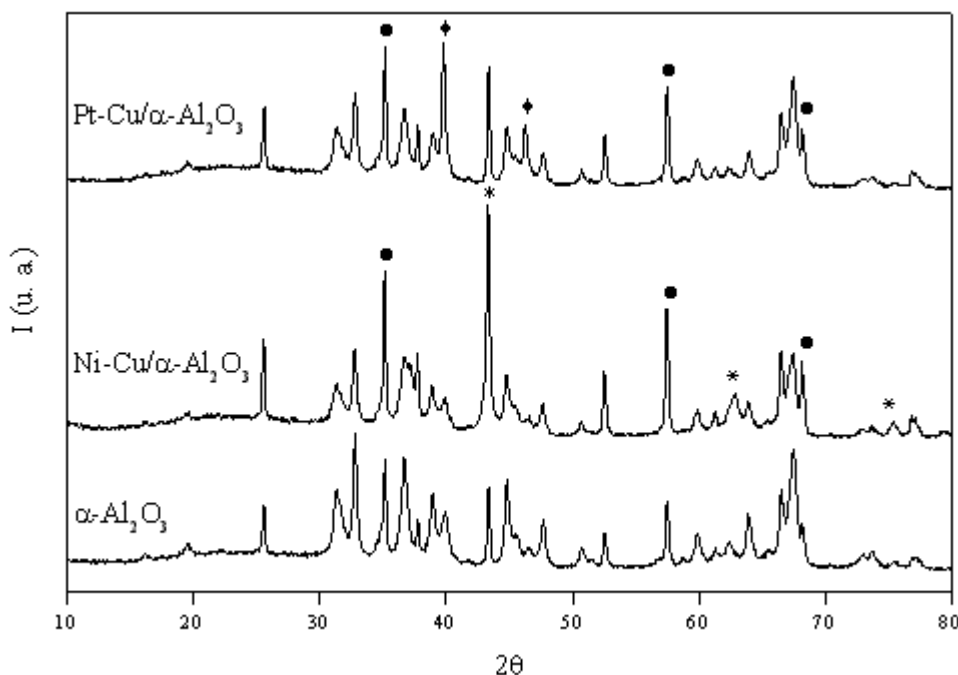


Figura 51 – DRX para o suporte α -Al₂O₃ e os catalisadores Ni-Cu/ α -Al₂O₃ e Pt-Cu/ α -Al₂O₃, calcinados a 550 °C. (●) CuO, (*) NiO e (♦) Pt.

Tabela 16 – Planos de difração para cada pico associado aos óxidos metálicos dos catalisadores Ni-Cu/ α -Al₂O₃ e Pt-Cu/ α -Al₂O₃.

Ni-Cu/ α -Al ₂ O ₃			Pt-Cu/ α -Al ₂ O ₃		
2θ	(hkl)	espécie	2θ	(hkl)	espécie
35,12	(002)	CuO	35,16	(002)	CuO
43,30	(012)	NiO	39,76	(111)	Pt
57,48	(202)	CuO	46,26	(200)	Pt
62,86	(110)	NiO	57,50	(202)	CuO
68,18	(220)	CuO	68,18	(220)	CuO
75,42	(113)	NiO			

Ao contrário do suporte γ -Al₂O₃, a α -Al₂O₃ mostrou uma elevada cristalinidade, marcada por picos agudos e bem definidos. A impregnação dos metais provocou uma redução dos picos referentes à fase α -Al₂O₃ do suporte. No catalisador Ni-Cu/ α -Al₂O₃, foram identificados picos referentes às espécies CuO (JCPDS#41-0254) e NiO (JCPDS#44-1159), em $2\theta = 35,12^\circ$, $57,48^\circ$ e $68,18^\circ$ e $2\theta = 43,3^\circ$, $62,86^\circ$ e $75,42^\circ$, respectivamente. Ao contrário do catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, não foram identificados, nesta amostra, picos de difração referentes ao NiAl₂O₄, que mostrou apenas a existência da

espécie NiO com forte interação com o suporte, mas sem formar o aluminato. Essa menor interação do níquel na α -Al₂O₃ está de acordo com os resultados de RTP.

Para o catalisador Pt-Cu/ α -Al₂O₃, além dos picos da fase CuO ($2\theta = 35,16^\circ$, $57,5^\circ$ e $68,18^\circ$), também foram obtidos os picos referentes à Pt metálica ($2\theta = 39,76^\circ$ e $46,26^\circ$), assim como na amostra suportada em γ -Al₂O₃.

A redução da platina em ambos os catalisadores, durante a etapa de calcinação, deve ter ocorrido em função da grande dispersão, que facilitou a decomposição do seu óxido.

4.1.5 – Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

Os perfis de dessorção de NH₃ à temperatura programada para o suporte γ -Al₂O₃ e catalisadores bimetálicos (Ni-Cu, Pt-Cu e Pd-Cu)/ γ -Al₂O₃ são mostrados na Figura 52. As concentrações de sítios ácidos totais, determinada pela razão entre a quantidade de amônia dessorvida e a massa de catalisador utilizada na análise, estão na Tabela 17.

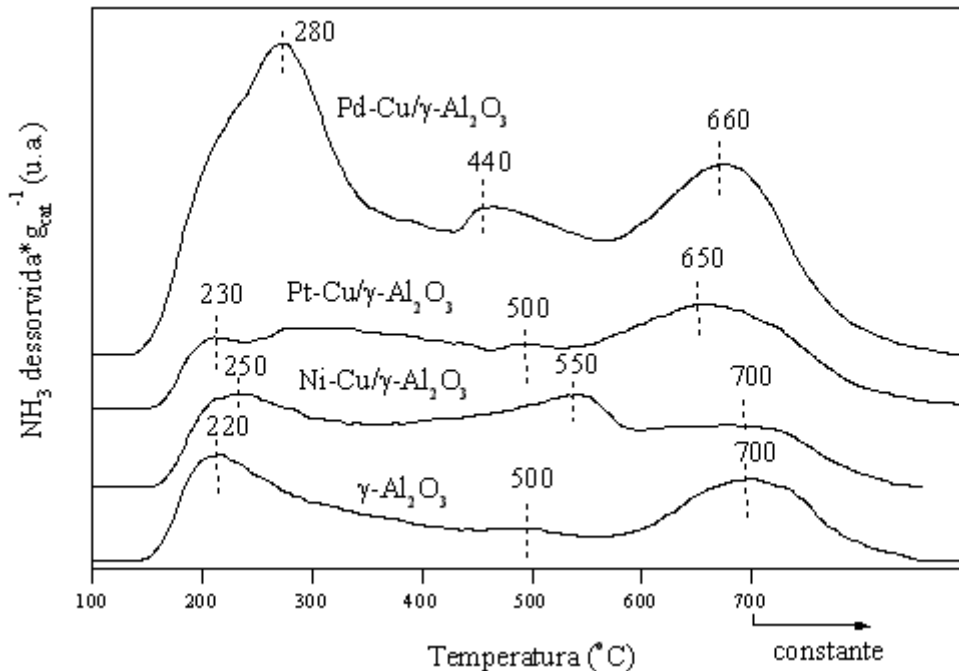


Figura 52 – Dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida sobre o suporte γ -Al₂O₃ e catalisadores Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, Pt-Cu/ γ -Al₂O₃ e Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ após redução.

Tabela 17 – Acidez total para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e catalisadores Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após redução.

Catalisador	mmol NH_3 desorvida $\cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,65
NC γ A	0,82
PTC γ A	0,89
PDC γ A	1,64

Pela análise da Figura 52 podem-se observar perfis de dessorção similares no que tange à localização dos picos, porém com diferenças significativas quanto à intensidade desses em cada amostra. O perfil de dessorção do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta três picos, a 220 °C, 500 °C e 700 °C, associados a sítios ácidos de intensidades variáveis entre fraca e forte. A concentração dos sítios ácidos moderados ($T = 500$ °C) pode ser considerada mínima em comparação à concentração dos sítios ácidos fracos ou fortes, sendo que os sítios com acidez fraca encontram-se em maior concentração.

Com a impregnação dos metais, a intensidade relativa dos picos sofreu alterações. A adição dos metais Ni-Cu ao suporte provocou uma redução na concentração dos sítios ácidos fortes, com elevação da quantidade de sítios com acidez moderada. Comportamento oposto pode ser verificado para o catalisador Pt-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no qual a adição dos metais provocou a redução da concentração dos sítios de um modo geral.

A comparação dos valores da acidez total para os catalisadores e suporte reduzidos, apresentados na Tabela 17, indica que há um aumento na concentração total de sítios ácidos devido à impregnação dos metais. A interação entre o paládio e o cobre, no catalisador Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi responsável pelo aumento acentuado na concentração total dos sítios ácidos, enquanto a menor acidez, dentre os catalisadores, do Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser atribuída à forte interação Ni-suporte.

Os valores para a concentração de sítios ácidos para o suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os catalisadores Ni-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pt-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão apresentados na Tabela 18. O suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não apresentou sítios ácidos. Além disso, a impregnação dos metais praticamente não alterou o caráter não ácido do catalisador.

Tabela 18 – Acidez total para o suporte α -Al₂O₃ e catalisadores Ni-Cu/ α -Al₂O₃ e Pt-Cu/ α -Al₂O₃ após redução.

Catalisador	mmol NH ₃ desorvida·g _{cat} ⁻¹
α -Al ₂ O ₃	0,00
NC α A	0,07
PTC α A	0,02

4.1.6 – Reação de Decomposição do Isopropanol

A Tabela 19 apresenta os resultados de acidez e basicidade específicas determinadas pela reação de decomposição do isopropanol, para o suporte γ -Al₂O₃ e os catalisadores Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, Pt-Cu/ γ -Al₂O₃ e Pd-Cu/ γ -Al₂O₃. As concentrações de sítios ácidos e básicos foram determinadas a partir das quantidades de água e acetona, respectivamente, produzidas durante a reação.

Tabela 19 – Quantidade de sítios ácidos e básicos específicos para a γ -Al₂O₃ e os catalisadores Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, Pt-Cu/ γ -Al₂O₃ e Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.

Catalisador	Acidez (mmolH ₂ O/h·m ²)	Basicidade (mmolC ₃ H ₆ O/h·m ²)
γ -Al ₂ O ₃	3,3	0,0029
NC γ A	4,3	0,0150
PTC γ A	3,2	0,4000
PDC γ A	3,7	0,0002

Analisando os resultados mostrados na tabela acima, verificou-se que a γ -Al₂O₃ é um suporte ácido, caracterizado pela elevada concentração de sítios ácidos específicos para a reação de decomposição do isopropanol (3,3 mmolH₂O/h·m²). Com exceção do catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, cuja acidez obtida foi igual a 4,3 mmolH₂O/h·m², a impregnação dos metais não provocou alterações significativas na concentração desses sítios. Essa elevação na concentração de sítios ácidos pode ser atribuída ao aumento do número de sítios ácidos, oriundos dos precursores metálicos. Já o catalisador Pt-Cu/ γ -Al₂O₃ apresentou uma elevação da concentração específica dos sítios básicos (0,4 mmolC₃H₆O/h·m²).

A comparação dos resultados da Tabela 19 com a Tabela 17 mostra que, embora a impregnação dos metais provoque um aumento acentuado na concentração total dos sítios ácidos, estes não se encontram disponíveis para a reação de decomposição do isopropanol. Este resultado pode ser atribuído ao tamanho das moléculas, uma vez que a molécula do isopropanol é maior que a molécula de amônia, sítios mais internos não estão acessíveis ao álcool.

Na Tabela 20 encontram-se os valores de acidez e basicidade específicas para o suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e catalisadores Ni-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pt-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os resultados mostram que a impregnação dos metais ocasionou uma elevação na concentração dos sítios básicos, ao mesmo tempo em que provocou uma queda acentuada na quantidade de sítios ácidos.

Tabela 20 – Quantidade de sítios ácidos e básicos específicos para o suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os catalisadores Ni-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pt-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalisador	Acidez (mmolH ₂ O/m ²)	Basicidade (mmolC ₃ H ₆ O/m ²)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,8	0,038
NC α A	2,0	2,280
PTC α A	0,7	9,560

Neste caso ocorre o inverso do que ocorre nos catalisadores com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou acidez zero em quimissorção com NH₃, mas tem máxima acidez em termos de desidratação de isopropanol.

O valor mais alto da acidez para o suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aparece em função da sua menor área superficial, cerca de 84% menor. Em termos de acidez total, quantificada em H₂O produzida, a acidez da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é três vezes maior que da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entretanto, a presença de acidez neste suporte não era esperada, pois não deveriam haver hidroxilas superficiais em decorrência da alta temperatura de calcinação. Isso mostra que a calcinação não foi suficiente para produzir uma alumina sem acidez.

4.1.7 – Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de absorção no UV-vis (Ultra-Violeta-visível), dos catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são apresentados na Figura 53. Na Figura 54 encontram-se os espectros de DRS dos catalisadores suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

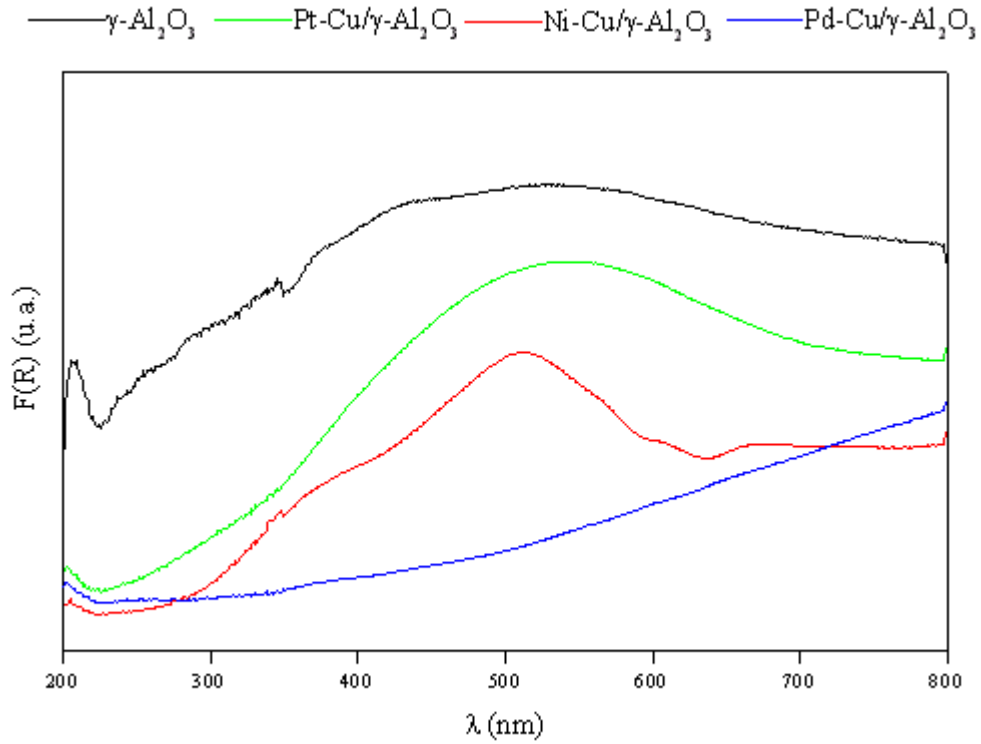


Figura 53 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte γ - Al_2O_3 e os catalisadores Pt-Cu/ γ - Al_2O_3 , Ni-Cu/ γ - Al_2O_3 e Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 .

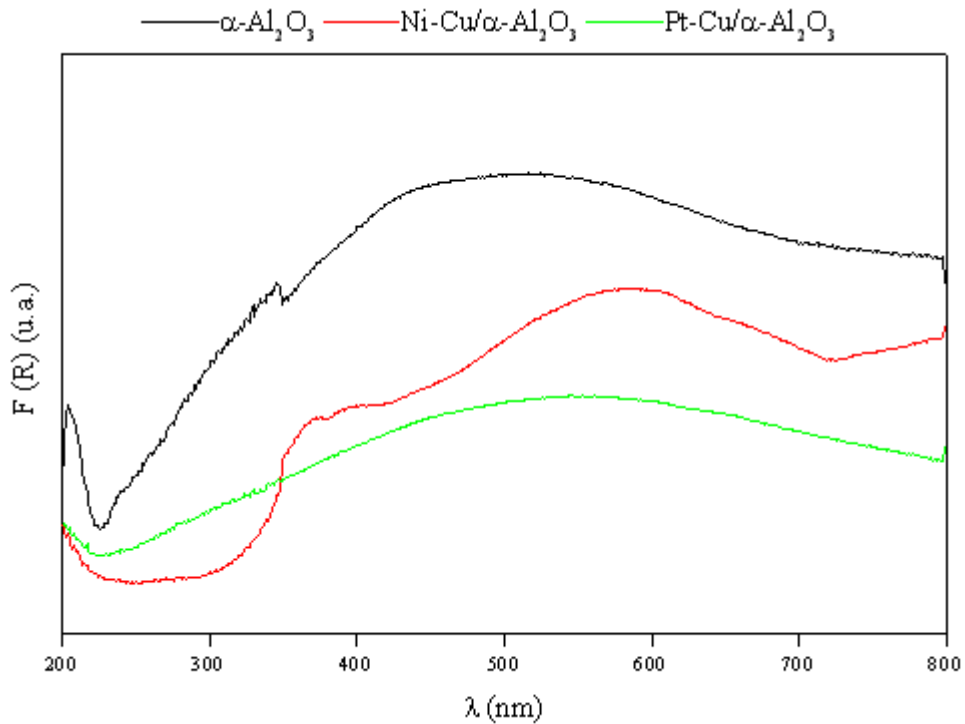


Figura 54 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte α - Al_2O_3 e os catalisadores Ni-Cu/ α - Al_2O_3 e Pt-Cu/ α - Al_2O_3 .

Os espectros de absorção no UV-vis para os suportes γ - e α - Al_2O_3 apresentam uma banda estreita em torno de 205 nm e uma mais larga na faixa de 350 nm a 700 nm. A banda situada no menor comprimento de onda, em ambos os suportes, é atribuída à transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Al}$, enquanto a banda na faixa de comprimento de onda mais elevado é atribuída às transições d-d dos íons Al^{3+} .

Para o catalisador $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a existência de uma banda estreita a aproximadamente 210 nm e uma banda mais larga e menos intensa por volta de 700 nm indicam a presença de uma fase de CuO fortemente interagido com o suporte, assim como observado por TURCO *et al.* (2004), em catalisadores $\text{Cu/ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, obtidos por precipitação homogênea. Segundo eles, a banda a 700 nm é atribuída à transição d-d ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ dos íons Cu^{2+} octaédricos, nos sítios superficiais da alumina. Já a banda de absorção, localizada na faixa de comprimento de onda entre 350 nm e 650 nm, com máximo por volta de 520 nm e ombro a aproximadamente 400 nm, é atribuído às transições d-d dos íons Ni^{2+} octaédricos e tetraédricos, respectivamente, situados nas vacâncias octaédricas e tetraédricas da alumina, de acordo com SHIBIAO *et al.* (2007). Este resultado está de acordo com o perfil de RTP obtido para o catalisador.

Já para o catalisador $\text{Ni-Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, não se observam bandas de absorção referentes ao CuO , que podem estar sendo encobertas pelas bandas do níquel. Ao se comparar os espectros de DRS dos catalisadores Ni/Cu , pode-se notar um aumento da banda situada próximo a 400 nm, característica de íons Ni^{2+} octaédricos. O ombro agudo nas proximidades de 600 nm é atribuído ao NiO sob a forma de cristalitos, resultado este também verificado no trabalho de SHIBIAO *et al.* (2007). Essa diferença relativa às fases do níquel com a variação do suporte também foi constatada pelas análises de RTP e DRX.

Para o catalisador $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, não se observaram bandas de absorção na faixa de comprimento de onda analisada. Para os catalisadores bimetálicos Pt/Cu , a banda delgada na faixa de 400 nm a 700 nm é atribuída ao CuO fortemente interagido com o suporte alumina.

4.1.8 – Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial

Os suportes α - e γ - Al_2O_3 foram submetidos às análises de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), para a verificação de possíveis mudanças devido ao aquecimento, com relação à perda de massa da amostra ou possíveis reações

com alterações estruturais, que possam ocorrer nas etapas de síntese ou ativação do catalisador para a reação de reforma do etanol. Os resultados são mostrados nas Figuras 55 e 56.

A Figura 55 mostra, para ambos os suportes, duas regiões de perda de massa. Para o suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, é observada uma perda de massa de 13% entre 25 °C e 100 °C, atribuída à liberação de água residual do processo de síntese desse suporte. A segunda região de perda de massa, entre 180 °C e 260 °C, é devido à fração de H_2O fortemente adsorvida na superfície do suporte e nos poros, com perda de massa de aproximadamente 3%.

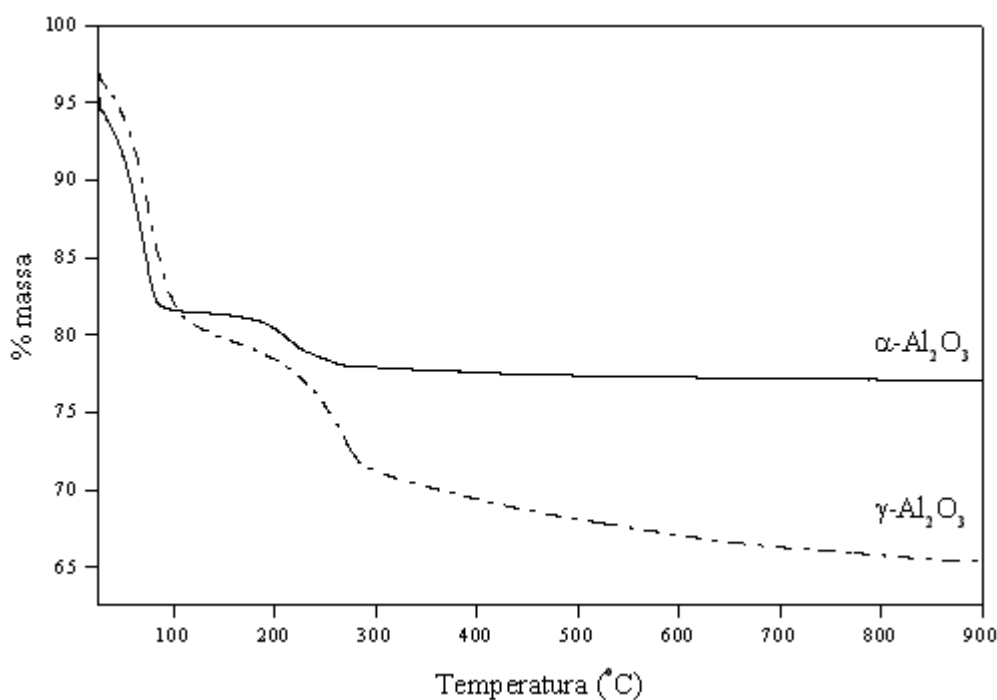


Figura 55 – Curvas termogravimétricas para os suportes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem qualquer tratamento térmico.

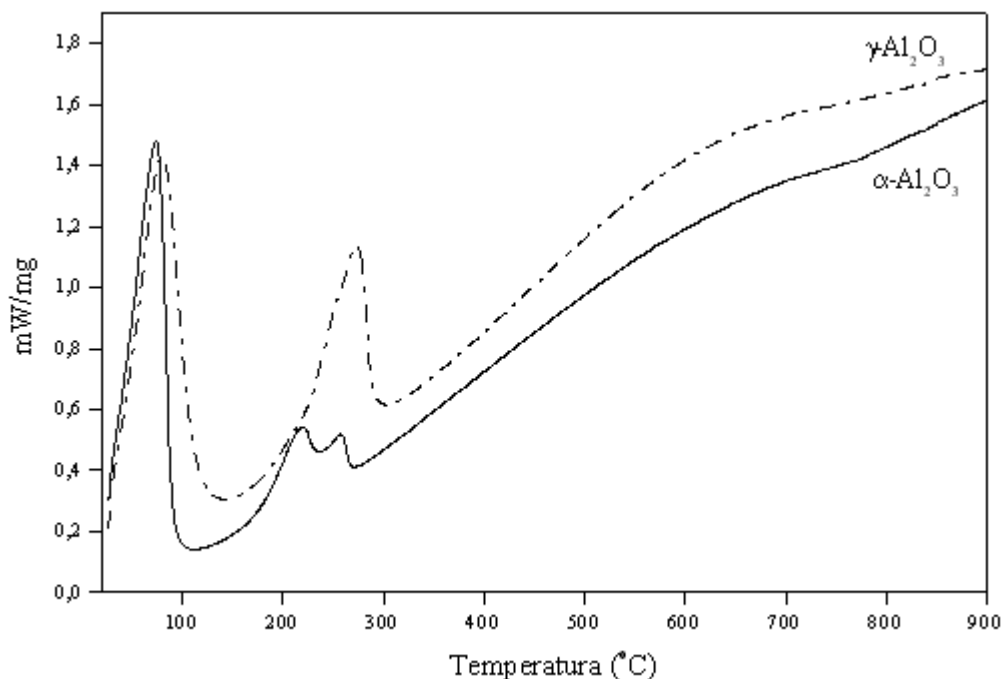


Figura 56 – Análise de DSC para os suportes α - e γ -Al₂O₃ sem qualquer tratamento térmico.

Para o suporte γ -Al₂O₃, observa-se comportamento similar, porém com perdas de massa mais acentuada. A primeira localizada entre 25 °C e 120 °C, com uma perda de massa de 17%, e a segunda entre 120 °C e 300 °C, de aproximadamente 10%. Uma vez que ambos os suportes são preparados a partir da síntese da boemita gel, pode-se afirmar que essas regiões de perda de massa também são devidas à desidratação do suporte com o aquecimento. Além disso, como a fase γ -Al₂O₃ é obtida mediante calcinação em temperatura inferior (450 °C) à temperatura de calcinação necessária para a obtenção da fase α -Al₂O₃ (1100 °C), a perda de massa desta última se mostrou inferior àquela, pois se trata de um suporte mais estável que o primeiro. A pequena diferença de perda de massa entre as duas aluminas está de acordo com a acidez específica presente na α -Al₂O₃.

As curvas de DSC, mostradas na Figura 56, confirmam a desidratação do suporte, nas fases γ e α , pela perda da água residual do processo de síntese da boemita.

Os resultados de TG/DSC para a γ -Al₂O₃ mostraram que esta continua perdendo massa com o aquecimento em temperaturas superiores a 300 °C, devido à perda das hidroxilas superficiais, sendo convertida em α -Al₂O₃. Já para a fase α , a ocorrência da perda de massa e a existência de acidez superficial apontam a existência de grupos OH⁻, indicando que as condições de calcinação aplicadas não foram suficientes para a conversão completa da boemita em α -Al₂O₃.

4.2 – Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água para a Seleção da Fase Ativa do Metal e das Condições Reacionais

4.2.1 – Conversão do Etanol, Seletividade e Desativação para os Catalisadores Suportados em γ -Al₂O₃

Para a síntese da fase ativa e das condições reacionais para a reação de reforma de etanol foram sintetizados os catalisadores bimetálicos Ni/Cu, Pt/Cu e Pd/Cu, com composições mássicas já especificadas no capítulo anterior, suportados em γ -Al₂O₃. Na reação de reforma foi avaliada a influência da razão molar H₂O/C₂H₅OH de alimentação e a velocidade espacial dos reagentes, na conversão do etanol e distribuição dos produtos de reação.

A temperatura de reação foi fixada em 400 °C, para fins de comparação dos produtos obtidos nas reações de reforma e reforma oxidativa do etanol, com resultados obtidos anteriormente por FURTADO (2004). Além disso, ALONSO (2008) testou a reação de reforma do etanol em diferentes temperaturas e concluiu que temperaturas moderadas, 400 °C ou 450 °C, foram eficientes para maximizar a produção de hidrogênio a partir da reforma.

A reação de reforma para cada condição selecionada foi feita sem a reativação catalítica. Para cada condição reacional, os testes foram conduzidos por um período de 2 h, com avaliação dos produtos a cada hora. Assim, os resultados apresentados são a média dessas 2 h. Além disso, para análise de uma possível desativação catalítica, os testes nas condições iniciais, H₂O/C₂H₅OH = 10 e velocidade espacial iguais a 70 dm³/h.g_{cat} e 60 dm³/h.g_{cat}, foram realizados novamente para todos os catalisadores.

Na Figura 57 são mostrados os resultados da conversão do etanol para esses catalisadores avaliados. O efeito da variação da razão molar H₂O/C₂H₅OH e da velocidade espacial podem ser observados.

Os resultados mostram que a conversão do etanol, independente do catalisador e da velocidade espacial, foi superior para uma razão H₂O/C₂H₅OH igual a 10. Esse resultado vem de encontro a trabalhos anteriores (RIZZO-DOMINGUES, 2007, FISHTIK *et al.*, 2000, GARCIA e LABORDE, 1991), segundo os quais um excesso de água na alimentação favorece a conversão do etanol, evitando a desativação catalítica devido à deposição de coque na superfície do catalisador.

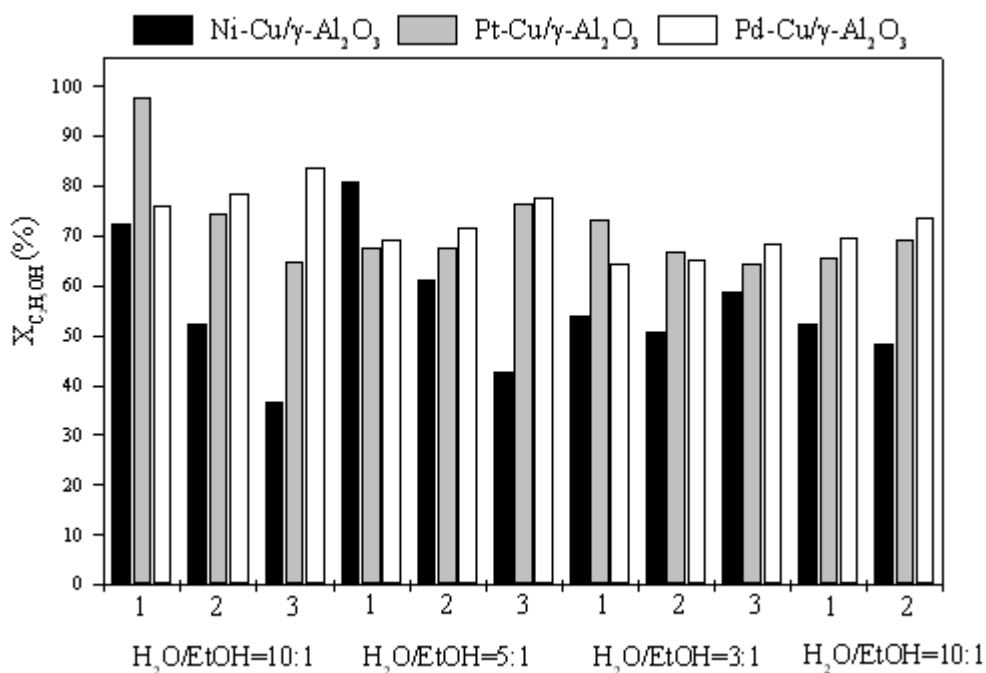


Figura 57 – Conversão do etanol na reação de reforma do etanol com vapor d’água para os diferentes valores de velocidade espacial (1 = 70 dm³/h.g_{cat}; 2 = 60 dm³/h.g_{cat} e 3 = 50 dm³/h.g_{cat}) testados em cada razão H₂O/C₂H₅OH analisada, para os catalisadores bimetálicos suportados em γ-Al₂O₃.

Para o catalisador Pd-Cu/γ-Al₂O₃, os valores de conversão do etanol sofreram um aumento com a redução da velocidade espacial dos reagentes alimentados, qualquer que seja a quantidade de água alimentada, indicando que um maior tempo de contato entre os reagentes e o catalisador tem efeito positivo na conversão do etanol. Para as outras amostras, o aumento da velocidade espacial tem efeito positivo na conversão do etanol, que sofreu redução com o aumento do tempo de contato entre reagentes e catalisador.

A desativação catalítica, apresentada na Tabela 21, foi determinada a partir dos resultados da conversão do etanol para a reação realizada sob as condições de razão H₂O/C₂H₅OH e velocidade espacial iguais a 10 e 70 dm³/h.g_{cat}, respectivamente.

Tabela 21 – Desativação catalítica determinada a partir da reação realizada com razão H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}.

Catalisador	Desativação Catalítica (%)
Ni-Cu/γ-Al ₂ O ₃	7,4
Pt-Cu/γ-Al ₂ O ₃	7,0
Pd-Cu/γ-Al ₂ O ₃	6,4

Os resultados mostrados na tabela acima indicam que a desativação ocorrida nos catalisadores não foi superior a 7,5%, valor este que pode ser considerado irrelevante, e permite afirmar que os resultados de conversão obtidos para as condições reacionais avaliadas não sofreram influência de uma possível desativação catalítica.

Com relação aos produtos obtidos durante a reação entre etanol e água, nas diversas condições de alimentação dos reagentes, as seletividades foram calculadas considerando como produtos o hidrogênio, dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono, eteno, etano e éter dietílico.

A distribuição dos produtos, em termos de seletividade, para os catalisadores Ni-Cu, Pt-Cu e Pd-Cu, suportados em γ -Al₂O₃, são mostrados nas Figuras 58 a 60, respectivamente. Para todas as amostras, se nota a produção de uma grande quantidade de eteno, que pode ser atribuída às características ácidas do suporte (BREEN *et al.*, 2002, LLORCA *et al.*, 2002). Além disso, também é possível observar, para todos os catalisadores, que a produção do eteno é favorecida para menores quantidades de água alimentada, conforme verificada por LIMA *et al.* (2008).

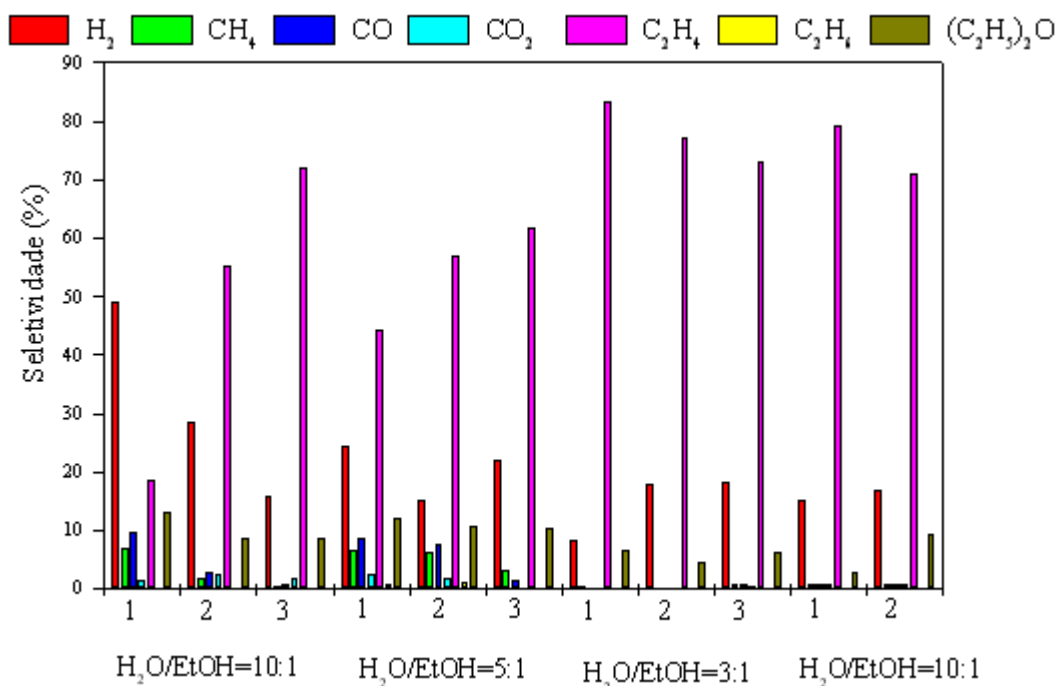


Figura 58 – Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água para os diferentes valores de velocidade espacial (1 = 70 dm³/h.g_{cat}; 2 = 60 dm³/h.g_{cat} e 3 = 50 dm³/h.g_{cat}) testados em cada razão H₂O/C₂H₅OH analisada, para o catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃.

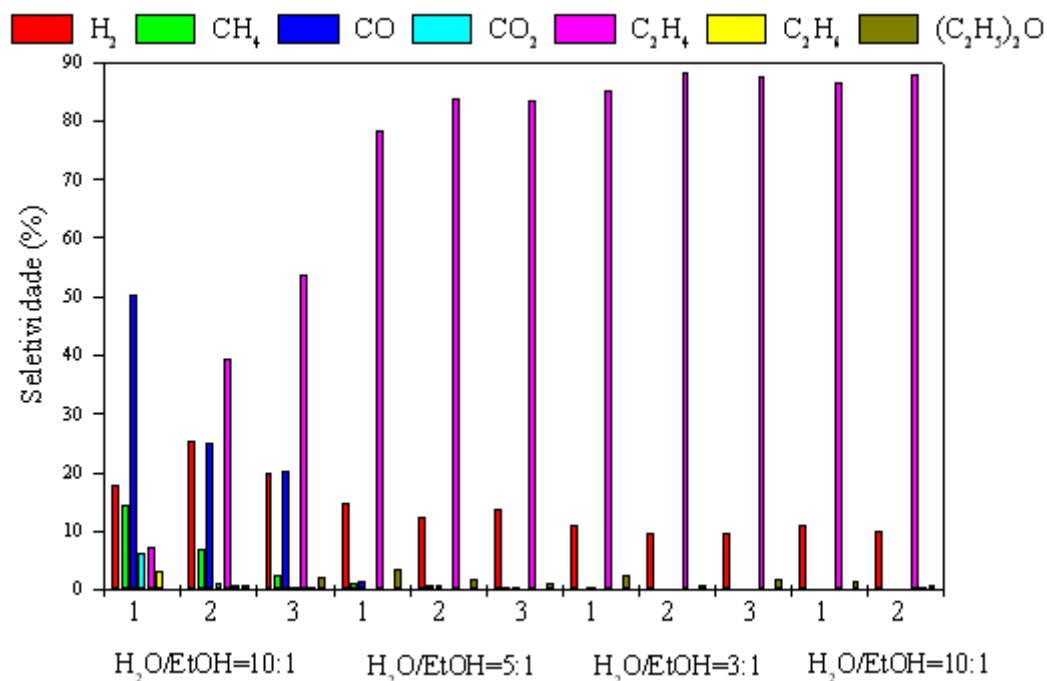


Figura 59 – Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água para os diferentes valores de velocidade espacial (1 = 70 dm³/h.g_{cat}; 2 = 60 dm³/h.g_{cat} e 3 = 50 dm³/h.g_{cat}) testados em cada razão H₂O/C₂H₅OH analisada, para o catalisador Pt-Cu/ γ -Al₂O₃.

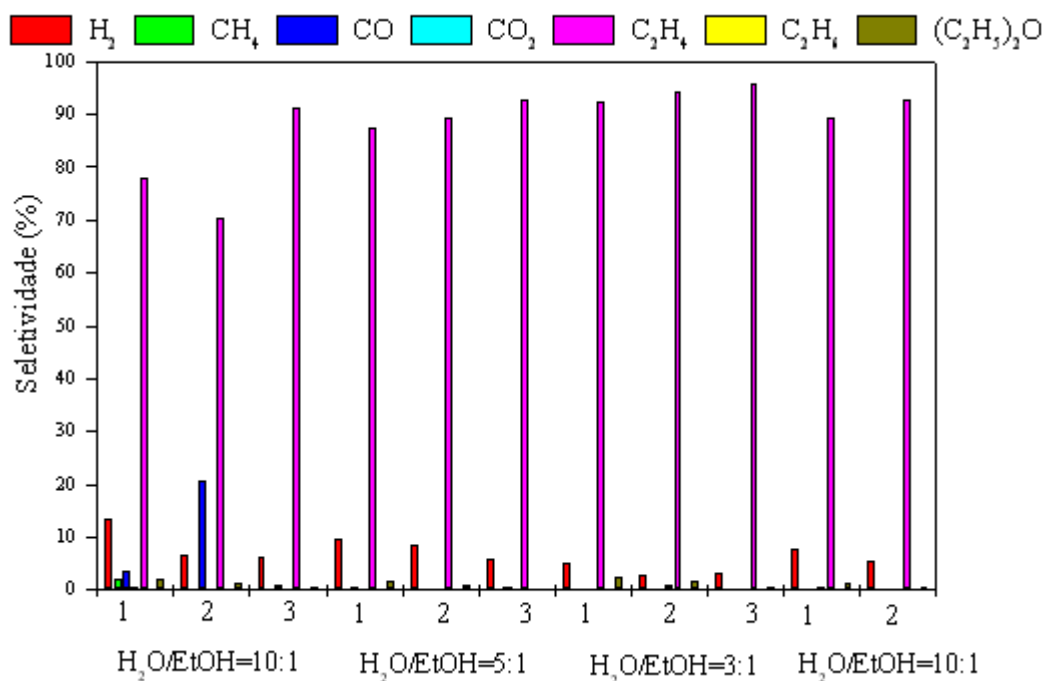


Figura 60 – Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água para os diferentes valores de velocidade espacial (1 = 70 dm³/h.g_{cat}; 2 = 60 dm³/h.g_{cat} e 3 = 50 dm³/h.g_{cat}) testados em cada razão H₂O/C₂H₅OH analisada, para o catalisador Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.

Para o catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, os resultados mostram que os produtos principais, além do hidrogênio, são o eteno e o éter dietílico, produtos da desidratação do etanol sobre os sítios ácidos (Equações 13 e 19), acessíveis ao reagente etanol, conforme observado pela reação de desidratação do isopropanol (Tabela 19).



O aumento do tempo de contato entre os reagentes e o catalisador, isto é, a redução da velocidade espacial, independente da quantidade de água alimentada, favorece a produção do eteno, embora não influencie na produção do éter.

O hidrogênio, metano e monóxido de carbono são provenientes da reação de decomposição do etanol (Equação 8). Quando um excesso de água é alimentado, isto é, H₂O/C₂H₅OH igual a 10 ou 5, nota-se um ligeiro favorecimento da reação de reforma do etanol, mediante a verificação da produção de CO₂. As seletividades para esses produtos são reduzidas com a diminuição da velocidade espacial dos reagentes e da razão H₂O/C₂H₅OH alimentada.



Para o catalisador Pt-Cu/ γ -Al₂O₃, nota-se uma diferença na distribuição dos produtos, com relação ao catalisador contendo níquel. Para as condições reacionais de alimentação dos reagentes H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}, a ocorrência da reação de reforma do etanol pode ser claramente verificada a partir da maior produção do dióxido de carbono dentre todos os catalisadores avaliados. Entretanto, a produção do hidrogênio foi muito inferior ao catalisador de níquel, na mesma condição analisada.

Outras reações ocorridas sobre o catalisador Pt-Cu/ γ -Al₂O₃ foram a desidratação do etanol a eteno, a hidrogenação deste a etano (Equação 56) e a decomposição do etanol a CH₄ e CO.



Quando a razão H_2O/C_2H_5OH de alimentação diminui de 10 para 5, nota-se a produção do éter dietílico e uma redução acentuada nos produtos de decomposição e reforma. Além disso, independente da condição reacional utilizada, a produção do H_2 foi inferior ao catalisador $Ni-Cu/\gamma-Al_2O_3$.

Outra observação interessante com relação ao catalisador de platina, é que excetuando a reação realizada com H_2O/C_2H_5OH igual a 10, a concentração de eteno no produto se manteve praticamente constante e superior ao obtido sobre o catalisador de níquel, mesmo aquele apresentando uma concentração de sítios ácidos específicos inferiores, conforme mostrado na Tabela 19. Isto pode ser atribuído a uma possível elevação da acidez mediante as condições reacionais às quais o catalisador foi submetido.

Já para o catalisador $Pd-Cu/\gamma-Al_2O_3$ além da reduzida produção de H_2 , independente da condição reacional avaliada, se nota que a reação principal é a desidratação do etanol a eteno, devido à elevada acidez do catalisador, conforme Tabela 17.

Pelos resultados encontrados para a distribuição dos produtos nas condições reacionais avaliadas, pode-se concluir que uma alimentação com razão molar H_2O/C_2H_5OH igual a 10 e velocidade espacial de $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ é, dentre elas, a condição mais favorável para a produção do hidrogênio e a redução da quantidade de eteno. No entanto, apesar das condições reacionais especificadas acima ocasionarem uma redução na quantidade de eteno, este ainda aparece como o produto principal, devido à elevada acidez do suporte, principalmente para o catalisador $Pd-Cu/\gamma-Al_2O_3$.

Este catalisador, dentre os analisados, apresentou resultados satisfatórios para a conversão do etanol (Figura 57) na maioria das condições avaliadas. Contudo, a distribuição dos produtos mostra que a reação de desidratação do etanol é a principal e a quantidade de hidrogênio no produto é mínima.

Apesar da ocorrência acentuada da reação de desidratação do etanol, os catalisadores $Ni-Cu/\gamma-Al_2O_3$ e $Pt-Cu/\gamma-Al_2O_3$ se mostraram favoráveis à produção do hidrogênio nas condições reacionais especificadas. Assim, buscando uma melhor análise para a seleção da fase ativa, catalisadores bimetálicos suportados em $\alpha-Al_2O_3$, um suporte teoricamente sem acidez, como apresentado na Tabela 18, foram sintetizados e avaliados na reação entre etanol e água. Neste caso, as condições reacionais foram as mesmas obtidas para a suporte $\gamma-Al_2O_3$, que maximizaram a produção do H_2 .

4.2.2 – Conversão do Etanol, Seletividade, Estabilidade e Desativação para os Catalisadores Suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os resultados para a conversão do etanol e as seletividades, considerando como produtos de reação o hidrogênio, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, eteno, etano, acetaldeído e éter dietílico, são mostrados nas Figuras 61 a 63.

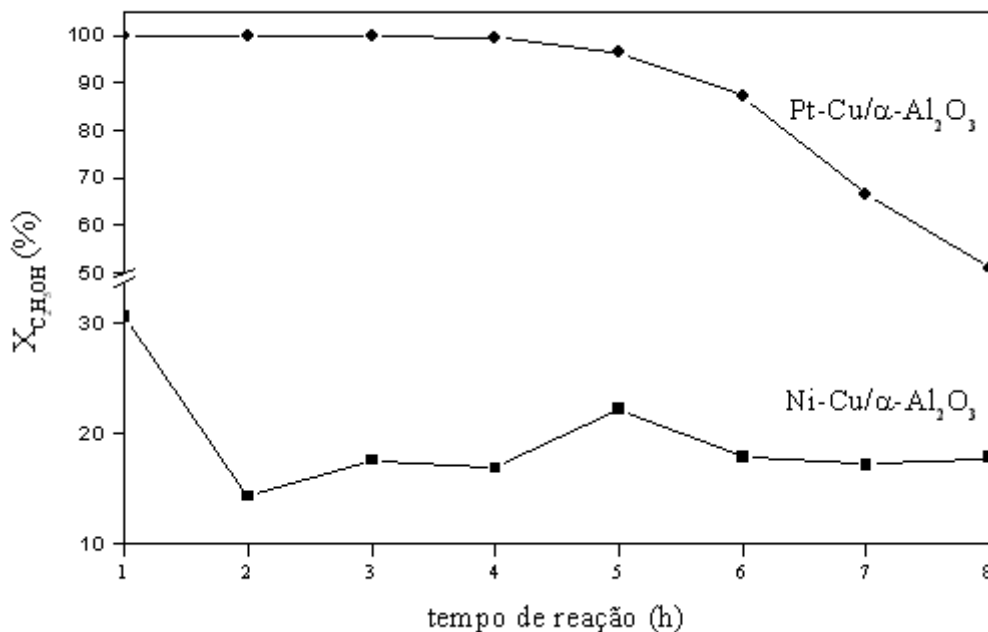


Figura 61 - Conversão do etanol na reação de reforma do etanol com vapor d'água, realizada com razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ igual a 10 e velocidade espacial de $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, para os catalisadores Ni-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Pt-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Apesar de uma conversão inicial de 100%, o catalisador Pt-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sofre desativação, com queda na conversão a partir da quarta hora de reação, alcançando 60% de conversão do etanol com 8 h de teste. Ao contrário, o catalisador Ni-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não apresenta conversão superior a 50% durante as 8 h analisadas. A conversão inicial foi de aproximadamente 40%, e a partir da segunda hora, esta oscilou em torno de 20%. Os valores de desativação, calculados com base em $t = 8 \text{ h}$, foram 48,8% e 41,6% para Pt-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ni-Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

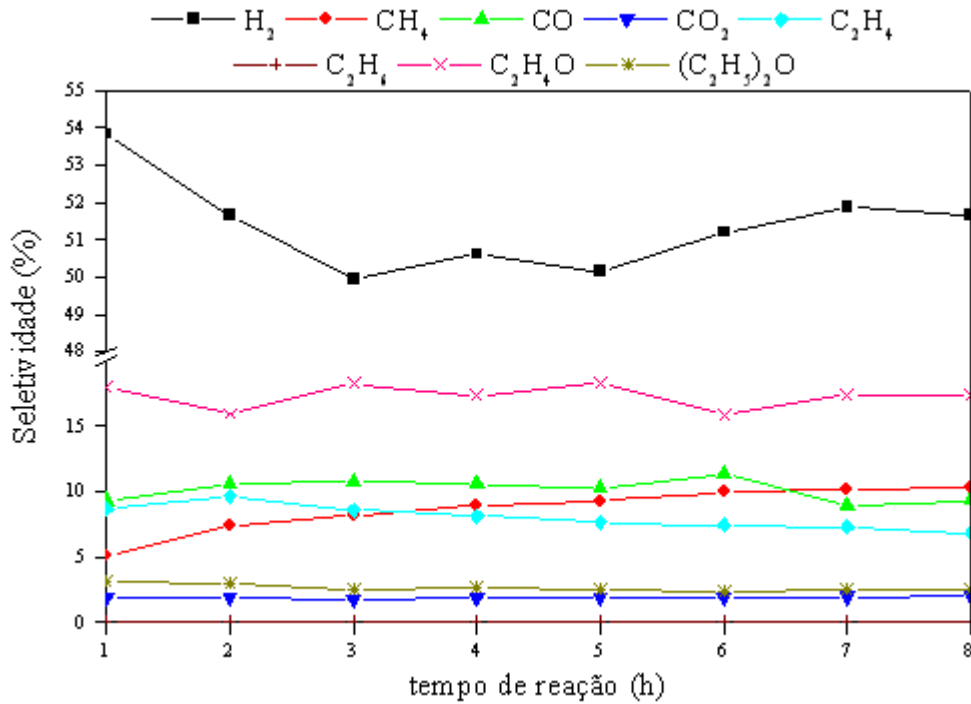


Figura 62 - Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água, realizada com razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}, para o catalisador Ni-Cu/α-Al₂O₃.

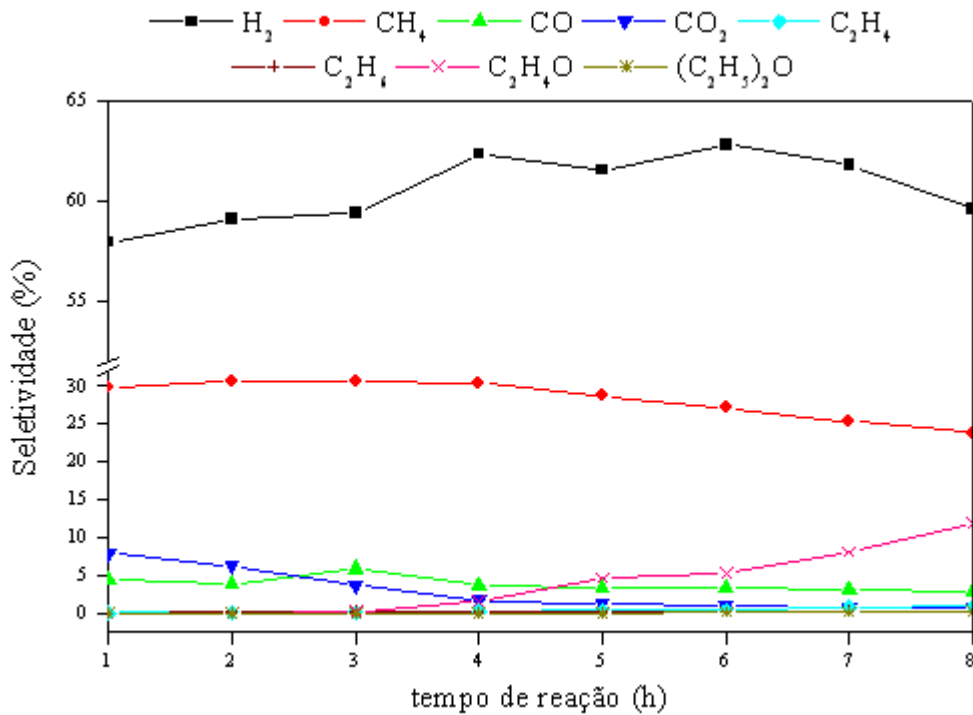


Figura 63 - Seletividades para os produtos da reação entre etanol e água, realizada com razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10 e velocidade espacial de 70 dm³/h.g_{cat}, para o catalisador Pt-Cu/α-Al₂O₃.

A produção do hidrogênio oscilou em torno de 50% ao longo das 8 h, para o catalisador Ni-Cu/ α -Al₂O₃, como pode ser visto pela Figura 62. Além do hidrogênio, as presenças de acetaldeído, monóxido de carbono, metano e eteno, sugerem a ocorrência das reações de desidrogenação do etanol a acetaldeído, decomposição do acetaldeído e desidratação do etanol, representadas pelas Equações 12, 14 e 19, respectivamente.



Para o catalisador Pt-Cu/ α -Al₂O₃, além do hidrogênio, o metano é o produto principal, com seletividade em torno de 25% a 30%. Nas 2 h iniciais, o catalisador se mostrou ativo para a reação de deslocamento (Equação 10). Além disso, a produção do acetaldeído tornou-se significativa a partir de 4 h de reação.



Pelos resultados de conversão e seletividades, se conclui que tanto a fase ativa Ni-Cu quanto Pt-Cu são adequadas para a produção do hidrogênio a partir da reação entre etanol e água. Ambos apresentaram o mesmo nível de desativação catalítica e estabilidade na produção do H₂. Entretanto, em ambos não se verificou a ocorrência da reação de reforma em uma proporção adequada, sendo o hidrogênio produzido a partir de reações paralelas, como as reações de desidrogenação e decomposição do etanol. A fase Pt-Cu mostrou-se inadequada para a reforma do metano, produzido pela decomposição do acetaldeído, necessário para uma produção efetiva de hidrogênio. Por outro lado, o níquel tem uma elevada atividade para a quebra de ligações C-C e O-H, além de elevada atividade para a hidrogenação, o que facilita a formação de moléculas de H₂ (NI *et al.*, 2007). Além disso, a combinação de Ni e Cu apresenta uma elevada atividade para a reação de reforma com vapor d'água, além de uma alta seletividade para H₂ (MARIÑO *et al.*, 2003).

Outro fator determinante na escolha da fase ativa Ni-Cu foi o custo elevado da platina, um metal nobre, que resultaria em catalisadores de custo superior a catalisadores à base de níquel, tornando o processo mais caro.

4.3 – Caracterização dos Catalisadores da Etapa de Seleção do Suporte para Catalisadores Ni-Cu

4.3.1 – Espectroscopia de Absorção Atômica

Na Tabela 22 estão os resultados da composição química dos óxidos de níquel e cobre, sobre diferentes suportes, sintetizados na etapa de seleção do melhor catalisador para a reação de reforma do etanol. Os valores nominais das frações mássicas de Ni e Cu, após calcinação dos precursores, são iguais a 10% e 1%, respectivamente. Os resultados mostram que, em geral, o procedimento de síntese foi bem empregado, salvo algumas diferenças atribuídas à umidade dos nitratos de cobre e níquel, utilizados como sais precursores. A diferença acentuada na quantidade de cobre para o catalisador NCZ pode ser atribuída à elevada presença de água no sal precursor quando da pesagem.

Tabela 22 – Composição química (% em massa) dos catalisadores sintetizados na etapa de seleção do suporte para catalisadores Ni-Cu.

Catalisador	Ni (%)	Cu (%)
NCZ	9,64	0,64
NCN	11,2	0,86
NCCZ	13,84	1,09

4.3.2 – Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N₂

A análise textural dos suportes Nb₂O₅, ZnO e Ce_xZr_{1-x}O₂ são mostradas na Tabela 23. Na Tabela 24 estão os resultados da análise textural para os catalisadores Ni-Cu nos diferentes suportes.

Tabela 23 – Análise textural dos suportes.

Suporte	S _{BET} (m ² /g)	S _{sup. externa} (m ² /g)	S _{microp} (m ² /g)	D _P (nm)	V _P (cm ³ /g)	V _{microp} (cm ³ /g)
Nb ₂ O ₅	55	28	27	4,3	0,0530	0,01281
ZnO	10	7	3	4,6	0,0120	0,00086
Ce _x Zr _{1-x} O ₂	86	47	39	4,0	0,0890	0,02379

Tabela 24 – Análise textural dos catalisadores Ni-Cu nos diferentes suportes.

Catalisador	S_{BET} (m^2/g)	$S_{sup. externa}$ (m^2/g)	S_{microp} (m^2/g)	D_P (nm)	V_P (cm^3/g)	V_{microp} (cm^3/g)
NCN	32	16	16	4,1	0,0290	0,00782
NCZ	6	4	2	4,7	0,0081	0,00055
NCCZ	54	43	11	5,1	0,0710	0,00772

Independente do catalisador, os resultados indicam que a impregnação dos metais resultou em catalisadores com área superficial inferior ao respectivo suporte, com efeito mais pronunciado para o catalisador NCCZ, que reduziu cerca de 38% de sua área B.E.T.

Um aumento no diâmetro médio de poros foi observado para o catalisador NCCZ, possivelmente devido à cobertura dos poros de menor diâmetro do suporte pelas partículas do metal, que provavelmente têm maior diâmetro, conforme já observado por JACOBS *et al.* (2007).

4.3.3 – Redução à Temperatura Programada

Os perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores bimetálicos Ni-Cu são mostrados na Figura 64. Os perfis dos suportes parcialmente redutíveis, Nb_2O_5 e $Ce_xZr_{1-x}O_2$ encontram-se na Figura 65 e os perfis de redução dos óxidos de cobre e níquel, obtidos a partir da calcinação dos nitratos de cobre e níquel em condições idênticas às empregadas para a calcinação dos catalisadores, são mostrados na Figura 66.

A quantidade de H_2 consumida na redução e a porcentagem de redução dos óxidos metálicos, bem como o consumo teórico de hidrogênio para a redução dos óxidos são mostradas na Tabela 25. Para a quantificação da porcentagem de redução dos óxidos metálicos suportados nos óxidos parcialmente redutíveis, o cálculo foi realizado considerando que o consumo de H_2 na redução parcial do suporte foi idêntico ao consumo para a redução deste suporte puro, ou seja, antes da impregnação.

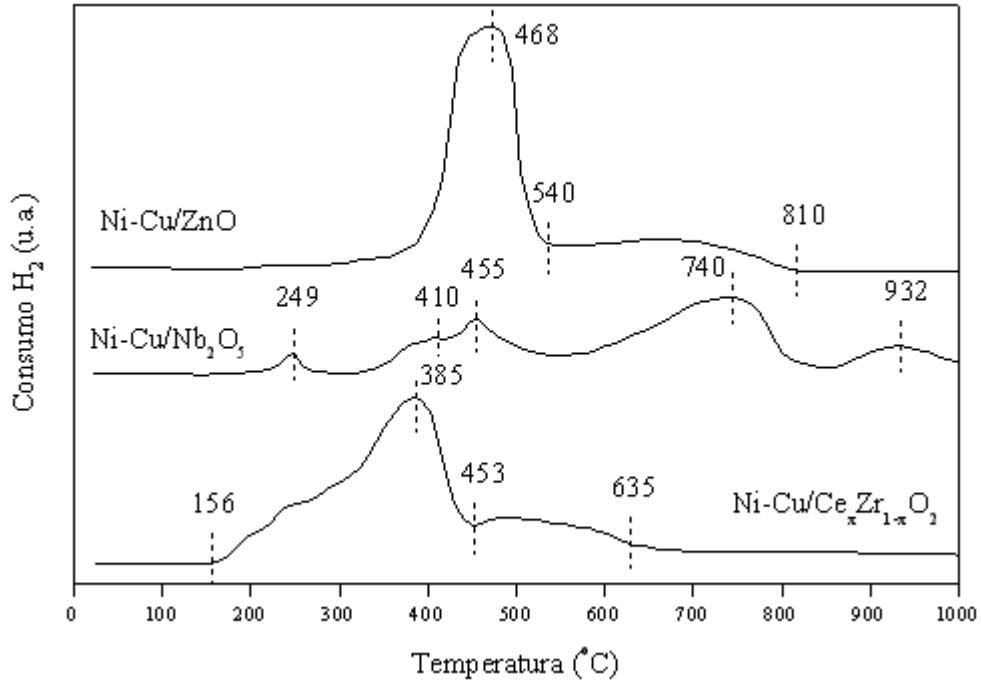


Figura 64 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores Ni-Cu sobre diferentes suportes.

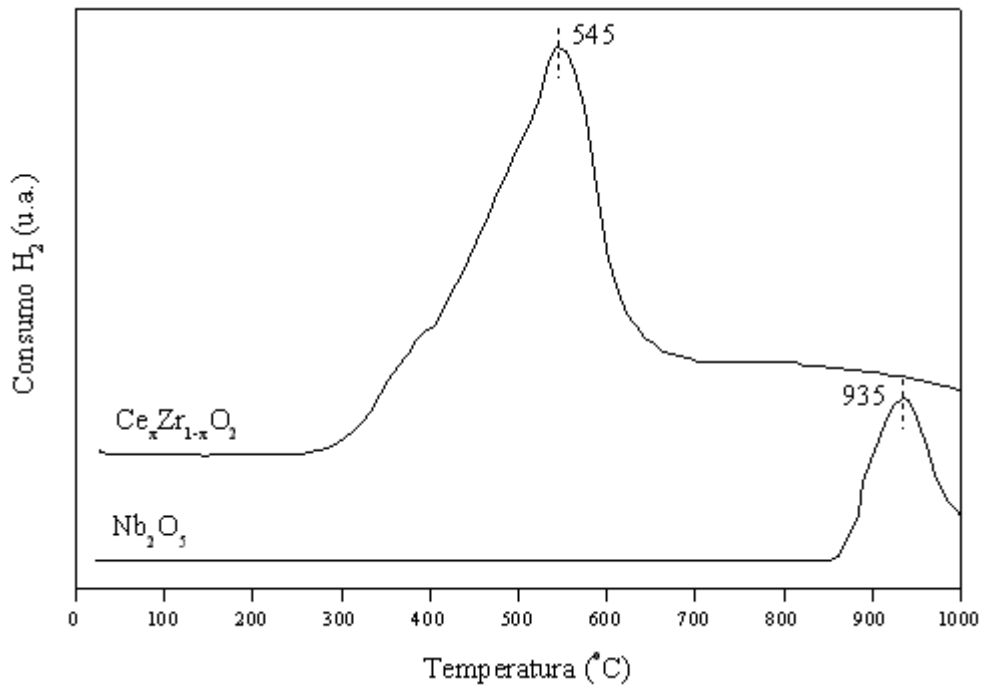


Figura 65 – Perfis de redução à temperatura programada para os suportes parcialmente redutíveis Nb₂O₅ e Ce_xZr_{1-x}O₂.

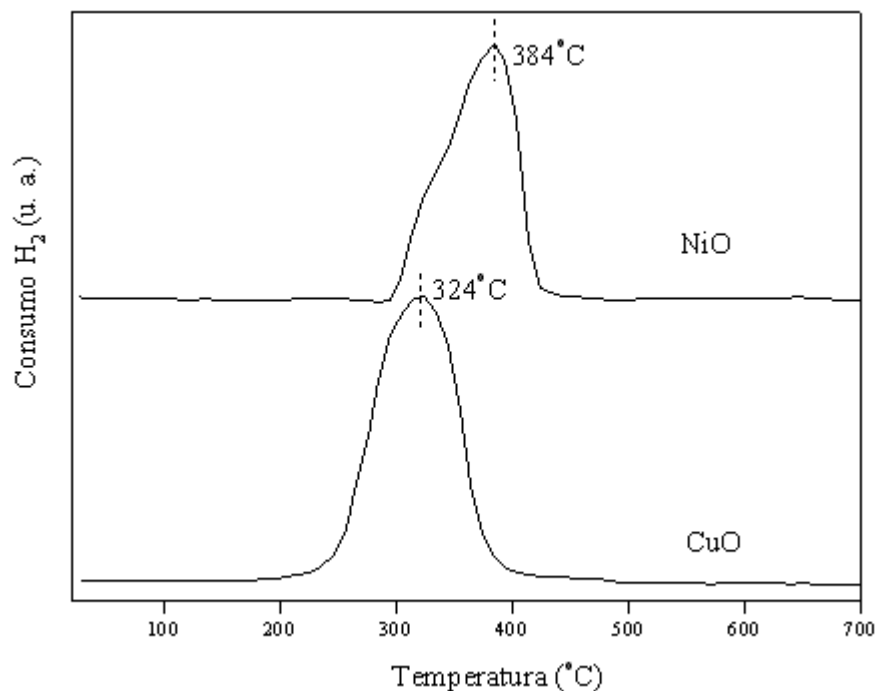


Figura 66 – Perfis de redução à temperatura programada para o CuO e NiO.

Tabela 25 – Consumo teórico de hidrogênio para a redução dos óxidos metálicos, porcentagens de redução e consumo de hidrogênio durante a redução dos óxidos, nos catalisadores Ni-Cu suportados.

Catalisador	Consumo H ₂ teórico (μmol H ₂)		Consumo H ₂ (μmol H ₂)		Porcentagem de redução (%) ^a	
	CuO	NiO	CuO	NiO	CuO	NiO ^b
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅	13,7	192,7	6,7	170,5	48,90	88,48
Ni-Cu/ZnO	10,2	165,5		261,9	100	100
Ni-Cu/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	19,8	271,7		412,8	100	100

^a Valores calculados a partir da porcentagem real de H₂ consumido na redução, determinada pela equação estequiométrica de redução ($MO_x + xH_2 \rightarrow M^0 + xH_2O$).

^b Referente ao NiO e às espécies formadas da interação deste óxido com o suporte.

O perfil de redução do suporte Nb₂O₅ indica que a redução parcial desse óxido ocorre somente em temperatura elevada, com máximo em 935 °C. Já a redução do suporte Ce_xZr_{1-x}O₂ é representada por um pico acentuado com máximo consumo de hidrogênio a 545 °C, em conformidade com o resultado obtido por MOITINHO *et al.* (2001), cujo máximo de redução desse suporte foi obtido por volta de 550 °C. Esse perfil de redução é característico da solução sólida formada pelo óxido misto de cério e zircônio, de acordo

com BISWAS e KUNZRU (2007). De acordo com os autores, esse perfil é resultado da incorporação do ZrO_2 ao CeO_2 , responsável por facilitar a redução do óxido de cério, cuja redução é caracterizada por dois picos, com máximos localizados em $503\text{ }^\circ\text{C}$, geralmente atribuído à redução da camada superficial do óxido, e outro a $752\text{ }^\circ\text{C}$, devido à redução do material nas camadas mais internas.

O perfil de redução do catalisador NCCZ, mostrado na Figura 64, apresenta dois picos distintos de redução, o primeiro que se inicia na temperatura de $156\text{ }^\circ\text{C}$ e se estende até $455\text{ }^\circ\text{C}$, com máximo de redução situado em $385\text{ }^\circ\text{C}$, e o segundo pico localizado na faixa de temperatura entre $455\text{ }^\circ\text{C}$ e $635\text{ }^\circ\text{C}$. A partir dos cálculos do consumo de hidrogênio durante a redução (Tabela 25), pôde-se determinar que o primeiro pico é associado à redução dos óxidos metálicos, CuO e NiO , também confirmada ao se comparar esse resultado com a redução dos óxidos puros, cuja temperatura máxima de consumo de H_2 se encontra nesse intervalo. Contudo, uma vez que o consumo de H_2 para a redução dos óxidos metálicos foi bastante superior aos valores teóricos determinados, pode-se afirmar que nessa mesma faixa de temperatura se inicia a redução do suporte, a qual se completa em temperaturas elevadas. Ao se comparar o perfil de redução do suporte puro com a redução de seu catalisador, observa-se que a impregnação dos metais provocou alterações na estrutura do suporte. Para o catalisador NCCZ, verificou-se um comportamento de redução semelhante ao CeO_2 , conforme resultado encontrado por BISWAS e KUNZRU (2007).

O catalisador NCN (Figura 64) apresenta quatro picos de consumo de H_2 , nas temperaturas de $249\text{ }^\circ\text{C}$, $455\text{ }^\circ\text{C}$, $740\text{ }^\circ\text{C}$ e $932\text{ }^\circ\text{C}$. Os dois primeiros picos são associados à redução do CuO . A $249\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a redução do óxido de cobre sem interação com o suporte, enquanto a parcela do óxido interagido com o suporte sofre redução em temperatura superior, neste caso $410\text{ }^\circ\text{C}$. Os picos localizados a $455\text{ }^\circ\text{C}$ e $740\text{ }^\circ\text{C}$ são atribuídos à redução do NiO em diferentes fases. O primeiro refere-se à redução do NiO sob a forma de cristalitos dispersos sobre o suporte, enquanto o pico de redução na temperatura mais elevada foi associada ao NiO com forte interação com o suporte. Finalmente, o pico a $932\text{ }^\circ\text{C}$ refere-se à redução parcial do suporte.

Por fim, o catalisador NCZ apresentou uma forte interação entre os óxidos de cobre e níquel e o suporte, evidenciada pelo pico de redução a $468\text{ }^\circ\text{C}$, com um pico pouco diferenciado na faixa de temperatura entre $540\text{ }^\circ\text{C}$ e $810\text{ }^\circ\text{C}$. Nesse caso não é possível distinguir reduções dos óxidos, mas em função do grande consumo de H_2 , pode-se afirmar que também há redução parcial do suporte ZnO .

4.3.4 – Difração de Raios-X

Os perfis de difração para os suportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, Nb_2O_5 e ZnO , bem como para os catalisadores bimetálicos Ni/Cu, são mostrados nas Figuras 67 a 69. Os respectivos índices de Miller para os óxidos metálicos são mostrados na Tabela 26.

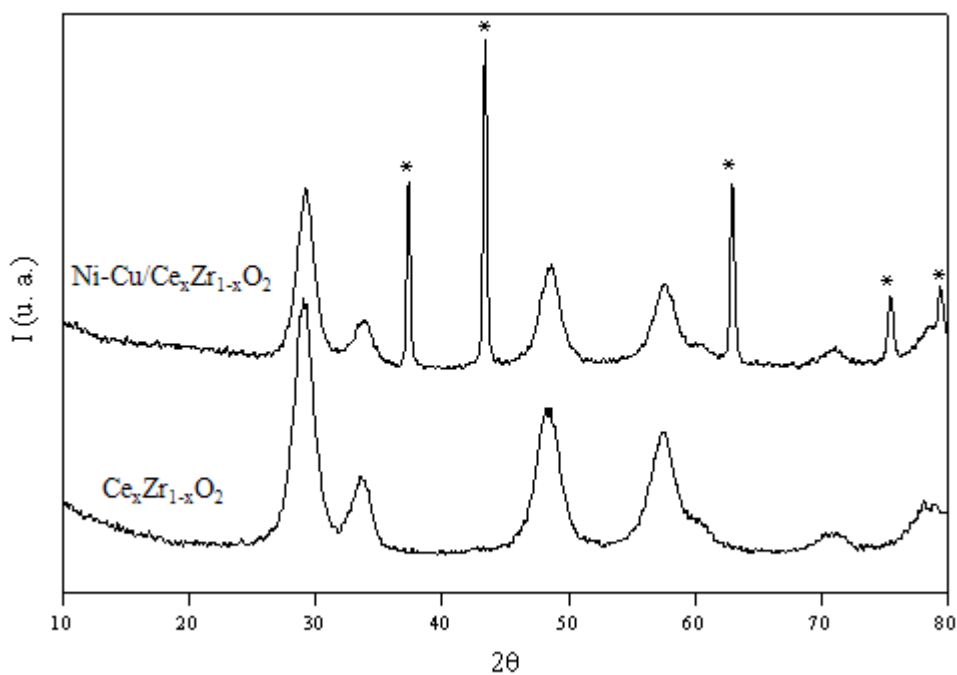


Figura 67 – DRX para o suporte $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ e o catalisador Ni-Cu/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, calcinado a 550 °C. (*) NiO.

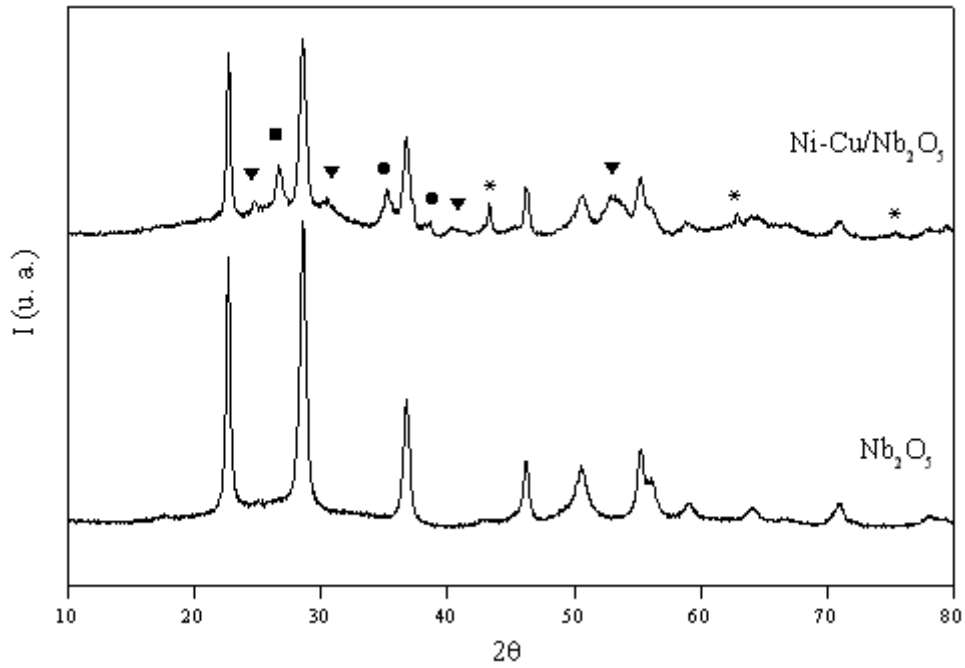


Figura 68 – DRX para o suporte Nb₂O₅ e o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅, calcinado a 550 °C. (●) CuO, (*) NiO, (▼) NiNb₂O₆ e (■) Ni_{0,33}Nb_{24,66}O₁₂.

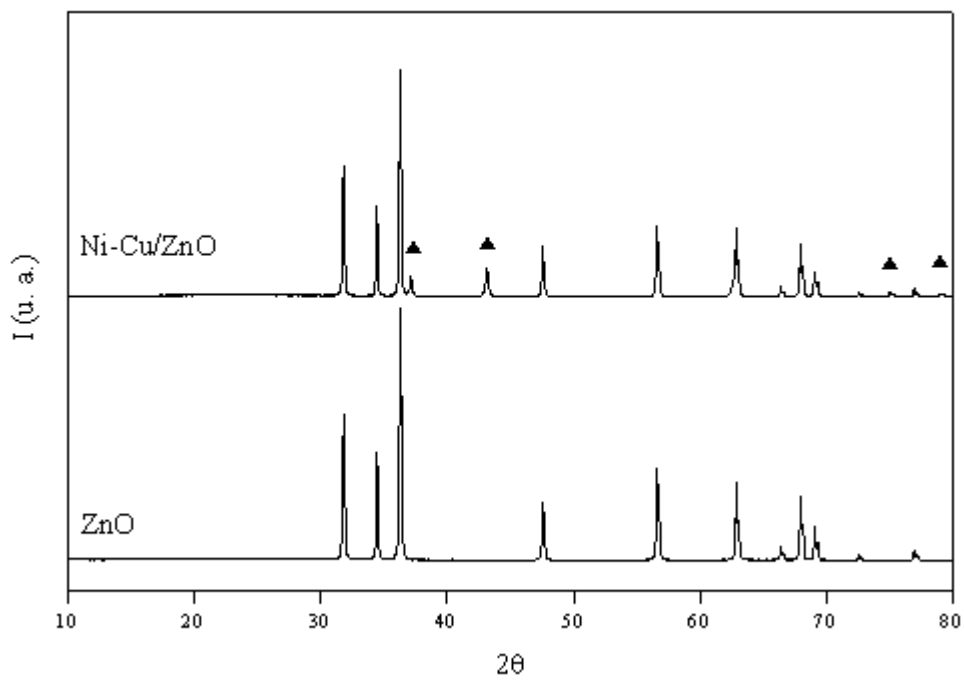


Figura 69 – DRX para o suporte ZnO e o catalisador Ni-Cu/ZnO, calcinado a 550 °C. (▲) (Cu_{0,2}Ni_{0,8})O.

Tabela 26 – Planos de difração para cada pico associado aos óxidos metálicos dos catalisadores Ni-Cu/Nb₂O₅, Ni-Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ e Ni-Cu/ZnO

Ni-Cu/Ce _x Zr _{1-x} O ₂			Ni-Cu/Nb ₂ O ₅			Ni-Cu/ZnO		
2θ	(hkl)	espécie	2θ	(hkl)	espécie	2θ	(hkl)	espécie
37,36	(003)	NiO	24,76	(310)	NiNb ₂ O ₆	37,14	(111)	(Cu _{0,2} Ni _{0,8})O
43,38	(012)	NiO	26,7	(113)	Ni _{0,33} Nb _{24,66} O ₁₂	43,12	(200)	(Cu _{0,2} Ni _{0,8})O
62,92	(110)	NiO	30,48	(311)	NiNb ₂ O ₆	75,1	(311)	(Cu _{0,2} Ni _{0,8})O
75,48	(021)	NiO	35,18	(002)	CuO	79,08	(222)	(Cu _{0,2} Ni _{0,8})O
79,42	(006)	NiO	38,44	(111)	CuO			
			40,29	(420)	NiNb ₂ O ₆			
			43,3	(012)	NiO			
			52,94	(602)	NiNb ₂ O ₆			
			62,94	(110)	NiO			
			75,4	(015)	NiO			

Apenas o suporte Ce_xZr_{1-x}O₂ não apresentou uma alta cristalinidade. Além disso, a comparação dos picos de difração deste suporte com os padrões do JCPDS revelou que o método de síntese deste resultou na formação de uma solução sólida entre o CeO₂ e o ZrO₂, com composição Ce/Zr = 1,5. De acordo com HORI *et al.* (1998), o óxido misto Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ (JCPDS#38-1439) tem estrutura cúbica, conforme observado por BIROT *et al.* (2008). Semelhante ao trabalho de SRINIVAS *et al.* (2003), nenhum pico devido às espécies CeO₂ e ZrO₂ foi detectado.

Com a impregnação dos óxidos de cobre e níquel (Figura 67), os picos referentes ao suporte foram deslocados para maiores valores de 2θ, porém com menor intensidade, devido à cobertura do suporte pelos óxidos. Picos de difração associados ao NiO (JCPDS#22-1189) foram observados em 2θ = 37,36°, 43,38°, 62,92°, 75,48° e 79,42°, da mesma maneira que obtidos por CHOI e LEE (2001) para o catalisador Ni-Cu/SiO₂. Os picos da fase NiO apresentaram-se estreitos e intensos, o que, segundo BISWAS e KUNZRU (2007), indicam que o óxido não foi bem disperso sobre o suporte, formando pequenos cristalitos com elevada cristalinidade. O fato de não se determinar, por DRX, picos de difração referentes à fase CuO, não indica que sua existência possa ser descartada, uma vez que a redução à temperatura programada evidenciou a existência dessa fase no catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. Tal fato pode ser justificado a partir do trabalho de

BERGAMASCHI *et al.* (2005), segundo os quais a fase óxida de um metal só pode ser determinada com exatidão, por DRX, para cargas do metal superiores a 3%, em peso.

O difratograma do suporte Nb₂O₅, mostrado na Figura 68, aponta a existência do pentóxido de nióbio cristalino na fase hexagonal (JCPDS#07-0061), idêntico ao observado por ALONSO *et al.* (2009). Com a impregnação dos metais, picos de difração referentes às fases NiO (JCPDS#22-1189) em $2\theta = 43,3^\circ$, $62,94^\circ$ e $75,4^\circ$, CuO (JCPDS#45-0937) em $2\theta = 35,18^\circ$ e $38,44^\circ$, NiNb₂O₆ (JCPDS#31-0906) em $2\theta = 24,76^\circ$, $30,48^\circ$, $40,29^\circ$ e $52,94^\circ$ e Ni_{0,33}Nb_{24,66}O₁₂ (JCPDS#27-0893) em $2\theta = 26,7^\circ$ foram observados. As fases NiNb₂O₆ estequiométrica, bem como o Ni_{0,33}Nb_{24,66}O₁₂, não-estequiométrico são resultado de uma forte interação entre o NiO e o suporte Nb₂O₅, já verificado na RTP. Este resultado vem de acordo com os resultados de JINXIANG e LIXIN (1991), que também obtiveram, por DRX, picos de difração referentes a essas fases, em amostras NiO/Nb₂O₅ calcinadas a 400 °C.

Na Figura 69, o difratograma do catalisador Ni-Cu/ZnO aponta picos de difração atribuídos ao óxido misto (Cu_{0,2}Ni_{0,8})O (JCPDS#25-1049) ($2\theta = 37,14^\circ$, $43,12^\circ$, $75,1^\circ$ e $79,08^\circ$), resultante da interação entre CuO e NiO, possivelmente produzida na etapa de calcinação da amostra. Esse óxido misto também foi obtido por LEE *et al.* (2004) em catalisadores Ni/Cu suportados em Al₂O₃. Além disso, pela Figura 69 é possível verificar que a impregnação dos metais não influenciou na posição dos picos do suporte. Esse resultado está de acordo com os obtidos em RTP, onde se observou a ocorrência de apenas um pico de redução correspondente aos óxidos de cobre e níquel.

4.3.5 – Dessorção de Hidrogênio à Temperatura Programada

Os resultados da área superficial do níquel, assim como a dispersão e o diâmetro médio da partícula desse metal são mostrados na Tabela 27.

Tabela 27 – Resultados da área superficial metálica (S_{Ni}), dispersão (D) e diâmetro médio da partícula de Ni (d_s).

Catalisador	S_{Ni} (m ² /g _{cat})	D (%)	d_s (nm)
Ni-Cu/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	8,78	9,53	10,60
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅	5,02	6,74	14,98
Ni-Cu/ZnO	3,35	5,22	19,35

Pelos resultados apresentados acima, conclui-se que, partículas metálicas de menor diâmetro favorecem a dispersão. O catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ apresenta uma maior distribuição de partículas de níquel metálico na superfície. A faixa de dispersão encontrada para as amostras é semelhante aos resultados obtidos no trabalho de SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.* (2007). Segundo eles, o grau de dispersão do Ni obtido foi relativamente inferior ao observado para catalisadores com alto teor do metal. Os resultados mostram baixa dispersão em todos os catalisadores, mas pela sua baixa área superficial em relação aos demais, ZnO proporciona uma maior dispersão que os demais suportes.

4.3.6 – Dessorção de Amônia à Temperatura Programada

As Figuras 70 a 72 apresentam os perfis de dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida, para os suportes Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, Nb₂O₅ e ZnO, respectivamente, com os respectivos catalisadores. A concentração de sítios ácidos totais encontra-se na Tabela 28.

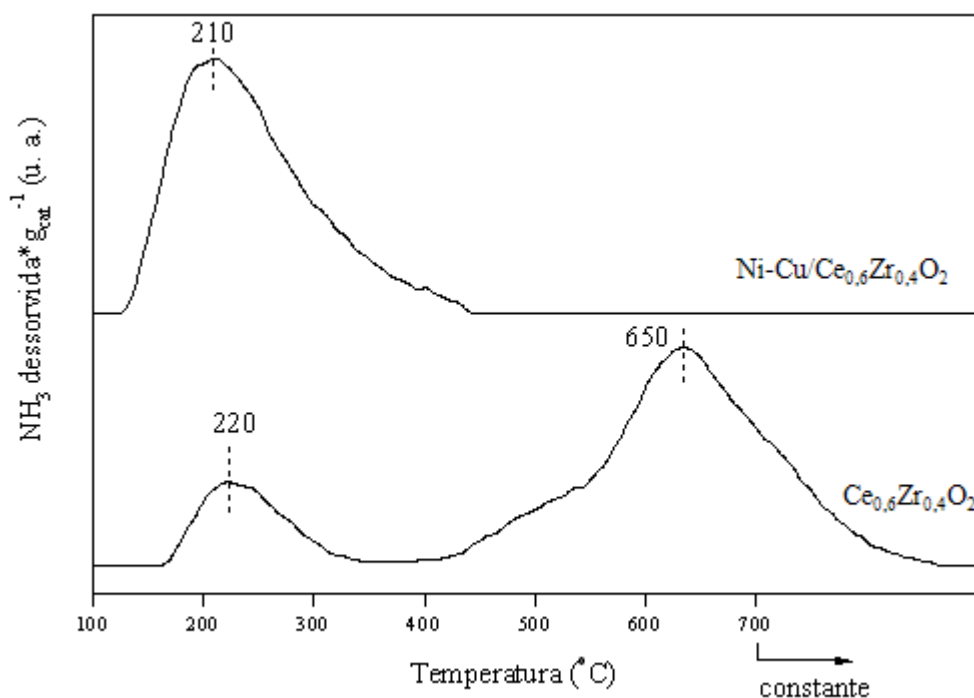


Figura 70 – Dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida sobre o suporte Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ e o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, após redução.

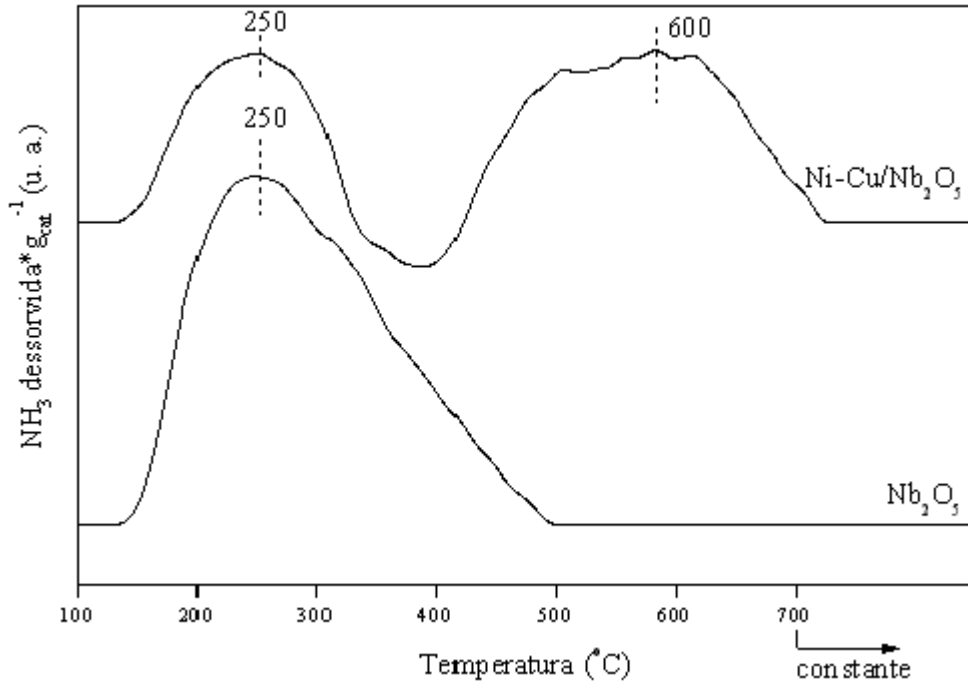


Figura 71 – Dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida sobre o suporte Nb₂O₅ e o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅, após redução.

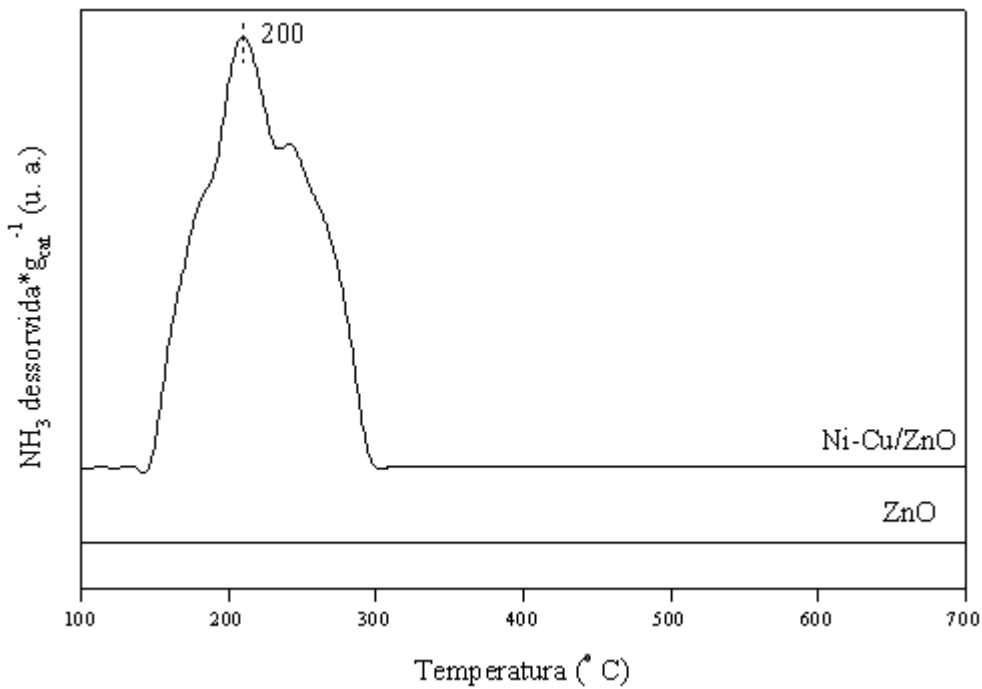


Figura 72 – Dessorção à temperatura programada da amônia adsorvida sobre o suporte ZnO e o catalisador Ni-Cu/ZnO, após redução.

Tabela 28 – Acidez total para os catalisadores sintetizados na segunda etapa e respectivos suportes, após redução.

Catalisador	NH_3 desorvida $\cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
Nb_2O_5	0,24
NCN	0,18
ZnO	0,00
NCZ	0,01
CeZrO_2	0,31
NCCZ	0,28

O suporte $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ (Figura 70), apresenta dois picos de desorção de amônia, um na faixa de temperatura de 170 °C a 320 °C, atribuído a sítios ácidos fracos, e outro na faixa de 400 °C a 700 °C, devido aos sítios ácidos fortes, estes últimos em concentração superior. Com a adição dos metais, houve uma redução no valor da concentração total de sítios ácidos de 0,31 mmol $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ para 0,28 mmol $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$. O efeito mais marcante devido à adição dos metais foi observado no que diz respeito à força dos sítios ácidos. A adição dos metais também alterou a força ácida dos sítios, resultando em um catalisador com sítios ácidos fracos, provavelmente devido à preferência da fase metálica em ocupar os sítios ácidos fortes do suporte.

Para o Nb_2O_5 (Figura 71), o perfil de desorção apresentou um largo pico, na faixa de temperatura de 150 °C a 500 °C, indicando a existência de sítios ácidos fracos e também moderados. Com a adição do Ni e do Cu, o perfil de DTP- NH_3 apresentou dois picos, o primeiro, localizado entre 150 °C e 400 °C, atribuído aos sítios ácidos fracos, e o segundo, devido a sítios de acidez forte, situado entre 400 °C e 700 °C. A acidez total do suporte diminuiu de 0,24 mmol $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ para 0,18 mmol $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ com a adição dos metais. Esta redução pode ter sido causada pela diminuição do número de sítios, relacionada à redução na área superficial específica, como visto pelos resultados apresentados nas Tabelas 23 e 24. O aumento da força ácida com a impregnação dos óxidos de níquel e cobre deve ser devido aos óxidos mistos formados, já que individualmente NiO ou CuO não conferem acidez forte.

Já para o catalisador NCZ, cujo suporte não apresentou sítios ácidos, a adição dos metais não foi suficiente para provocar um aumento considerável na acidez, como pode ser visto na Tabela 28, cuja concentração pode ser considerada desprezível, principalmente quando comparada à acidez dos demais catalisadores estudados.

4.3.7 – Reação de Decomposição do Isopropanol

A quantidade de sítios ácidos e básicos efetivos para a reação nos catalisadores sintetizados nesta segunda etapa e seus respectivos suportes é mostrada na Tabela 29. Conforme mencionado anteriormente, as concentrações superficiais de sítios ácidos e básicos foram determinadas a partir das quantidades de água e acetona, respectivamente, produzidas durante a reação de decomposição do isopropanol.

Analisando os resultados, nota-se que a impregnação dos metais, independente do suporte, provocou um aumento no número de sítios básicos específicos. Com relação à acidez, o efeito da adição dos metais foi marcante apenas para o catalisador NCZ, no qual a acidez específica do ZnO ($1,5 \text{ mmolH}_2\text{O/h}\cdot\text{m}^2$) foi elevada para $4,5 \text{ mmolH}_2\text{O/h}\cdot\text{m}^2$ no catalisador NCZ.

Tabela 29 – Quantidade de sítios ácidos e básicos específicos para catalisadores e suportes da segunda etapa.

Catalisador	Acidez ($\text{mmolH}_2\text{O/h}\cdot\text{m}^2$)	Basicidade ($\text{mmolC}_3\text{H}_6\text{O/h}\cdot\text{m}^2$)
Nb ₂ O ₅	6,6	0,024
NCN	6,0	0,140
ZnO	1,5	8,520
NCZ	4,5	22,68
Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	0,1	0,058
NCCZ	0,0	0,750

A comparação desses resultados com a concentração total dos sítios ácidos determinada pela quantidade de amônia dessorvida (Tabela 28) mostrou que não há uma relação estabelecida entre a acidez estática, quantificada pela amônia adsorvida sobre os sítios ácidos e a acidez dinâmica obtida pela reação de decomposição do isopropanol. Para os suportes Nb₂O₅ e Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, a impregnação dos metais ocasionou uma redução na concentração total de sítios ácidos, porém esta redução não afetou a concentração desses sítios efetivamente acessíveis ao isopropanol. Já para o catalisador NCZ, foi observado comportamento oposto, uma vez que a adição dos metais não alterou a concentração total dos sítios, mas resultou em uma maior acessibilidade ao álcool. Como a quantificação da

acidez é feita por unidade de área reacional, na relativa alta acidez do NCZ deve-se levar tal fato em consideração.

4.3.8 – Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de DRS para os suportes Nb_2O_5 , $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e ZnO , juntamente com os espectros dos respectivos catalisadores Ni/Cu são mostrados nas Figuras 73 a 75.

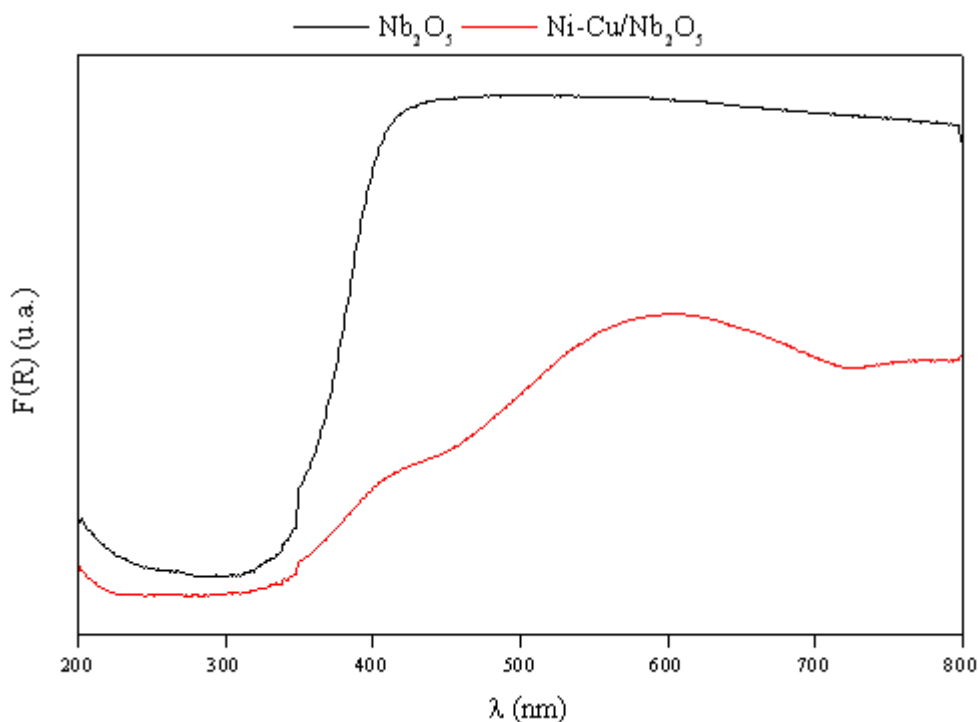


Figura 73 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte Nb_2O_5 e o catalisador Ni-Cu/ Nb_2O_5 .

O suporte Nb_2O_5 apresenta um espectro de absorção com um máximo localizado na região de comprimento de onda igual a 400 nm. Esse máximo, segundo FERNANDES-MACHADO (1995) é característico do óxido semicondutor Nb_2O_5 . Para o catalisador Ni-Cu/ Nb_2O_5 é observado uma banda de absorção na faixa de comprimento de onda entre 470 nm e 700 nm, característica do Cu^{2+} octaédrico. O ombro a aproximadamente 400 nm é atribuído a uma forte interação Cu- Nb_2O_5 .

O catalisador Ni-Cu/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ apresenta uma banda de absorção a aproximadamente 600 nm, atribuída à transição d-d dos íons Ni^{2+} de coordenação octaédrica, em concordância com o resultado obtido por SRINIVAS *et al.* (2003) com catalisadores NiO- CeO_2 - ZrO_2 .

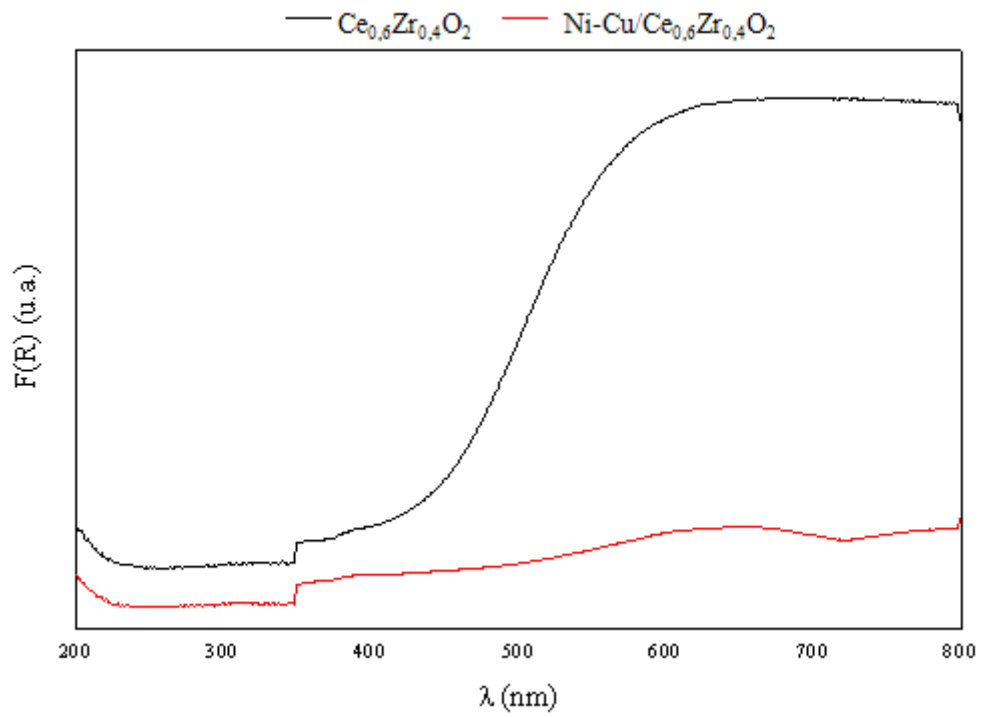


Figura 74 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e o catalisador Ni-Cu/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$.

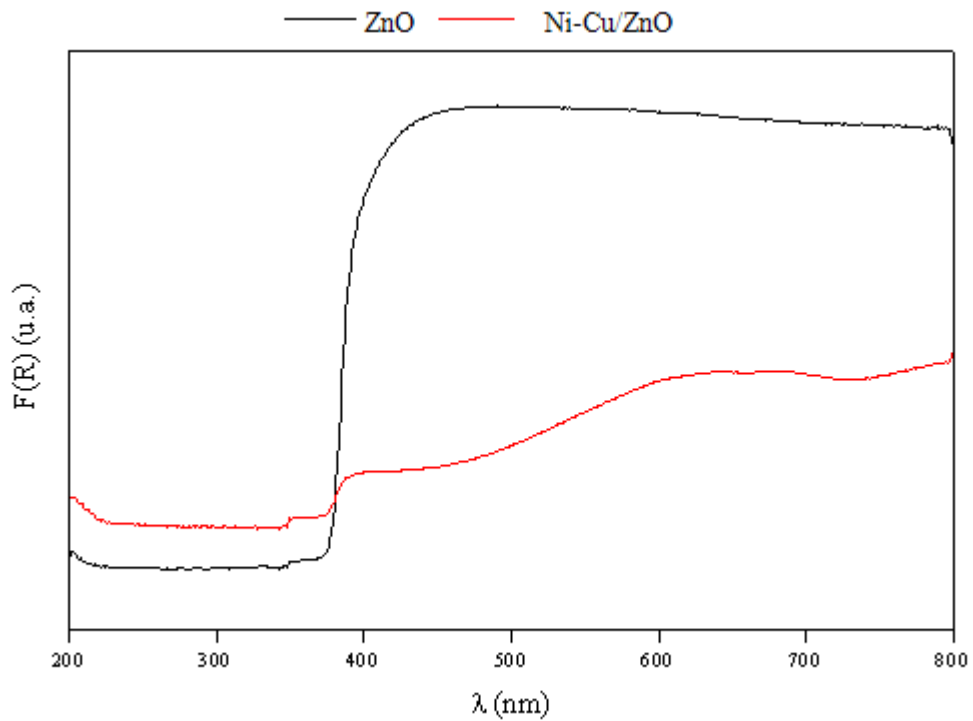


Figura 75 – Espectros de DRS-UV-vis para o suporte ZnO e o catalisador Ni-Cu/ZnO.

O espectro do DRS do suporte ZnO mostrou um máximo de absorção a aproximadamente 450 nm. Já o catalisador Ni-Cu/ZnO apresentou uma banda situada a 360 nm, relacionada ao ZnO e outra, na faixa de 450 nm a 700 nm, correspondente aos óxidos de cobre e níquel. Em comum aos três catalisadores a banda alargada entre 400 nm e 700 nm, corresponde à absorção desses óxidos.

4.3.9 – Termogravimetria/Calorimetria Exploratória Diferencial

Os resultados de TG e DSC para os suportes Nb_2O_5 e $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e ZnO são mostrados nas Figuras 76 e 77.

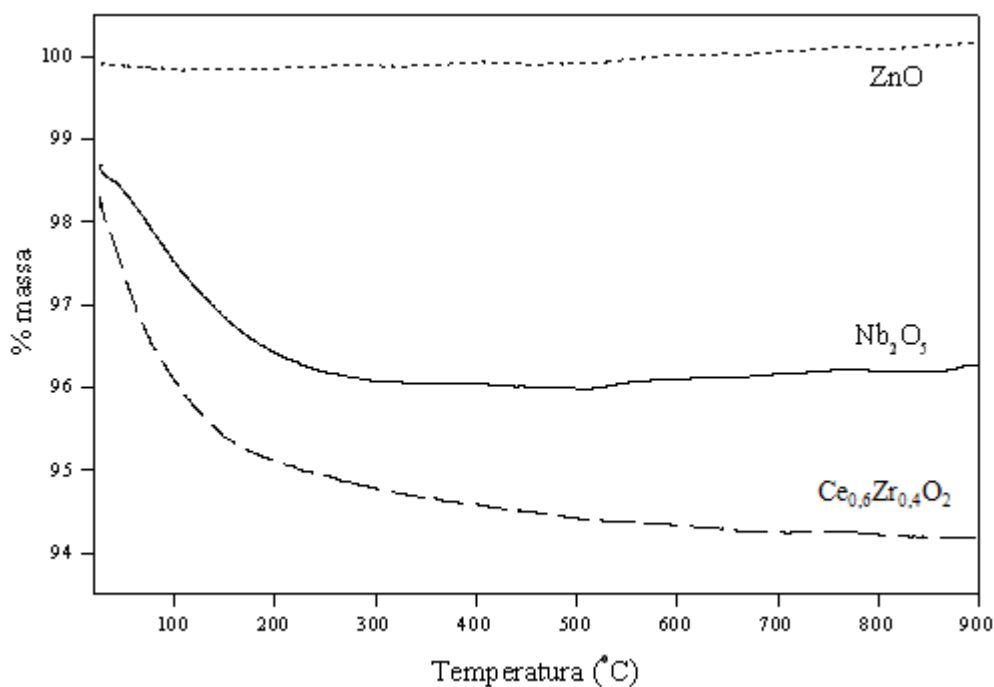


Figura 76 – Curva termogravimétrica para os suportes Nb_2O_5 e $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e ZnO, sem qualquer tratamento térmico.

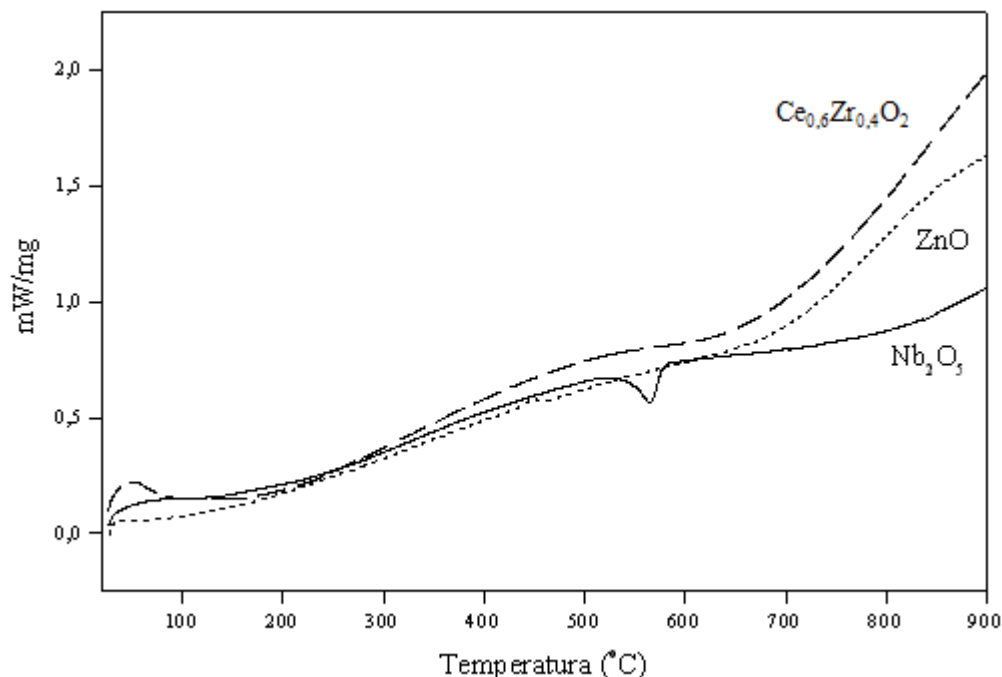


Figura 77 – Análise de DSC para os suportes Nb_2O_5 e $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e ZnO , sem qualquer tratamento térmico.

Os resultados de TG mostram que apenas o suporte ZnO comercial não apresentou perda de massa com o aquecimento da amostra. Ao contrário, tanto o Nb_2O_5 quanto o $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ sofreram perdas de massa associadas à desidratação da água residual do processo de síntese. As perdas de massa foram de aproximadamente 3% e 4%, respectivamente.

Com relação à análise de DSC, mostrada na Figura 77, observa-se um pico exotérmico a aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$ para o suporte $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, correspondente à perda de massa por desidratação observada na Figura 76. Já o suporte Nb_2O_5 apresentou um pico endotérmico, com máximo em $556\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído à mudança de estrutura da fase amorfa do HY-340 para a fase Nb_2O_5 cristalina hexagonal, indicando que a transição de fase durante a calcinação do precursor não foi completa, estando de acordo com o resultado obtido por ALONSO *et al.* (2009).

4.4 – Efeito do Suporte para Catalisadores Ni-Cu na Reação de Reforma do Etanol com Vapor d'Água

4.4.1 – Conversão do Etanol e Desativação Catalítica

A reação de reforma do etanol para a produção de hidrogênio foi efetuada, nesta segunda etapa, sobre os catalisadores bimetálicos Ni-Cu em diferentes suportes. Os resultados da conversão, calculados pontualmente, a intervalos de reação fixos de 1 h, mediante a Equação 52 do capítulo Materiais e Métodos, são mostrados na Figura 78. As condições de reação foram: razão H_2O/C_2H_5OH igual a 10, velocidade espacial de $70 \text{ dm}^3/h.g_{cat}$.

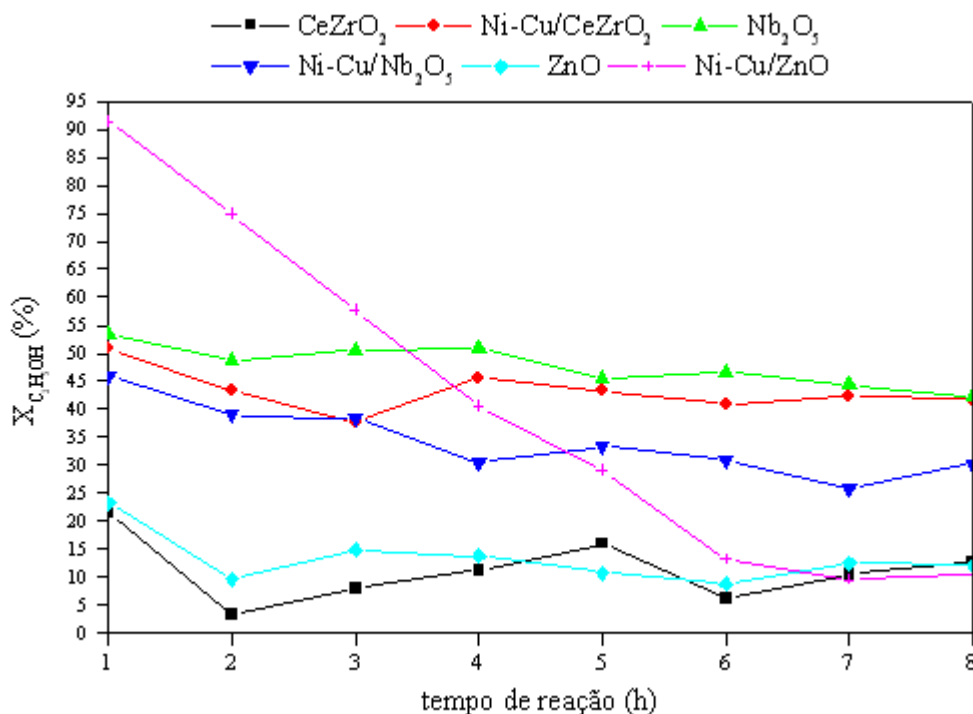


Figura 78 – Valores para a conversão do etanol, em função do tempo de reação entre o etanol e vapor d'água, para os catalisadores e respectivos suportes da segunda etapa. Condições reacionais: $m_{cat} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/h.g_{cat}$ e $H_2O/C_2H_5OH = 10:1$.

Os catalisadores e seus respectivos suportes, com exceção da amostra Ni-Cu/ZnO, não apresentaram conversão de etanol, durante as oito horas avaliadas, superior a 60%. Para este catalisador, em particular, apesar de uma conversão inicial de 91%, nota-se a rápida desativação com o transcorrer da análise, apenas se estabilizando após 6 h de teste, num valor de conversão de aproximadamente 12%. Este resultado pode ser atribuído a uma

possível sinterização das partículas metálicas devido às condições reacionais empregadas, conforme observado por FRUSTERI *et al.* (2004), que verificaram que a queda na atividade catalítica foi proporcional à sinterização do metal. Tal fato também pode ser comprovado mediante o balanço de massa realizado para o componente carbono, adotando como produtos H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_4O e $(C_2H_5)_2O$, além de C_2H_5OH e H_2O não reagidos. Este mostrou que a desativação não foi provocada pela deposição de carbono na superfície do catalisador. Os demais catalisadores mostraram uma redução da atividade bem menos acentuada.

O catalisador Ni-Cu/ $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ mostrou-se o mais estável durante as oito horas de teste com conversão média do etanol igual a 43%. A Figura 79 mostra a comparação da desativação dos catalisadores e suportes após 8 h de teste. A partir desta figura, pode-se confirmar a acentuada queda na atividade do catalisador Ni-Cu/ ZnO (aproximadamente 90%), em oposição à estabilidade da amostra Ni-Cu/ $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$, cuja desativação não excedeu 20%.

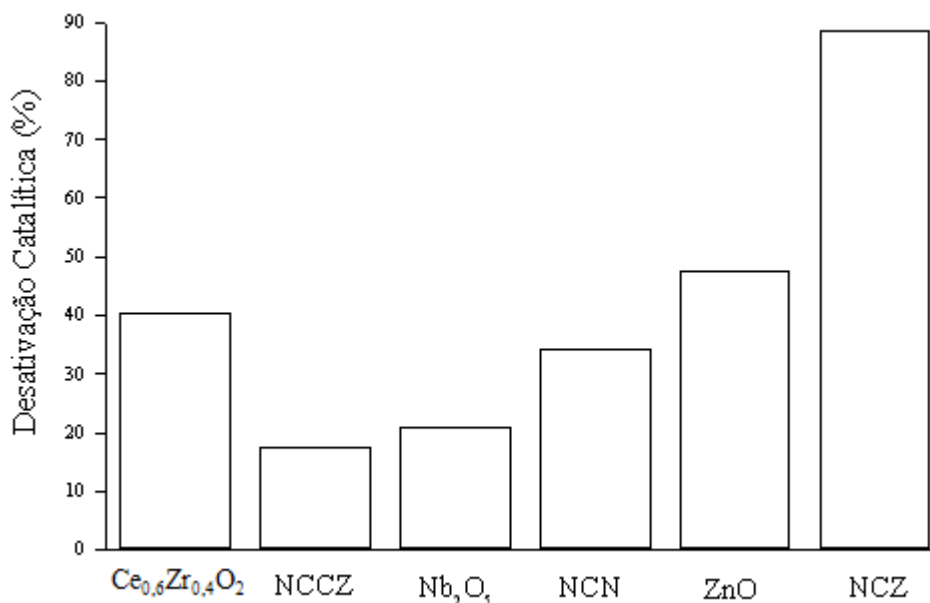


Figura 79 – Desativação catalítica para os catalisadores e respectivos suportes, após 8 h sob as condições reacionais: $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $H_2O/C_2H_5OH = 10:1$.

4.4.2 – Seletividade Catalítica e Estabilidade para a Produção do H_2

Os produtos de reação considerados nos cálculos foram hidrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, eteno, etano, acetaldeído e éter dietílico. A

seletividade da reação para os produtos foi determinada a partir dos fluxos molares destes, com exceção dos reagentes, mediante a Equação 53. Os resultados das seletividades para os produtos da reação entre o etanol e água sobre o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, ao longo das 8 h são mostrados na Figura 80.

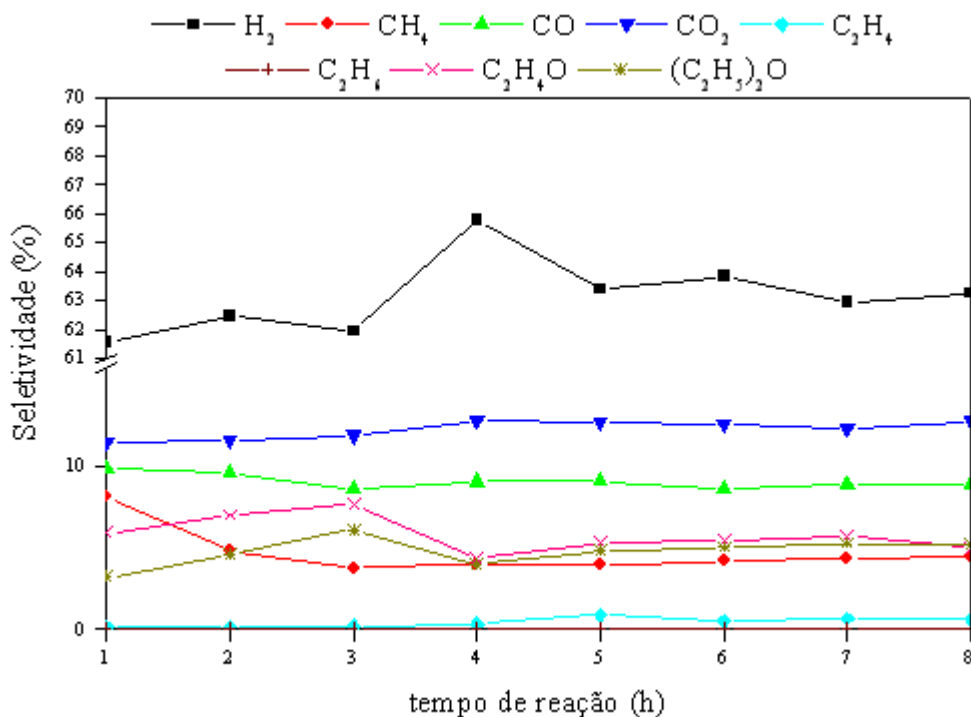


Figura 80 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o etanol e vapor d'água, para o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Pelos resultados mostrados acima nota-se a ocorrência significativa da reação de reforma (Equação 5), baseada na fração molar do CO₂, de aproximadamente 12%. As seletividades para CH₄ e CO, com valores médios de 5% e 9%, respectivamente, caracterizam a ocorrência da reação de decomposição do etanol, Equação 8.



A análise dos produtos permite concluir que aproximadamente 60% do H₂ produzido é oriundo da reação de reforma, enquanto 18% vêm da reação de reforma

incompleta do etanol (Equação 57) e aproximadamente 6% da reação de desidrogenação do etanol (Equação 12).



A sequência de reações ocorridas para esse catalisador é confirmada a partir da análise termodinâmica das reações de reforma e decomposição do etanol realizadas por HAGA *et al.* (1997), por meio da minimização da energia livre de *Gibbs*, cujos resultados, em função da temperatura, são mostrados na Figura 81. De acordo com essa análise, na temperatura de 400 °C, as reações de decomposição e reforma do etanol facilmente irão ocorrer, pois $\Delta G^0 < 0$, ao passo que a reforma do metano dificilmente ocorrerá, pois o valor da variação da energia livre de *Gibbs*, a esta temperatura, é suficientemente positivo. Assim, de acordo com HAGA *et al.* (1997), a reação de reforma ocorre diretamente, sem a formação do metano, conforme Equações 5 e 57.

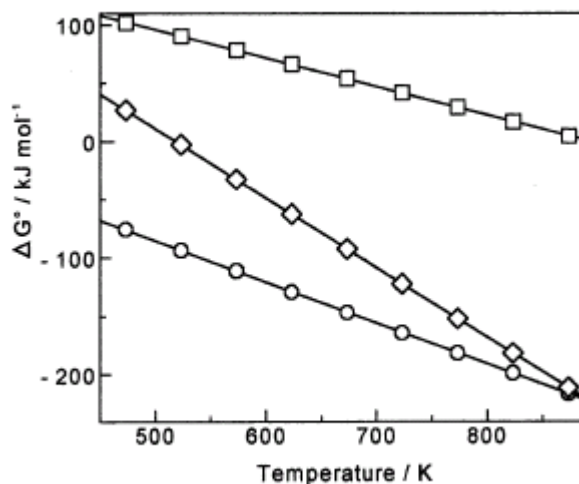


Figura 81 – Energia livre de *Gibbs* versus temperatura. (◇) $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$; (○) $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$; (□) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (HAGA *et al.*, 1997).

A atividade desse catalisador para a reação de reforma pode ser atribuída à elevada mobilidade dos grupos OH superficiais do suporte, como já verificado por AUPRÊTRE *et al.* (2002). Neste, os catalisadores 9,7% Ni/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ e 1% Rh/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂, mostraram-se os mais ativos para a reforma, dentre os diversos suportes analisados. Esses

resultados podem ser explicados a partir do mecanismo bifuncional proposto no trabalho de DUPREZ *et al.* (1982). De acordo com este mecanismo, o hidrocarboneto a ser reformado seria ativado na partícula metálica, enquanto a água seria ativada no suporte, como grupos hidroxila. Em tal esquema, suportes óxidos com alta mobilidade superficial de grupos OH⁻ podem ser considerados promotores na reação de reforma com vapor d'água.

Assim, uma vez que tanto o metal níquel quanto o suporte utilizados no catalisador são ativos para a reação de reforma (AUPRÊTRE *et al.*, 2002), pode-se afirmar que uma possível reação de desidratação, devido à elevada acidez do catalisador (Tabela 28) é seguida da reação de reforma do eteno formado como produto primário. LIMA *et al.* (2008), mediante a reação de reforma do etanol com vapor d'água sobre o catalisador Pt/CeZrO₂, também não verificaram o eteno dentre os produtos de reação. Outra explicação possível para a não obtenção de eteno entre os produtos de reação é que, apesar da elevada acidez do catalisador, determinada a partir da quimissorção de amônia sobre os sítios ácidos (Tabela 28), o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ não apresenta sítios ácidos específicos, acessíveis para a reação, conforme observado a partir da reação modelo de decomposição do isopropanol (Tabela 29), na qual não foi observada acidez. Além disso, pelos resultados de dispersão do Ni, pode-se concluir que a parcela de metal exposta na superfície do catalisador favorece a atividade catalítica para a reação de reforma do etanol, além de favorecer a estabilidade e a seletividade para a produção do hidrogênio, conforme verificado no trabalho de SUN *et al.* (2005).

Já o suporte Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, cujas seletividades são mostradas na Figura 82, tem como reação principal a desidratação de etanol a eteno, Equação 19, atribuída à elevada concentração de sítios ácidos fortes (Tabela 28).



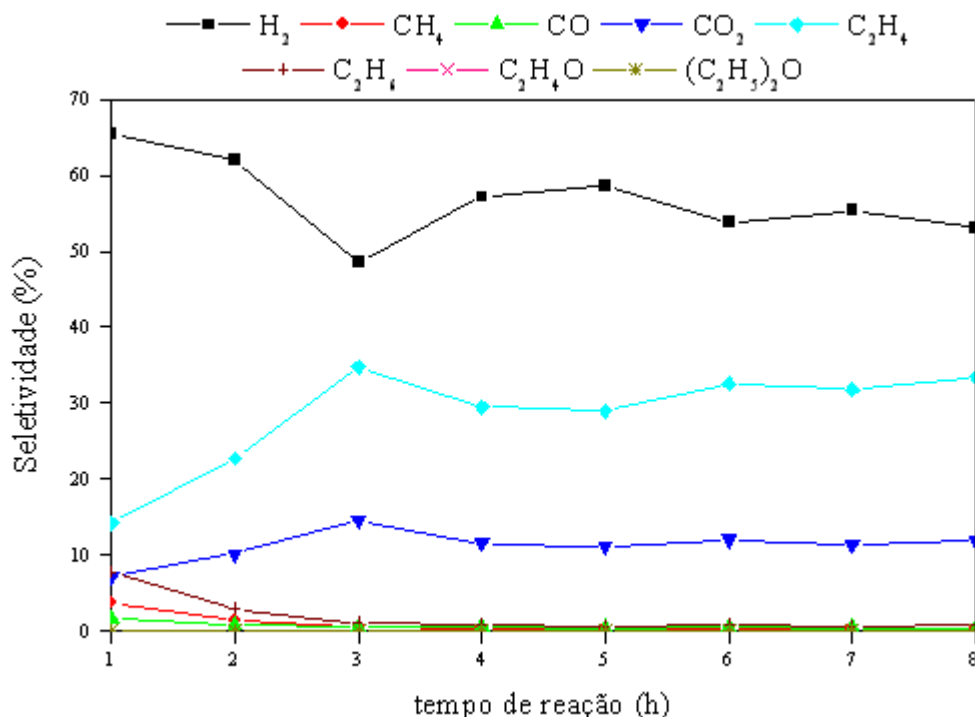


Figura 82 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o etanol e vapor d'água, para o suporte $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

O aumento acentuado na produção do eteno, até a terceira hora, pode indicar um aumento na acidez superficial do suporte, devido às condições reacionais empregadas, o que bloqueia a ocorrência de outras reações, como a decomposição. Este aumento da acidez, entretanto, parece contribuir para a reação de reforma, uma vez que a concentração do dióxido de carbono também é elevada, embora em menor extensão, com o aumento da produção de eteno.

A comparação dos resultados da reação para o catalisador $\text{Ni-Cu}/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e o suporte apontam que neste a obtenção de subprodutos é mínima, restringindo-se apenas ao eteno, produzido pelos sítios ácidos do suporte. Entretanto, a vazão mássica média de hidrogênio produzida ($0,02 \text{ g/h}$) é inferior à vazão mássica de H_2 produzida sobre o catalisador ($0,35 \text{ g/h}$).

A Figura 83 apresenta as seletividades para os produtos da reação, durante as 8 h analisadas, para o catalisador $\text{Ni-Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Nas quatro primeiras horas, as reações predominantes foram a desidratação do etanol a eteno (Equação 19) e a desidrogenação a acetaldeído (Equação 12). Neste caso, nota-se que o acetaldeído é um produto intermediário, que se decompõe em CH_4 e CO , mediante a Equação 14. Esses resultados estão de acordo com resultados encontrados no trabalho de GUARIDO *et al.* (2009), que

observaram, para o catalisador Cu/Nb₂O₅, a presença de produtos da decomposição, além de acetaldeído e eteno, com a reação realizada na temperatura de 400 °C.

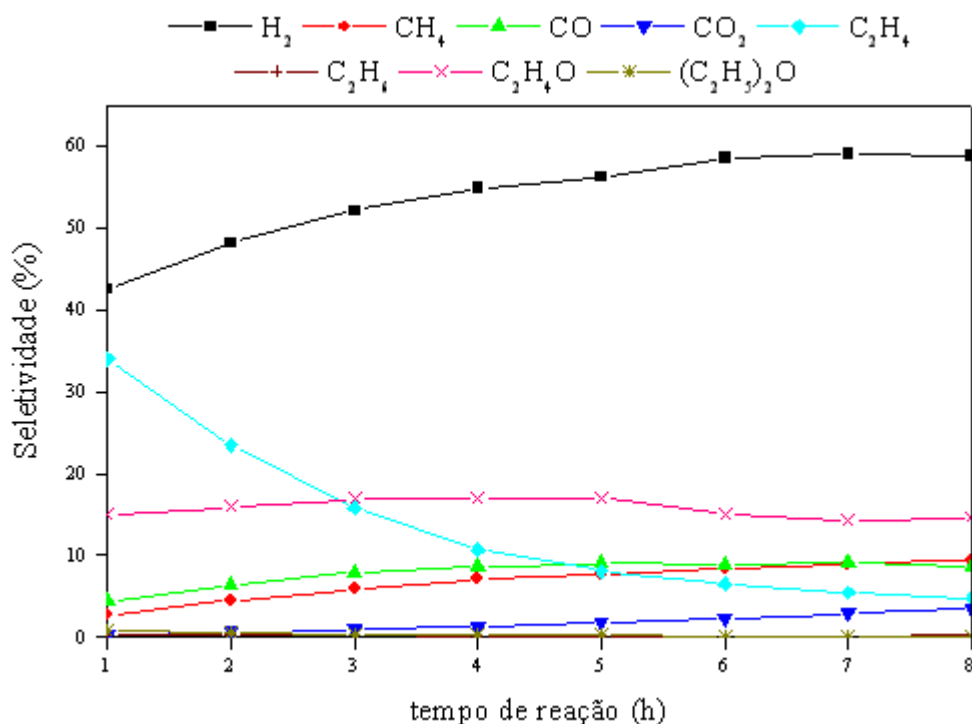


Figura 83 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o etanol e vapor d'água, para o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ °C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

A acentuada seletividade do catalisador para as reações de desidratação e desidrogenação do etanol é atribuída ao caráter ácido-básico deste. A elevada acidez específica e a basicidade do catalisador, determinadas pela reação de decomposição do isopropanol, cujos resultados são apresentados na Tabela 29, justificam a produção inicial de eteno e do acetaldeído, pois de acordo com KULKARNI e WACHS (2002), a desidratação do álcool é catalisada pelos sítios ácidos, enquanto a desidrogenação ocorre sobre os sítios ácidos e básicos adjacentes.

Com o transcorrer do tempo, a produção do eteno sofre uma queda acentuada, e a reação de desidrogenação passa a ser a reação principal sobre o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅.

Além do acetaldeído, os produtos de decomposição também se tornam relevantes. A queda na produção do eteno, acompanhada do aumento da seletividade para o hidrogênio, aponta para uma possível reação de decomposição do eteno, Equação 58, responsável também pela deposição de coque na superfície do catalisador e pela desativação catalítica observada na Figura 79, conforme já indicado por ALONSO *et al.* (2009).



Por meio da distribuição das seletividades para os produtos de reação, mostrados na Figura 83, pode-se afirmar que a deposição do carbono formada a partir da decomposição do eteno se dá preferencialmente sobre os sítios ácidos acessíveis ao etanol, os responsáveis pela reação de desidratação do álcool. Com a desativação dos sítios ácidos, nota-se a tendência para a ocorrência da reação de reforma do etanol (Equação 5), devido ao aumento na seletividade para o dióxido de carbono.



Ao se comparar os resultados de seletividade para o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅ aos resultados para o suporte puro, mostrados na Figura 84, nota-se que a produção de eteno é menor sobre o catalisador, o que favoreceu a reação de desidrogenação, com produção de acetaldeído em torno de um valor médio de 15% ao longo das 8 h. Isto se dá devido ao caráter ácido-básico do catalisador, uma vez que o suporte apresenta uma acidez levemente superior e uma basicidade inferior ao Ni-Cu/Nb₂O₅.

Como pode ser visto pela Figura 84, o suporte Nb₂O₅ mostrou-se ativo para a reação de desidratação do etanol a eteno (Equação 19), com um valor médio de seletividade de aproximadamente 79%. Também se observa a ocorrência da reação de desidrogenação (aproximadamente 10% de seletividade para acetaldeído). Contudo, a produção do hidrogênio encontra-se inferior a 10%, uma vez que este é consumido via reação de hidrogenação do eteno formando etano, mediante Equação 56.



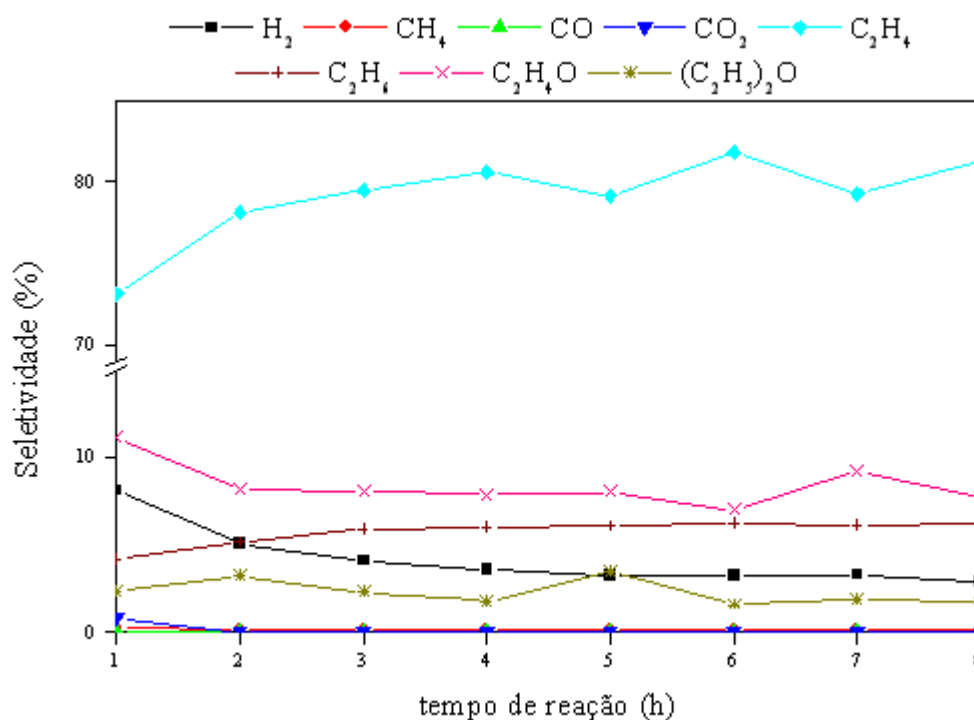


Figura 84 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o etanol e vapor d'água, para o suporte Nb₂O₅. Condições reacionais: m_{cat} = 2,5 g, T = 400 °C, velocidade espacial = 70 dm³/h.g_{cat} e H₂O/C₂H₅OH = 10:1.

Este comportamento reacional do suporte Nb₂O₅, com o aumento na seletividade para eteno, é atribuído à sua acidez. Comportamento similar foi observado em diversos trabalhos com o suporte Al₂O₃, cujas características ácidas foram atribuídas às elevadas seletividades para a reação de desidratação do etanol a eteno (BREEN *et al.*, 2002, LLORCA *et al.*, 2002).

Para o catalisador Ni-Cu/ZnO, cujas seletividades ao longo das oito horas são mostradas na Figura 85, a seletividade média para o H₂ é de aproximadamente 49% e não se observam produtos resultantes da reação de desidratação do etanol, éter e eteno.

O hidrogênio, sobre este catalisador, é principalmente obtido pelas reações de decomposição e desidrogenação do etanol, Equações 8 e 12. Após 4 h, a concentração de CO₂ no produto sofre um aumento, devido à reação de reforma do etanol com vapor d'água e também à reação de deslocamento (Equação 10). Resultados obtidos no trabalho de YANG *et al.* (2006), para a reação entre o etanol e água indicaram que na temperatura de 380 °C, as reações predominantes foram a reforma e a decomposição do etanol, além da desidrogenação a acetaldeído e da reação de deslocamento.



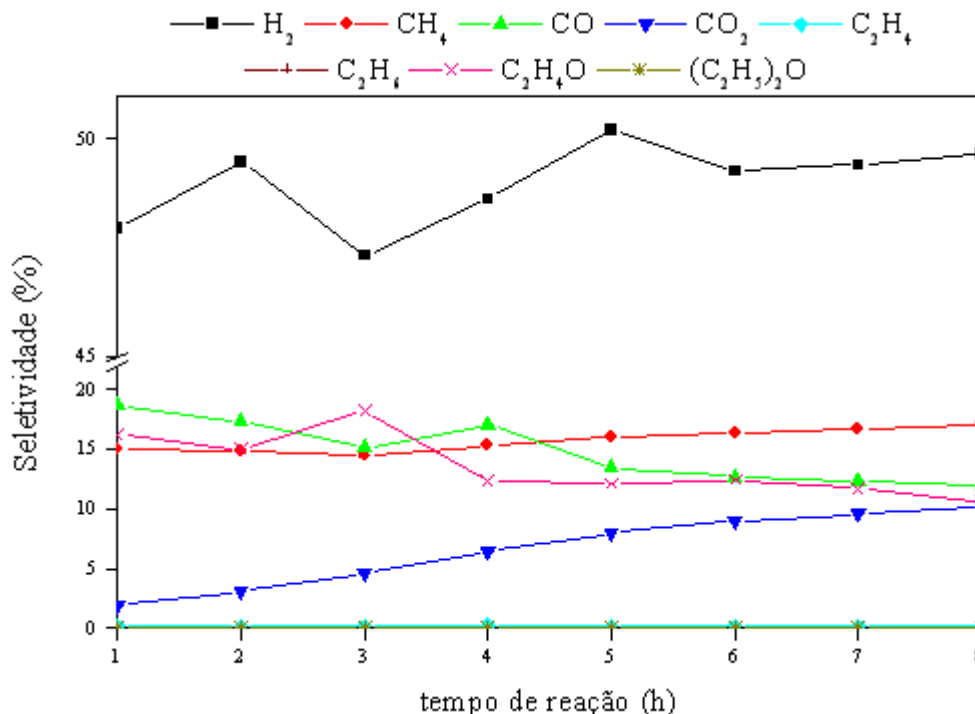


Figura 85 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o etanol e vapor d'água, para o catalisador Ni-Cu/ZnO. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5$ g, $T = 400$ °C, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

Já a reação entre o etanol e água, para o suporte ZnO, cujas seletividades são apresentadas na Figura 86, mostra comportamento diferenciado em relação ao pentóxido de nióbio. Com o ZnO, a seletividade para o H₂ se mantém praticamente constante ao longo das oito horas avaliadas, no valor de 53%. A produção do hidrogênio se dá quase exclusivamente a partir da reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído. De acordo com NI *et al.*, (2007), uma vez que a concentração de sítios ácidos específicos é pequena, não há produção de éter, e a produção do eteno é pequena, aproximadamente 2%.

Pela Figura 86 também é possível verificar que não há produção de metano e monóxido de carbono, os produtos de decomposição, nem dióxido de carbono, devido à reação de reforma do etanol. Apenas na primeira hora analisada é possível constatar a presença de uma pequena quantidade de CO₂ (aproximadamente 1%), resultado da reforma do etanol. Passada a primeira hora, o catalisador torna-se completamente inativo para a reforma, e ocorre um ligeiro aumento na seletividade para o eteno, atribuído à acidez específica deste suporte.

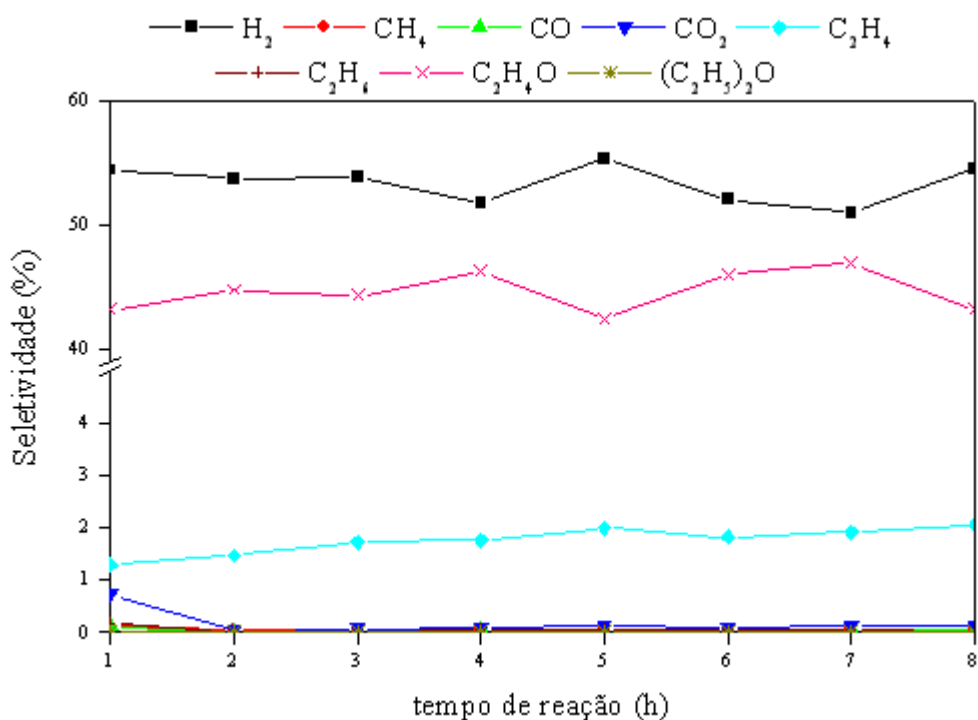


Figura 86 – Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação entre o etanol e vapor d'água, para o suporte ZnO. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$.

A influência da adição dos metais pode ser verificada pela comparação dos resultados de seletividade para o suporte ZnO e para o catalisador Ni-Cu/ZnO. A seletividade deste catalisador para a reação de decomposição do etanol é conferida à adição do níquel (10%), de acordo com resultados obtidos por HOMS *et al.* (2006) e DENIS *et al.* (2008), sobre catalisadores monometálicos 10% Ni/ZnO que tiveram favorecida a reação de decomposição do etanol.

A Figura 87 mostra a estabilidade catalítica para os catalisadores e suportes analisados nessa segunda etapa. A estabilidade catalítica foi determinada com base na produção do hidrogênio em razão da quantidade molar de etanol alimentado ao sistema. Para ter-se uma idéia da estabilidade do catalisador ao longo das 8 h avaliadas, a estabilidade determinada é um valor médio entre o intervalo de reação estudado.

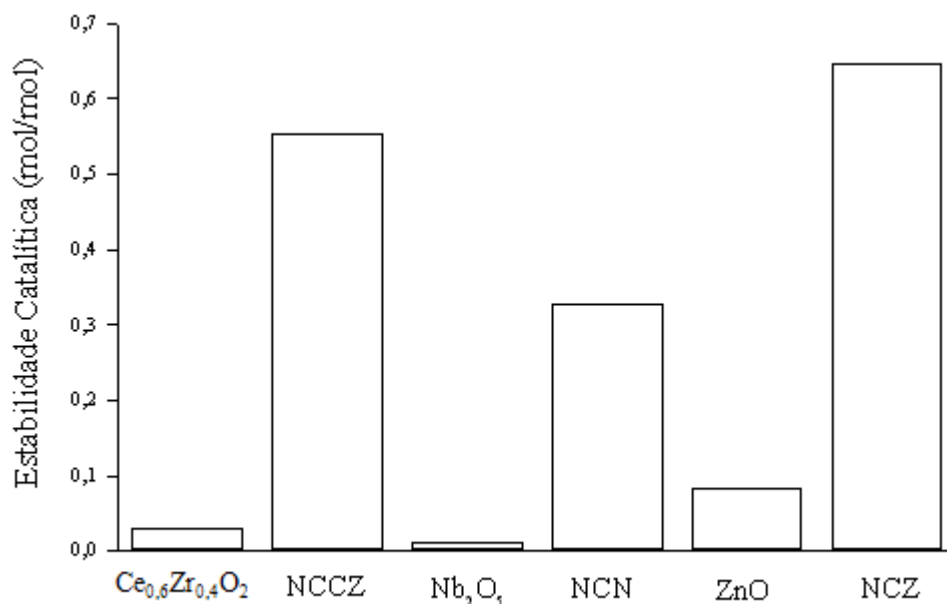


Figura 87 – Estabilidade catalítica média para a produção do hidrogênio para os catalisadores e respectivos suportes.

Apesar do catalisador Ni-Cu/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ apresentar o melhor desempenho com relação à reação de reforma do etanol, mantendo também uma estabilidade elevada para a produção do hidrogênio ao longo das 8 h de teste, o catalisador Ni-Cu/ZnO apresentou a mais elevada estabilidade catalítica média para a produção do hidrogênio, a despeito da acentuada desativação catalítica, mostrada na Figura 79. A comparação dos resultados de estabilidade e desativação catalítica para o catalisador Ni-Cu/ZnO indica que a queda na atividade deste catalisador não afetou o seu desempenho para a produção de H_2 .

Em geral, os resultados para a reforma de etanol mostraram a importância da escolha do suporte. Um suporte ácido foi responsável por promover uma interação metal-suporte necessária para a estabilidade, a atividade e a seletividade para a reação. Contudo, esses sítios não devem ter acidez muito forte e estarem acessíveis ao reagente etanol, uma vez que eles se mostraram responsáveis pelas reações de desidratação do álcool, formando eteno e éter, que reduzem a seletividade para a reação de reforma, conforme observado no trabalho de FURTADO *et al.* (2009).

4.5 – Reação de Reforma Oxidativa do Etanol

A análise da reação de reforma do etanol mostrou que a alimentação dos reagentes a uma velocidade espacial de $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e a uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ igual a 10,

juntamente com a temperatura de reação de 400 °C, resultaram no mais elevado rendimento para a produção do hidrogênio. Em adição, a primeira etapa do trabalho apontou o Ni como a melhor fase ativa, em conjunto com o cobre, em catalisadores bimetalicos, para a reforma do etanol. Assim, a reação de reforma oxidativa do etanol foi realizada sobre os diversos catalisadores Ni/Cu, mediante a adição de oxigênio, com uma razão molar de alimentação O_2/C_2H_5OH igual a 0,8, visando a comparação do efeito da adição do oxigênio, no rendimento da reação para a produção do H_2 . A relação água/etanol foi mantida em 10.

A seleção da quantidade de oxigênio alimentada ao reator foi feita a partir de trabalhos prévios (YOUN *et al.*, 2007, YOUN *et al.*, 2006, COMAS *et al.*, 2004), nos quais a alimentação de oxigênio a uma razão molar O_2/C_2H_5OH igual a 0,8 ou próxima, maximizou a produção do hidrogênio ao mesmo tempo em que reduziu a quantidade de metano no produto final.

4.5.1 – Conversão dos Reagentes e Desativação Catalítica

A conversão para os reagentes, etanol e oxigênio foi determinada conforme a Equação 52. A conversão do oxigênio foi completa ao longo das 8 h analisadas para todas as amostras. A única exceção foi o catalisador Ni-Cu/ γ - Al_2O_3 , cujo valor da conversão oscilou entre 96% e 100%, alcançando, em $t = 2$ h, o valor de conversão de 73%. Para o etanol, o perfil de conversão ao longo das 8 h é mostrado na Figura 88.

O catalisador mais estável para a reforma oxidativa do etanol foi o Ni-Cu/ α - Al_2O_3 , ao passo que o Ni-Cu/ $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ teve uma redução acentuada na conversão de 92% para 78% ao longo das 8 h. Para os demais catalisadores, nota-se que a conversão do etanol se manteve praticamente constante, com uma ligeira elevação com o decorrer da reação, especialmente o catalisador Ni-Cu/ZnO.

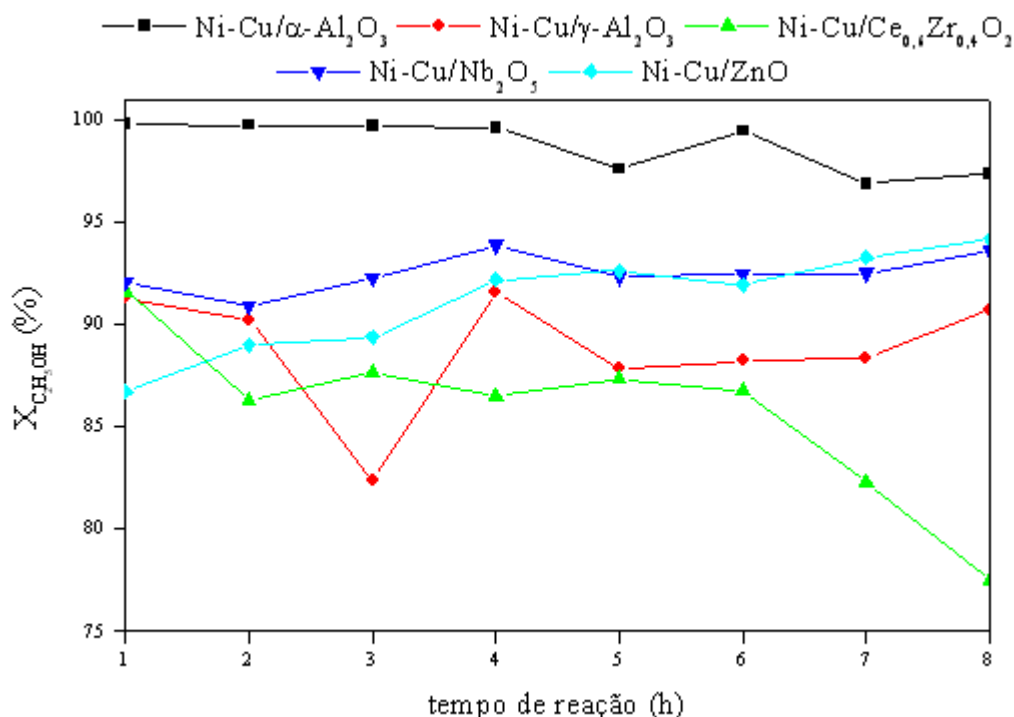


Figura 88 – Conversão do etanol versus tempo de reação, durante a reação de reforma oxidativa do etanol, para os catalisadores Ni-Cu nos diversos suportes. $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70\text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

Para avaliar e comparar a atividade catalítica ao longo das 8 h de teste, a desativação catalítica foi determinada para os catalisadores analisados. Os resultados, mostrados na Figura 89, apontam a maior desativação, superior a 15%, para o catalisador Ni-Cu/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, enquanto os catalisadores suportados em Nb_2O_5 e ZnO não apresentaram desativação ao longo do teste. Esses resultados, quando comparados com os resultados de desativação mediante a reação de reforma (Figura 79), mostram a influência do oxigênio na estabilidade catalítica. O catalisador Ni-Cu/ ZnO , cuja desativação catalítica, no decorrer da reação de reforma do etanol foi de aproximadamente 90%, se mostrou totalmente estável pela presença do oxigênio na mistura reagente. Este fato pode estar associado a uma possível inibição da desativação mediante a reação de oxidação do coque depositado na superfície do catalisador (LIMA *et al.*, 2008, NI *et al.*, 2007).

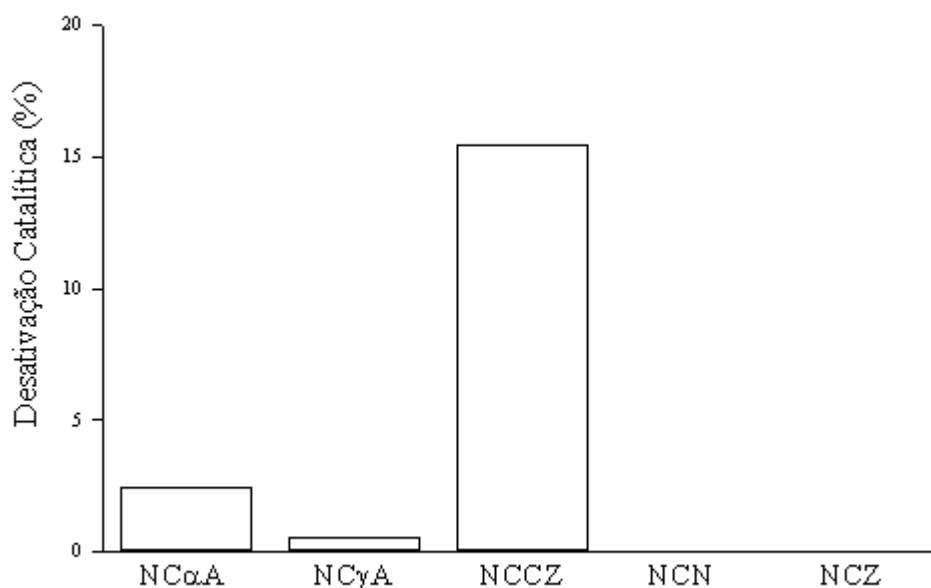


Figura 89 – Desativação catalítica, após 8 h de teste, para os catalisadores Ni/Cu avaliados na reforma oxidativa do etanol. T = 400 °C, velocidade espacial = 70 dm³/h.g_{cat}, H₂O/C₂H₅OH = 10 e O₂/C₂H₅OH = 0,8.

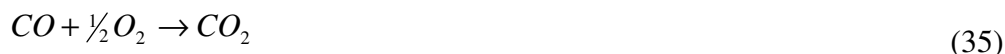
4.5.2 – Seletividade Catalítica e Estabilidade para a Produção do H₂

As seletividades para os produtos considerados para a reação de reforma oxidativa do etanol, sobre os diversos catalisadores, são mostradas nas Figuras 90 a 94.

No catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ (Figura 90), o produto principal da reação de reforma oxidativa do etanol é o CO₂, seguido de C₂H₄O e H₂. A produção do C₂H₄ foi associada à reação de desidratação do etanol sobre os sítios ácidos da γ -Al₂O₃. Na presença de oxigênio, a produção do acetaldeído pode ocorrer mediante a reação de oxidação parcial do etanol, conforme Equação 59. A quantidade de monóxido de carbono no produto final manteve-se constante, em aproximadamente 5%, ao longo das 8 h. A produção do CO é atribuída à reação de oxidação parcial do etanol (Equação 60), à qual também é atribuída a produção do H₂, de acordo com o estudo de oxidação parcial realizado por GUARIDO *et al.* (2009) sobre o catalisador Cu/Nb₂O₅.



Pela distribuição dos produtos, se pode afirmar que a produção do CO_2 se deu principalmente devido à reação de oxidação completa do etanol, conforme Equação 24. Contudo, a produção do CO_2 também pode se dar pela reação de oxidação do CO (Equação 35), a qual, de acordo com BISWAS e KUNZRU (2008) é favorecida para razões $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > 0,5$.



A comparação das reações de reforma (Figura 58) e reforma oxidativa do etanol, mostra o efeito marcante da adição de oxigênio nas concentrações de hidrogênio, dióxido de carbono, eteno e éter dietílico. Com exceção do CO_2 , a adição de oxigênio provocou uma redução acentuada na concentração desses produtos.

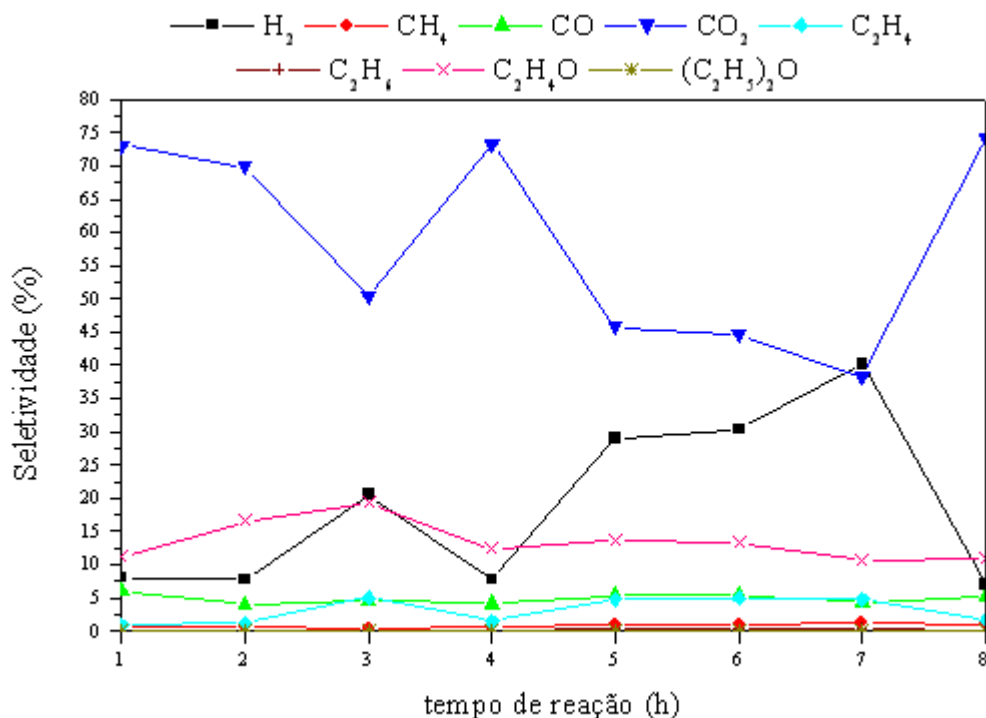


Figura 90 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/ γ - Al_2O_3 . Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5$ g, $T = 400$ °C, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

Na Figura 91 são mostradas as seletividades para os produtos da reação sobre o catalisador Ni-Cu/ α - Al_2O_3 . Pelos resultados, pode-se concluir que o acetaldeído foi

produzido como um produto primário, a partir da reação de desidrogenação do etanol (Equação 12), sendo posteriormente decomposto em CH_4 e CO conforme Equação 14 ou oxidação parcial, Equação 57.



A produção do acetaldeído é marcadamente reduzida na presença de oxigênio devido à mais alta taxa de reação de combustão do etanol (Equação 24) comparada à reação de desidrogenação do etanol, da mesma forma que observado por BISWAS e KUNZRU (2008). Como já verificado anteriormente (COMAS *et al.*, 2004), a produção do monóxido de carbono não é afetada pela adição do oxigênio à mistura reagente.

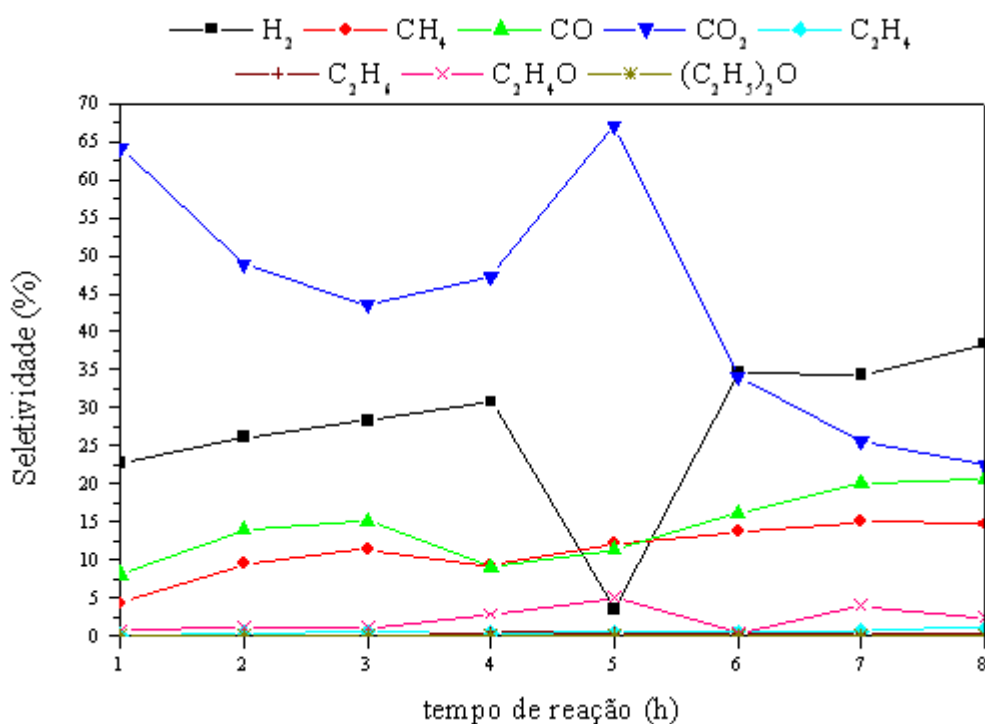


Figura 91 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de reforma oxidativa do etanol, para o catalisador $\text{Ni-Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

A análise do desenvolvimento reacional ao longo das 8 h aponta um favorecimento, com o decorrer do tempo, para a reação de reforma oxidativa do etanol, marcada pelo decréscimo na produção do CO_2 , seguida pela elevação na produção do hidrogênio.

Como pode ser observado pela comparação das Figuras 62 e 91, a adição do oxigênio, na reação sobre o catalisador Ni-Cu/ α -Al₂O₃, não afetou apenas a produção do acetaldeído, mas principalmente houve uma queda na quantidade de hidrogênio presente no produto final.

Na quinta hora de reação observou-se uma mudança repentina nas seletividades para CO₂ e H₂ para a reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador Ni-Cu/ α -Al₂O₃. Devido ao perfil das seletividades mostrados na Figura 91, pode-se afirmar que essa flutuação tenha ocorrido devido a um aumento eventual da temperatura ou mesmo flutuação na percentagem de oxigênio na mistura reacional.

Na Figura 92 estão as seletividades para os produtos da reação sobre o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. Nota-se uma leve queda na produção do hidrogênio ao longo das 8 h analisadas. Esta queda é acompanhada por um aumento na produção de dióxido de carbono e acetaldeído, produzidos a partir da oxidação do etanol, conforme Equações 24 e 59, respectivamente.



Também é possível observar uma ligeira queda na quantidade de CO e CH₄ ao longo do teste catalítico, possivelmente devido à desativação dos sítios responsáveis pela reação de decomposição do acetaldeído (Equação 14), ativos nas quatro primeiras horas.



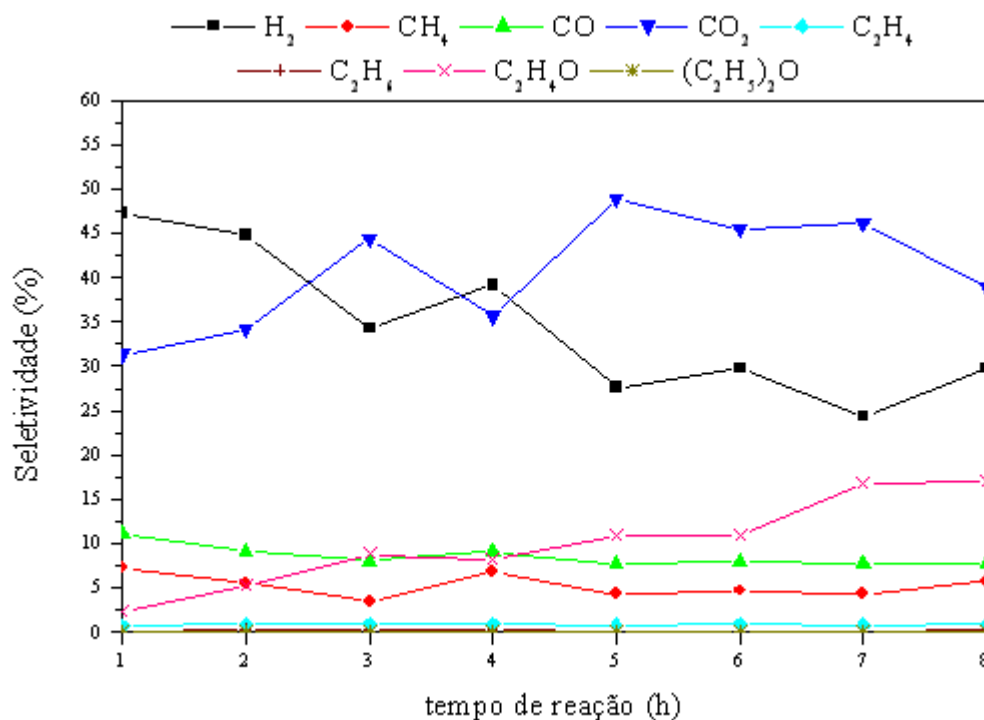


Figura 92 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

O efeito da adição do oxigênio pode ser observado ao se comparar os resultados da reação de reforma aos resultados da reforma oxidativa (Figuras 80 e 92, respectivamente). Sem a adição do oxigênio, o catalisador se mostrou ativo para a reação de reforma, com um elevado rendimento para a produção do hidrogênio, além de manter a atividade catalítica ao longo das 8 h, marcada pela conversão estável do etanol, como mostrado na Figura 78. Com a adição do oxigênio, a queda no desempenho catalítico foi verificada mediante a elevada desativação, superior a 15%, redução na produção do hidrogênio e elevação acentuada na quantidade dos produtos oriundos da reação de oxidação. Isto é atribuído ao excesso de oxigênio, conforme verificado por YOUN *et al.* (2008), uma vez que o suporte Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ apresenta uma grande quantidade de oxigênio na superfície do catalisador.

A produção do hidrogênio a partir da reação de reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅, cujos resultados são mostrados na Figura 93, aponta a estabilidade catalítica, com produção do gás em torno de 30% e 35%. Os resultados também mostram a produção de CO e CH₄, oriundos da reação de decomposição do acetaldeído formado como produto primário a partir da reação de oxidação parcial do etanol.

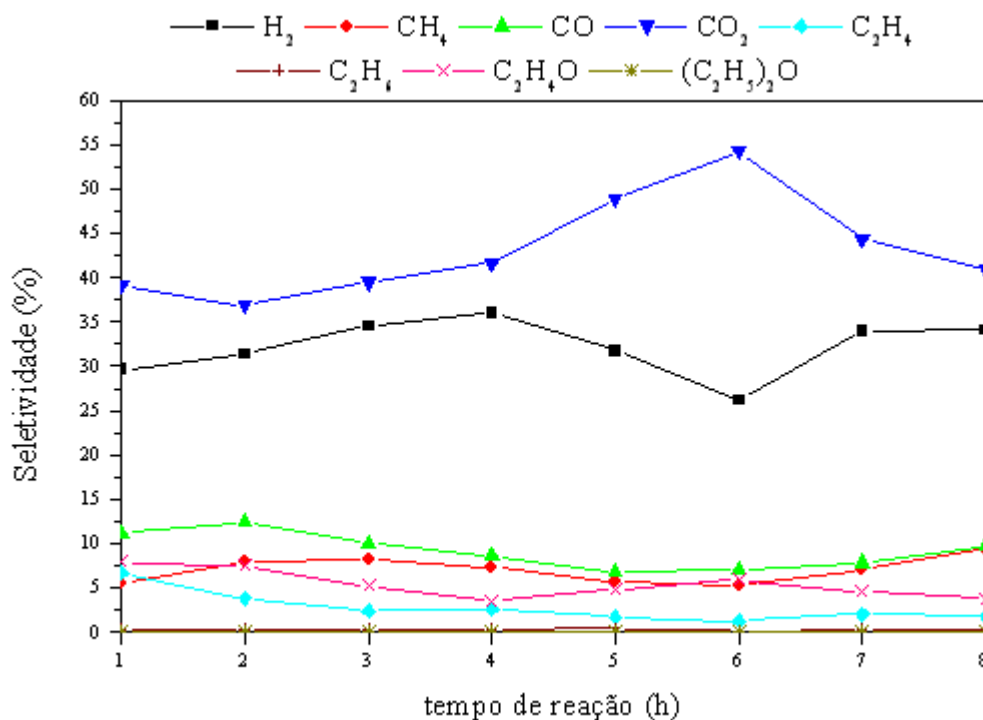


Figura 93 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.

A baixa concentração de metano no efluente do reator é atribuída à ocorrência da reação de oxidação do CH₄ (Equação 61). A partir da segunda hora ocorre a desativação dos sítios responsáveis pela oxidação do metano, ao mesmo tempo em que o catalisador torna-se ativo para a reação de deslocamento (Equação 10), caracterizada pela redução da quantidade de CO acompanhada pela elevação nas quantidades de CO₂ e H₂.



Na Figura 94, as seletividades para H₂ e CO₂, para a reação sobre o catalisador Ni-Cu/ZnO, indicam a ocorrência da reação de reforma oxidativa do etanol como reação principal. Além disso, a presença do oxigênio provoca a oxidação de parte do hidrogênio formado, a partir da Equação 62.

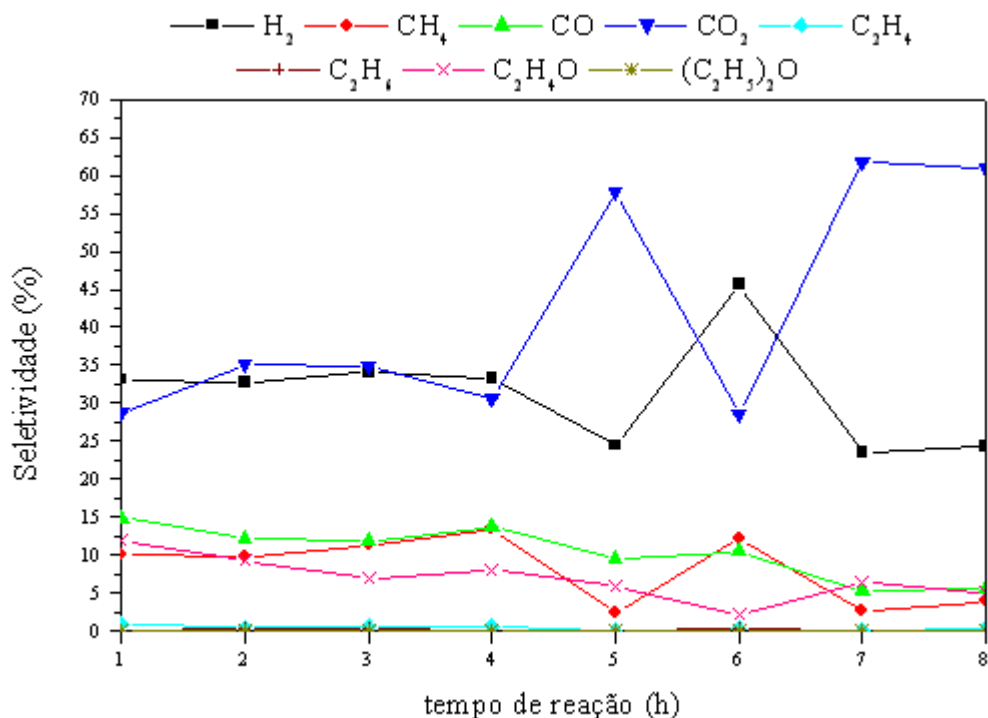


Figura 94 - Seletividades, em função do tempo, para os produtos da reação de reforma oxidativa do etanol, para o catalisador Ni-Cu/ZnO. Condições reacionais: $m_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade espacial = $70 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,8$.



A presença de CH_4 , CO e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ apontam para a ocorrência da reação de decomposição do acetaldeído formado. Em alguns pontos analisados, nota-se a possibilidade de ocorrência da reação de oxidação do metano. A capacidade do catalisador para a reação de deslocamento também é verificada.

Em geral, a adição do oxigênio à mistura reagente provocou uma redução na produção do hidrogênio, quando comparada à reação de reforma do etanol com vapor d'água. Entretanto, mesmo com a redução na produção do hidrogênio, a seletividade média para o H_2 ainda pode ser considerada satisfatória, uma vez que a fração molar máxima de hidrogênio, para a reação realizada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de oxigênio é igual a 0,17, segundo SILVA JÚNIOR *et al.* (2001).

A elevada produção do CO_2 também foi verificada, o que pode indicar a presença de um excesso de oxigênio na alimentação. Isto é comprovado mediante a ocorrência de reações de oxidação do hidrogênio e do metano, que ocorrem, segundo COMAS *et al.* (2004) perante uma grande quantidade do oxidante. Assim, buscando otimizar as condições reacionais visando maximizar a produção do hidrogênio, a redução na

quantidade de oxigênio adicionada à mistura reagente deve ser avaliada, para favorecer a reação de reforma oxidativa ao invés da reação de combustão.

Os resultados da seletividade para o hidrogênio e também de conversão do etanol (Figura 88), apontaram a grande variação na extensão da reforma oxidativa do etanol com o suporte utilizado, conforme afirmado anteriormente por NI *et al.* (2007).

Na reforma oxidativa nota-se que os catalisadores mais seletivos ao hidrogênio, NCN e NCZ, não são os mais seletivos na reforma com vapor d'água.

5 – CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização dos catalisadores empregadas mostraram que:

- O suporte exerceu grande influência na redutibilidade dos catalisadores;
- O CuO se apresentou sob a forma de cristalitos com forte interação com o suporte, para os catalisadores Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, Pt-Cu/ α -Al₂O₃ e Ni-Cu/Nb₂O₅. Já para os catalisadores Ni-Cu/ α -Al₂O₃, Pt-Cu/ γ -Al₂O₃, Pt-Cu/ α -Al₂O₃ e Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, a fase CuO se apresentou dispersa e com fraca interação com o suporte, facilitando a redução;
- Para o catalisador Ni-Cu/ γ -Al₂O₃, verificou-se a presença da fase NiAl₂O₄, resultante da difusão dos íons Ni²⁺ nos poros do suporte, e também de um aluminato de níquel não-estequiométrico altamente disperso, cuja interação com o suporte é menos intensa que a anterior;
- Para o catalisador Ni-Cu/ α -Al₂O₃, a caracterização apontou a existência do NiO altamente disperso na superfície, com fraca interação com o suporte, resultado do alto teor de níquel no catalisador. Também foi possível constatar a existência de NiO com forte interação com o suporte, porém sem formação do aluminato;
- Em ambos os catalisadores de platina, foram verificados *spillover* de H₂ durante a redução do CuO, e a ocorrência da platina metálica (Pt⁰), mesmo nas amostras calcinadas;
- O pico de redução do Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ caracterizou a formação da solução sólida pelo óxido misto de cério e zircônio, como resultado da incorporação do ZrO₂ ao CeO₂;
- Para o catalisador Ni-Cu/Nb₂O₅, verificou-se a presença de espécies de NiO sob a forma de cristalitos dispersos no suporte e também sob forte interação com o suporte, formando a fase NiNb₂O₆ estequiométrica e a fase Ni_{0,33}Nb_{24,66}O₁₂, não-estequiométrica;
- Observou-se forte interação entre os óxidos de cobre e níquel para o catalisador Ni-Cu/ZnO, resultante da etapa de calcinação da amostra;
- O suporte γ -Al₂O₃ apresentou uma elevada concentração de sítios ácidos, sendo estes em sua maioria sítios ácidos fracos. A impregnação dos metais provocou um aumento na concentração desses sítios, devido ao caráter ácido dos óxidos resultantes da calcinação;
- O suporte α -Al₂O₃ não apresentou sítios ácidos, e a impregnação dos metais praticamente não alterou o caráter não ácido do catalisador;
- Para ambos os suportes alumina, os sítios ácidos dos catalisadores não se encontravam acessíveis ao reagente etanol;

- Com o suporte $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, a impregnação dos metais ocasionou uma redução na concentração total de sítios ácidos em relação ao suporte, além de alterar a força ácida desses sítios, devido à preferência da fase metálica em ocupar os sítios ácidos fortes do suporte;
- A adição dos metais ao suporte ZnO , não foi suficiente para provocar um aumento considerável na acidez deste;
- Para o Nb_2O_5 , a impregnação dos metais diminuiu a acidez total e aumentou a força ácida desses sítios;
- Não se verificou uma relação estabelecida entre a acidez total e a específica dos catalisadores;
- Partículas de níquel de menor diâmetro favoreceram uma maior dispersão destas na superfície do catalisador.

Os resultados da reação de reforma do etanol com vapor d'água revelaram que:

- A produção de hidrogênio foi favorecida com a adição de maior quantidade de água na alimentação e com uma maior velocidade espacial dos reagentes;
- As condições reacionais que favoreceram a produção do hidrogênio contribuíram para minimizar a quantidade de eteno no produto final;
- Catalisadores Ni-Cu se mostraram promissores para a reação de reforma do etanol, não sendo necessária a adição de metais nobres para alcançar desempenho satisfatório para a produção de H_2 a partir do etanol;
- O catalisador Ni-Cu/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ se mostrou o mais estável com relação à conversão do etanol e desativação catalítica. A elevada mobilidade dos grupos OH superficiais favoreceram a ocorrência da reação de reforma do etanol;
- O desempenho dos catalisadores Ni-Cu está diretamente relacionado ao suporte utilizado. Um suporte ácido promoveu uma interação metal-suporte, necessária para a síntese de catalisadores para a reação de reforma do etanol;
- Sítios ácidos fortes são responsáveis pela reação de desidratação do etanol, formando eteno e éter, enquanto o Ni metálico é responsável pela quebra da ligação carbono-carbono, aumentando a produção de compostos C1;
- Com exceção do catalisador Ni-Cu/ $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, o hidrogênio foi produzido principalmente pela reação de desidrogenação do etanol;
- A queda na conversão de etanol no transcorrer do teste foi devida à deposição de coque e também à sinterização das partículas metálicas devido às condições reacionais empregadas.

- As condições reacionais empregadas foram responsáveis por conferir ao catalisador um caráter ácido, o que favoreceu as reações de desidratação;
- A impregnação dos metais, de um modo geral, resultou em um aumento na produção do hidrogênio. A rota de produção desse gás é dependente da formulação catalítica e depende fortemente do suporte utilizado.

Com a adição de oxigênio na alimentação dos reagentes, os resultados mostraram que:

- A conversão de etanol e a produção de hidrogênio sofreram alterações com a adição de oxigênio na alimentação;
- A presença do oxigênio inibiu a desativação catalítica mediante a reação de oxidação do coque depositado na superfície do catalisador;
- O catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ foi o menos estável para a reação, enquanto o catalisador Ni-Cu/ α -Al₂O₃ apresentou a mais elevada estabilidade para a reforma oxidativa do etanol;
- As mais elevadas produções de hidrogênio foram obtidas para os catalisadores Ni-Cu/Nb₂O₅ e Ni-Cu/ZnO
- A acentuada quantidade de CO₂ no produto final, resultante das reações de oxidação do etanol e oxidação parcial do CO, apontou um excesso de O₂ na alimentação, responsável pelas reações de oxidação do H₂ e CH₄;
- A reação de reforma oxidativa do etanol não é favorável em catalisadores cujo suporte apresenta grande quantidade de átomos de oxigênio na superfície.

De um modo geral podemos concluir que essa tese contribuiu para uma melhor compreensão do mecanismo de reação de reforma do etanol com vapor d'água, evidenciando que no caso do mecanismo não passar pela desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído, como ocorre para o catalisador Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂, tem-se melhor rendimento em hidrogênio e menor formação de subprodutos.

Outra conclusão geral importante é que os melhores catalisadores de reforma não foram os melhores na reforma oxidativa, mostrando que na presença de oxigênio a produção de hidrogênio ocorre por outro mecanismo.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUDHEIR, A., AKANDE, A., IDEM, R., DALAI, A., 2006, “Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 31, pp. 752-761.
- ADAMOWSKA, M., KRZTOŃ, A., NAJBAR, M., CAMRA, J., DJÉGA-MARIADASSOU, G., DA COSTA, P., 2009, “Ceria-zirconia-supported rhodium catalyst for NO_x reduction from coal combustion flue gases”, *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 90, pp. 535-544.
- AI, M., SUZUKI, S., 1973, “Oxidation activity and acidity of MoO₃-P₂O₅ catalysts”, *J. Catalysis*, v. 30, pp. 362-371.
- ALBERTON, A. L., SOUZA, M. M. V. M., SCHMAL, M., 2007, “Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts”, *Catalysis Today*, v. 123, pp. 257-264.
- ALONSO, C. G., 2008, *Catalisadores para a produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e vapor d'água*. Tese de D.Sc., UEM, Maringá, PR, Brasil.
- ALONSO, C. G., FURTADO, A. C., CANTÃO, M. P., SANTOS, O. A. A., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., 2009, “Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 3333-3341.
- ARAÚJO, A., 2001, “Catalisadores e análise térmica: TG/DTG e DTA” In: *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, pp. 263-286, UFSCar, São Carlos.
- ARTEAGA, L. E., PERALTA, L. M., KAFAROV, V., CASAS, Y., GONZALES, E., 2008, “Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system”, *Chemical Engineering Journal*, v. 136, pp. 256-266.
- AUPRÊTRE, F., DESCORME, C., DUPREZ, D., 2002, “Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts”, *Catalysis Communications*, v. 3, pp. 263-267.
- AYABE, S., OMOTO, H., UTAKA, T., KIKUCHI, R., SASAKI, K., TERAOKA, Y., EGUCHI, K., 2003, “Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts”, *Appl. Catal. A: General*, v. 241, pp. 261-269.

- BERGAMASCHI, V. S., CARVALHO, F. M. S., RODRIGUES, C., FERNANDES, D. B., 2005, "Preparation and evaluation of zirconia microspheres as inorganic exchanger in adsorption of copper and nickel ions and as catalyst in hydrogen production from bioethanol", *Chemical Engineering Journal*, v. 112, pp. 153-158.
- BI, J., HONG, Y., LEE, C., YEH, C., WANG, C., 2007, "Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol", *Catalysis Today*, v. 129, pp. 322-329.
- BIROT, A., EPRON, F., DESCORME, C., DUPREZ, D., 2008, "Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Impact of the CO-CO₂-CH₄ interconversion reactions on the H₂ production", *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 79, pp. 17-25.
- BISWAS, P., KUNZRU, D., 2007, "Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 969-980.
- BISWAS, P., KUNZRU, D., 2008, "Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst", *Chemical Engineering Journal*, v. 136, pp. 41-49.
- BOUDJAHM, A. G., MONTEVERDI, S., MERCY, M., BETTAHAR, M. M., 2004, "Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine", *J. Catalysis*, v. 221, pp. 325-334.
- BREEN, J. P., BURCH, R., COLEMAN, H. M., 2002, "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications", *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 39, pp. 65-74.
- CAMPOS-SKROBOT, F. C., RIZZO-DOMINGUES, R. C. P., FERNANDES MACHADO, N. R. C., CANTÃO, M. P., 2008, "Novel zeolite-supported rhodium catalysts for ethanol steam reforming", *J. Power Sources*, v. 183, pp. 713-716.
- CASANOVAS, A., LLORCA, J., HOMS, N., FIERRO, J. L. G., DE LA PISCINA, P. R., 2006, "Ethanol reforming processes over ZnO-supported palladium catalysts: Effect of alloy formation", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 250, pp. 44-49.
- CAVALLARO, S., MONDELLO, N., FRENI, S., 2001, "Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate", *J. Power Sources*, v. 102, pp. 198-204.
- CHARY, K. V. R., LAKSHMI, K. S., RAO, P. V. R., RAO, K. S. R., PAPADAKI, M., 2004, "Characterization and catalytic properties of niobia supported nickel catalysts in the hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene", *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 223, pp. 353-361.

- CHOI, Y. H., LEE, W. Y., 2001, "Effect of second metals and Cu content on catalyst performance of Ni-Cu/SiO₂ in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane into vinyl chloride monomer", *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 174, pp. 193-204.
- COMAS, J., MARIÑO, F., LABORDE, M., AMADEO, N., 2004, "Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst", *Chemical Engineering Journal*, v. 98, pp. 61-68.
- CORDERO, R. L., 2001, "Caracterización de catalizadores por TPR, TPO y TPS" In: *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, pp. 307-327, UFSCar, São Carlos.
- DENIS, A., GRZEGORCZYK, W., GAC, W., MACHOCKI, A., 2008, "Steam reforming of ethanol over Ni/supported catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications", *Catalysis Today*, v. 137, pp. 453-459.
- DIAGNE, C., IDRIS, H., PEARSON, K., GÓMEZ-GARCÍA, M. A., KIENNEMANN, A., 2004, "Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂", *C. R. Chimie*, v. 7, pp. 617-622.
- DIETZ, W. A., 1967, "Response factors for gas chromatographic analyses", *J. Gas Chromatography*, v. 5, pp. 68-71.
- DOW, W., WANG, Y., HUANG, T., 2000, "TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalyst", *Appl. Catal. A: General*, v. 190, pp. 25-34.
- DUPREZ, D., PEREIRA, P., MILOUDI, A., MAUREL, R., 1982, "Steam dealkylation of aromatic hydrocarbons II. Role of the support and kinetic pathway of oxygenated species in toluene steam dealkylation over group VIII metal catalysts", *J. Catalysis*, v. 75, pp. 151-163.
- EWING, G. W., 1972, *Métodos instrumentais de análise química*, v. 1, São Paulo, Edgard Blücher – Ed. da Universidade de São Paulo.
- FATSIKOSTAS, A. N., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., 2002, "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol", *Catalysis Today*, v. 75, pp. 145-155.
- FERNANDES-MACHADO, N. R. C., 1995, *Estudo da interação de cobre com os suportes ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ e efeitos sobre a reforma do metanol*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FERNANDES-MACHADO, N. R. C., PEGUIN, R. P. S., RIZZO, R. C. P., 1999, "Comparação entre o desempenho de catalisadores Cu/ZnO e Cu/Nb₂O₅ na produção

- de hidrogênio através da reforma do etanol”. In: *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, pp. 193-200.
- FIERRO, V., AKDIM, O., PROVENDIER, H., MIRODATOS, C., 2005, “Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts”, *J. Power Sources*, v. 145, pp. 659-666.
- FIGUEIREDO, J. L., ÓRFÃO, J. J. M., 2001, “Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos” In: *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, pp. 1-24, UFSCar, São Carlos.
- FISHTIK, I., ALEXANDER, A., DATTA, R., GEANA, D., 2000, “A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 25, pp. 31-45.
- FRUSTERI, F., FRENI, S., SPADARO, L., CHIODO, V., BONURA, G., DONATO, S., CAVALLARO, S., 2004, “H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts”, *Catalysis Communications*, v. 5, pp. 611-615.
- FURTADO, A. C., 2004, *Estudo do catalisador (10% Ni-1% Cu) suportado na oxidação parcial indireta do etanol*, Dissertação de M.Sc., FEQUI/UFU, Uberlândia, MG, Brasil.
- FURTADO, A. C., ALONSO, C. G., CANTÃO, M. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., 2009, “Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 7189-7196.
- GARCIA, E. Y., LABORDE, M. A., 1991, “Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 16, pp. 307-312.
- GIRARDON, J. S., LERMONTOV, A. S., GENGEMBRE, L., CHERNAVSKII, P. A., GRIBOVAL-CONSTANT, A., KHODAKOV, A. Y., 2005, “Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer-Tropsch catalysts”, *J. Catalysis*, v. 230, pp. 339-352.
- GOULA, M. A., KONTOU, S. K., TSIAKARAS, P. E., 2004, “Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst”, *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 49, pp. 135-144.
- GUARIDO, C. E. M., CESAR, D. V., SOUZA, M. M. V. M., SCHMAL, M., 2009, “Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst”, *Catalysis Today*, v. 142, pp. 252-257.

- HAGA, F., NAKAJIMA, T., MIYA, H., MISHIMA, S., 1997, "Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol", *Catalysis Letters*, v. 48, pp. 223-227.
- HAINES, P. J., 1995, *Thermal methods of analysis principles, applications and problems*. Published by Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman & Hall.
- HIERL, R., KNOZINGER, H., URBACH, H., 1981, "Surface properties and reduction behavior of calcined CuO/Al₂O₃ and CuO-NiO/Al₂O₃ catalysts", *J. Catalysis*, v. 69, pp. 475-486.
- HOMS, N., LLORCA, J., de la PISCINA, P. R., 2006, "Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts. The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts", *Catalysis Today*, v. 116, pp. 361-366.
- HORI, C. E., PERMANA, H., NG, K. Y. S., BRENNER, A., MORE, K., RAHMOELLER, K. M., BELTON, D., 1998, "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system", *Appl. Catal. B: Environm.*, v 16, pp. 105-117.
- HOU, Y., WANG, Y., HE, F., MI, W., LI, Z., MI, Z., WU, W., MIN, E., 2004, "Effects of lanthanum addition on Ni-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalysts used in anthraquinone hydrogenation", *Appl. Catal. A: General*, v. 259, pp. 35-40.
- <http://alkimia.tripod.com/curiosidades/hidrogenio.htm> (consulta: 14/01/2009).
- <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/oquesao.html> (consulta: 12/01/2009).
- http://ecen.com/eee66/eee66p/hidrogenio_e_celulas_a_combustivel.htm (consulta: 17/02/2009).
- http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorção_atômica (consulta: 29/05/2008).
- <http://www.renovaveis.tecnopt.com> (consulta: 20/01/2009).
- HUANG, T., HUANG, M., HUANG, M., 2009, "Novel methane steam-reforming catalyst of Ni-Bi₂O₃/GDC to reduce CO for hydrogen production", *Appl. Catal. A: General*, v. 354, pp. 127-131.
- HUSSEIN, G. A. M., GATES, B. C., 1998, "Surface and catalytic properties of yttrium oxide: Evidence from infrared spectroscopy", *J. Catalysis*, v. 176, pp. 395-404.
- IOANNIDES, T., 2001, "Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications", *J. Power Sources*, v. 92, pp. 17-25.
- IWASA, N., YOSHIKAWA, M., NOMURA, W., ARAI, M., 2005, "Transformation of methanol in the presence of steam and oxygen over ZnO-supported transition metal

- catalysts under stream reforming conditions”, *Appl. Catal. A: General*, v. 292, pp. 215-222.
- JACOBS, G., KEOGH, R. A., DAVIS, B. H., 2007, “Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen”, *J. Catalysis*, v. 245, pp. 326-337.
- JACOBS, P. A., 1984, “The measurement of surface acidity” In: Delannay, F. (ed), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, pp. 367-396, New York, Marcel Dekker Inc.
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1995, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, USA (CD ROM).
- JINXIANG, L., LIXIN, Y., 1991, “A study of the effect of calcinations temperature on the interaction between the active component and the carrier of a catalyst using thermoanalysis and X-ray diffraction”, *Thermochimica Acta*, v. 178, pp. 9-17.
- JUAN-JUAN, J., ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C., ILLÁN-GÓMEZ, M. J., 2009, “Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane: Effect of pretreatments”, *Appl. Catal. A: General*, v. 355, pp. 27-32.
- KLOUZ, V., FIERRO, V., DENTON, P., KATZ, H., LISSE, J. P., BOUVOT-MAUDUIT, S., MIRODATOS, C., 2002, “Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: Process optimisation”, *J. Power Sources*, v. 105, pp. 26-34.
- KOGA, O., ONISHI, T., TAMARU, K., 1980, “Adsorption and decomposition of isopropyl alcohol over zinc oxide. Infrared and kinetic study”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* v. 76, p. 19-29.
- KOTHARI, R., BUDDHI, D., SAWHNEY, R. L., 2008, “Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, pp. 553-563.
- KULKARNI, D., WACHS, I. E., 2002, “Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies”, *Appl. Catal. A: General*, v. 237, pp. 121-137.
- KURR, P., KASATKIN, I., GIRGSDIES, F., TRUNSCHKE, A., SCHLÖGL, R., RESSLER, T., 2008, “Microstructural characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming-A comparative study”, *Appl. Catal. A: General*, v.348, pp. 153-164.
- LEE, J., LEE, E., JOO, O., JUNG, K., 2004, “Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane”, *Appl. Catal. A: General*, v. 269, pp. 1-6.

- LEMAITRE, J. L., MENON, P. G., DELANNAY, F., 1984, "The measurement of catalyst dispersion" In: Delannay, F. (ed), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, pp. 299-365, New York, Marcel Dekker Inc.
- LIBERATORI, J. W. C., RIBEIRO, R. U., ZANCHET, D., NORONHA, F. B., BUENO, J. M. C., 2007, "Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts", *Appl. Catal. A: General*, v. 327, pp. 197-204.
- LIGURAS, D. K., GOUNDANI, K., VERYKIOS, X. E., 2004, "Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts", *J. Power Sources*, v. 130, pp. 30-37.
- LIMA, S. M., CRUZ, I. O., JACOBS, G., DAVIS, B. H., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., 2008, "Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst", *J. Catalysis*, v. 257, pp. 356-368.
- LISBOA, J. S., SANTOS, D. C. R. M., PASSOS, F. B., NORONHA, F. B., 2003, "Influência da adição de promotores a catalisadores de reforma a vapor". In: *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, pp. 584-589.
- LLORCA, J., HOMS, N., SALES, J., de la PISCINA, P. R., 2002, "Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming", *J. Catalysis*, v. 209, pp. 306-317.
- LUENGO, C. A., CIAMPI, G., CENCIG, M. O., STECKELBERG, C., LABORDE, M. A., 1992, "A novel catalyst system for ethanol gasification", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 17, pp. 677-681.
- LUSVARDI, V. S., BARTEAU, M. A., 1995, "The effects of bulk titania crystal structure on the adsorption and reaction of aliphatic alcohols", *J. Catalysis*, v. 153, pp. 41-53.
- MAIA, T. A., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., 2007, "Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃", *Química Nova*, v. 30, pp. 339-345.
- MALUF, S. S., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., 2003, "Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano", *Química Nova*, v. 26, pp. 181-187.
- MARIÑO, F., BARONETTI, G., JOBBAGY, M., LABORDE, M., 2003, "Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydroxalcalite-type compounds as a result of metal-support interaction", *Appl. Catal. A: General*, v. 238, pp. 41-54.

- MARIÑO, F., BOVERI, M., BARONETTI, G., LABORDE, M., 2001, "Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 26, pp. 665-668.
- MARIÑO, F. J., CERRELLA, E. G., DUHALDE, S., JOBBAGY, M., LABORDE, M. A., 1998, "Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 23, pp. 1095-1101.
- MAROCHIO, I. J., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., 1999, "Efeitos do método de preparação de catalisadores Cu/Nb₂O₅ e Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ na produção de H₂ a partir de etanol". In: *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, pp. 186-192.
- MAS, V., KIPREOS, R., AMADEO, N., LABORDE, M., 2006, "Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 31, pp. 21-28.
- MATSUMURA, Y., ISHIBE, H., 2009, "Selective steam reforming of methanol over silica-supported copper catalyst prepared by sol-gel method", *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 86, pp. 114-120.
- MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., 2005, "The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol", *J. Power Sources*, v. 152, pp. 50-59.
- MOITINHO, M. S. P., NASCIMENTO, S. F., HORI, C. E., SOARES, R. R., 2001, "Caracterização de catalisadores de níquel suportados em CeO₂, ZrO₂ e Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e do coque formado após a reação de reforma do CH₄ com CO₂". In: *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul*, pp. 1-5.
- MONTEIRO, J. L. F., VELOSO, C. O., 2001, "Estudo de casos: Caracterização da basicidade de catalisadores sólidos". In: *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, pp. 480-513, UFSCar, São Carlos.
- MOURA, L. F., 2001, "Acidez de catalisadores por TPD de amônia". In: *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, pp. 287-306, UFSCar, São Carlos.
- NAVARRO, R. M., ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C., SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C., ROSA, F., FIERRO, J. L. G., 2005, "Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La", *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 55, pp. 229-241.

- NI, M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H., 2007, "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 3238-3247.
- NOGUEIRA, L. A. H., SEABRA, J. E. A., BEST, G., LEAL, M. R. L. V., POPPE, M. K., 2008, "Bioetanol de cana-de-açúcar. Energia para o desenvolvimento sustentável", *Coordenação BNDES e CGEE*, 1ª edição, Rio de Janeiro.
- NORONHA, F. B., DURÃO, M. C., BATISTA, M. S., APPEL, L. G., 2003, "The role of Ni on the performance of automotive catalysts: evaluating the ethanol oxidation reaction", *Catal. Today*, v. 85, pp. 13-21.
- PAPAVASILIOU, J., AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., 2007, "Combined steam reforming of methanol over Cu-Mn spinel oxide catalysts", *J. Catalysis*, v. 251, pp. 7-20.
- PASSOS, F. B., ARANDA, D. A. G., SOARES, R. R., SCHMAL, M., 1998, "Effect of preparation method on the properties of Nb₂O₅ promoted platinum catalysts", *Catalysis Today*, v. 43, pp. 3-9.
- PINO, L., VITA, A., CIPITÌ, F., LAGANÀ, M., RECUPERO, V., 2006, "Performance of Pt/CeO₂ catalyst for propane oxidative steam reforming", *Appl. Catal. A: General*, v. 306, pp. 68-77.
- RABENSTEIN, G., HACKER, V., 2008, "Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis", *J. Power Sources*, v. 185, pp. 1293-1304.
- REKOSKE, J. E., BARTEAU, M. A., 1997, "Kinetics and selectivity of 2-propanol conversion on oxidized anatase TiO₂", *J. Catalysis*, v. 165, pp. 57-72.
- REYES, P., 2001, "Quimisorción de gases em catalizadores". In: *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, pp. 44-63, UFSCar, São Carlos.
- RICHARDSON, J. T., LEI, M., TURK, B., FORSTER, K., TWIGG, M. V., 1994, "Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/ α -Al₂O₃", *Appl. Catal. A: General*, v. 110, pp. 217-237.
- RIZZO-DOMINGUES, R. C. P., 2007, *Avaliação de catalisadores e da cinética da reação de produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e água*. Tese de D.Sc., UEM, Maringá, PR, Brasil.
- RIZZO-DOMINGUES, R. C. P., CANTÃO, M. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., 2007, "Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol", *Acta Sci. Technol.*, v. 29, PP. 1-7.

- ROSSI, C. C. R. S., ALONSO, C. G., ANTUNES, O. A. C., GUIRARDELLO, R., CARDOZO-FILHO, L., 2009, "Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 323-332.
- SAAVEDRA, A., 2001, "Catalisadores e difração de raios-X". In: *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, pp. 92-119, UFSCar, São Carlos.
- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C., NAVARRO, R. M., FIERRO, J. L. G., 2007, "Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M = Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 1462-1471.
- SCHOONHEYDT, R. A., 1984, "Diffuse reflectance spectroscopy" In: Delannay, F. (ed), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, pp. 125-160, New York, Marcel Dekker Inc.
- SHIBIAO, R., JINHENG, Q., CHUNYAN, W., XU, B., FAN, Y., CHEN, Y., 2007, "Influence of nickel salt precursors on the hydrogenation activity of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst", *Chinese Journal of Catalysis*, v. 28, pp. 651-656.
- SHISHIDO, T., YAMAMOTO, Y., MORIOKA, H., TAKAKI, K., TAKEHIRA, K., 2004, "Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol", *Appl. Catal. A: General*, v. 263, pp. 249-253.
- SILVA, E. P., CAMARGO, J. C., SORDI, A., 2003, "Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento". In: *O futuro dos recursos*, Multiciência.
- SILVA, P. P., SILVA, F. A., PORTELA, L. S., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., HORI, C. E., 2005, "Effect of Ce/Zr ratio on the performance of Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts for methane partial oxidation", *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 734-740.
- SILVA JÚNIOR, W. G., FRANCO JR, M. R., SOARES, R. R., 2001, "Análise termodinâmica da produção de hidrogênio para células combustíveis via (etanol+água+ar)". In: *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul*, pp. 1067-1071.
- SMEDS, S., SALMI, T., LINDFORS, L. P., KRAUSE, O., 1996, "Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃", *Appl. Catal. A: General*, v. 144, pp. 177-194.

- SOUZA, M. M. V. M., SCHMAL, M., 2005, "Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", *Appl. Catal. A: General*, v. 281, pp. 19-24.
- SRINIVAS, D., SARYANARAYANA, C. V. V., POTDAR, H. S., RATNASAMY, P., 2003, "Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol", *Appl. Catal. A: General*, v. 246, pp. 323-334.
- SUN, J., QIU, X., WU, F., ZHU, W., 2005, "H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 437-445.
- TRIMM, D. L., 1980, *Design of industrial catalysts*, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Scientific Publishing Company.
- TURCO, M., BAGNASCO, G., CONSTANTINO, U., MARMOTTINI, F., MONTANARI, T., RAMIS, G., BUSCA, G., 2004, "Production of hydrogen from oxidative steam reforming I. preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor", *J. Catalysis*, v. 228, pp. 43-55.
- VASUDEVA, K., MITRA, N., UMASANKAR, P., DHINGRA, S. C., 1996, "Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 21, pp. 13-18.
- VELU, S., SUZUKI, K., VIJAYARAJ, M., BARMAN, S., GOPINATH, C. S., 2005, "In situ XPS investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol", *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 55, pp. 287-299.
- WANG, Y., LIU, H., XU, B., 2009, "Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction", *J. Mol. Catal., A: Chemical*, v. 299, pp. 44-52.
- YANG, Y., MA, J., WU, F., 2006, "Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 31, pp. 877-882.
- YOUN, M. H., SEO, J. G., CHO, K. M., PARK, S., PARK, D. R., JUNG, J. C., SONG, I. K., 2008, "Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on Ce-modified mesoporous zirconia: Effect of Ce/Zr molar ratio", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 33, pp. 5052-5059.
- YOUN, M. H., SEO, J. G., KIM, P., SONG, I. K., 2007, "Role and effect of molybdenum on the performance of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol", *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 261, pp. 276-281.

YOUN, M. H., SEO, J. G., KIM, P., KIM, J. J., LEE, H., SONG, I. K., 2006, “Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of second metal addition”, *J. Power Sources*, v. 162, pp. 1270-1274.