

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

Influência do suporte e método de preparação na atividade de catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água

FERNANDO ALVES DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá como parte integrante do requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Reatores Químicos.

Maringá- PR,
Setembro de 2014

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

Influência do suporte e método de preparação na atividade de catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água

Fernando Alves da Silva

Engenheiro Químico, UEM, 2012.

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

Coorientador: Prof.^o Dr. Marcos de Souza

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá como
parte integrante do requisito para obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia
Química, área de Reatores Químicos.

Maringá-PR,
Setembro de 2014

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

S586i Silva, Fernando Alves da
Influência do suporte e método de preparação na
atividade de catalisadores para reforma de etanol
com vapor d'água / Fernando Alves da Silva. --
Maringá, 2014.
82 f. : il. color., figs., tabs., equação

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Nádia Regina Camargo
Fernandes-Machado.
Coorientador: Prof. Dr. Marcos de Souza.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2014.

1. Reação catalítica (Engenharia química). 2.
Etanol - Reação de reforma. 3. Hidrogênio -
Produção. 4. Catalisadores - Cobre/Níquel -
Suportados. 5. Interação metal - Suporte. I.
Fernandes-Machado, Nádia Regina Camargo, orient. II.
Souza, Marcos de, coorient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

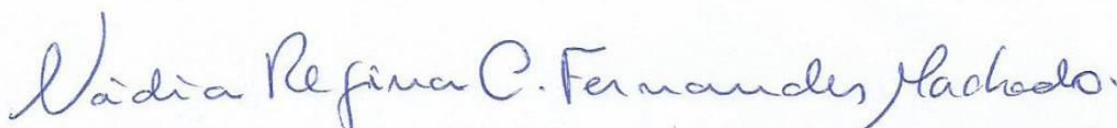
CDD 21.ed. 660.2995

MN-001697

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

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Fernando Alves da Silva perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 23 de setembro de 2014.


COMISSÃO JULGADORA



Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Orientadora / Presidente




Prof. Dr. Marcos de Souza
Coorientador



Profª Drª Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Membro



Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
Membro



Dr. Valmir Calsavara
Membro

*Aos meus pais, Vanderlei e Rose,
meus grandes incentivadores, que
jamais me abandonaram e me fizeram
chegar onde hoje estou.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me guiado, com saúde e força até aqui.

À Prof.^a Nádia, que mais que orientadora, é um exemplo de pessoa, íntegra e profissional, e me esforço para ser como minha mestre! Sempre me cobrando, mas de uma forma tão amiga que a relação orientador-orientado se tornou de amizade. Meus sinceros agradecimentos!

Ao Prof. Marcos, que me acompanhou e ajudou durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado!

Ao Valmir, Engenheiro do Laboratório de Catálise, que com toda paciência me transmitiu sabedoria e prática para o desenvolvimento desta pesquisa.

A minha família, meus pais Rose, Vanderlei e irmã Janaina, por todo apoio, educação, companheirismo e união que me fizeram ser quem sou.

Aos amigos Isabela Dancini Pontes e Raphael Menechini, meus companheiros, tutores, que sempre estiveram presentes e me auxiliaram a resolver tantos problemas.

A chefe, amiga, querida, brincalhona Patrícia. Sem seu auxílio, nada disso teria se concretizado!

A minha irmã do coração, Gleicielle Tozzi Wurzler, que mesmo distante, se fez presente de uma forma única! Sem você, também não estaria nesta etapa da vida! Meus agradecimentos pelo auxílio em análises dos catalisadores.

Aos amigos Tretas, que juntos caminhamos pelo mestrado, e a cada defesa, a conquista é de todos nós! Esse prêmio é de vocês! E espero continuar ao lado de vocês pela vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Influência do suporte e método de preparação na atividade de catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água

Autor: Fernando Alves da Silva

Orientadora: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Orientador: Marcos de Souza

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 23 de setembro de 2014.

RESUMO

A produção de hidrogênio para utilização em células a combustível a partir de fontes que o contêm em sua matriz molecular (hidrocarbonetos e álcoois) tem intensificado a busca por catalisadores ativos e seletivos. A utilização de cobre e níquel, em diferentes suportes, tem-se mostrado promissora. Zeólitas, nióbio e sílica foram avaliados na reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio energético. As rotas reacionais foram fortemente dependentes do tipo de suporte utilizado; catalisadores preparados por troca iônica (zeólitas e ácido nióbio) não possuem rendimento para esta reação, ocorrendo oxidação parcial do álcool. Pelo método de impregnação, os suportes de nióbio e sílica garantiram elevada conversão e seletividade a H_2 , com baixa distribuição de subprodutos, além de ausência de produtos de desidratação, também para o caso de coprecipitação. A formação de compostos entre fase ativa e suporte, observados tanto por DRX como RTP- H_2 , sugere que o nióbio não atua somente como suporte nesta reação. Nestes casos, o aumento da concentração de água na alimentação favoreceu a conversão de etanol e subprodutos formados (por desidrogenação e decomposição) para hidrogênio, o que também foi observado com o aumento da massa de catalisador. A 450 °C, o sistema atinge seletividade próxima à estequiométrica e conversão completa de etanol.

Influence of support and method preparation on catalysts activity for ethanol steam reforming

Author: Fernando Alves da Silva

Supervisor: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Supervisor: Marcos de Souza

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in September, 23rd 2014.

ABSTRACT

Hydrogen production from sources that contain in their molecular matrix (hydrocarbons and alcohols) to use in fuel cells has intensified the search for active and selective catalysts for the conversion to H₂. Copper and nickel based in different supports has shown promise for it. Zeolites, niobium and silica were evaluated in the ethanol steam reforming to produce hydrogen energy. The reaction routes were strongly dependent on the type of support; catalysts prepared by ion exchange (zeolites and niobic acid) have low yield for this reaction, resulting in partial oxidation of alcohol. For the impregnation method, niobium and silica support had ensured high conversion and selectivity to H₂, with low by-product distribution and absence of dehydration products, also for coprecipitation. The formation of compounds between active phase and support, observed by XRD and RTP-H₂ suggests that niobium not only acts as support in this reaction. In these cases, the higher water feed concentration favors the conversion of ethanol and by-products (from dehydrogenation and decomposition) to hydrogen, which was also observed with increasing catalyst mass. At 450 °C, the selectivity system achieves near stoichiometric and complete conversion of ethanol.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	3
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Reforma a vapor de etanol.....	4
2.3 Catalisadores para reforma do etanol	9
2.3.1 Fase Ativa.....	10
2.3.2 Suportes	11
2.4 Método de preparação	15
2.4.1 Impregnação	15
2.4.2 Troca iônica.....	16
2.4.3 Coprecipitação.....	17
CAPÍTULO III	19
MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Preparação dos catalisadores	15
3.1.1 Troca iônica.....	20
3.1.2 Impregnação	20
3.1.3 Coprecipitação.....	20
3.2 Caracterização dos catalisadores	21
3.2.1 Teor metálico – Absorção atômica.....	21
3.2.2 Análise textural	21
3.2.3 Ressonância magnética nuclear de ^{27}Si e ^{29}Al	22
3.2.4 Análise estrutural.....	22
3.2.5 Espectroscopia ao infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	23
3.2.6 Redução à temperatura programada (RTP).....	23
3.2.7 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH ₃)	23
3.3 Testes catalíticos.....	24
3.3.1 Micro reator.....	25
3.3.2 Reator integral	25
CAPÍTULO IV	37
RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

4.1 Teor metálico	37
4.2 Adsorção-Dessorção de N ₂	28
4.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)	35
4.4 Difratomia de raio-X	37
4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	42
4.6 Redução à temperatura programada	44
4.7 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH ₃)	49
4.8 Testes catalíticos.....	57
4.8.1 Micro reator.....	57
4.8.2 Reator Integral.....	67
CAPÍTULO V	74
CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1– Formação de CO e CO ₂ em função do tempo espacial. (LLERA <i>et al.</i> , 2012).	7
Figura 2– Mecanismo reacional proposto para REV sobre catalisador de Cu/Ni/SiO ₂ . (Fonte: Chen e Lin, 2011).....	9
Figura 3 – Cavidades de estruturas zeolíticas.....	13
Figura 4 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para. a) CN.A.O-TI; b) NaA.O; c) CN.A.B-TI; d) NaA.B; e) CN.Y-TI; f) NaY.	29
Figura 5– Isotermas de N ₂ para a) HY-340 em pó; b) CNS.N-TI; c) HY-340 extrudado; d) CNS.NE-TI; e) Nb ₂ O ₅ ; f) CNS.N-I; g) Nb ₂ O ₅ extrudado; h) CNS.NE-I.....	32
Figura 6 – Isoterma de (a) SiO ₂ e catalisador (b) CNS.SI-I.	34
Figura 7– Isoterma de N ₂ para catalisador CN.N-C.	35
Figura 8 – RMN de a) ²⁹ Si e b) ²⁷ Al em zeólita A.O.....	36
Figura 9 – RMN de a) ²⁹ Si e b) ²⁷ Al em zeólita A.B.....	36
Figura 10 - RMN de a) ²⁹ Si e b) ²⁷ Al em zeólita Y.	37
Figura 11 – DRX de suportes e catalisadores zeolíticos.	38
Figura 12 – DRX de suporte e catalisadores de nióbio.	40
Figura 13 – DRX de catalisador de sílica e coprecipitação.	42
Figura 14 – Infravermelho em catalisadores zeolíticos e de sílica.	43
Figura 15 – RTP-H ₂ de catalisadores zeolíticos.	44
Figura 16 – RTP-H ₂ de catalisadores suportados em nióbio.	46
Figura 17 – RTP-H ₂ de catalisador suportado em sílica CNS.SI-I e por coprecipitação CN.N-C.....	48
Figura 18 - DTP-NH ₃ para suportes de partida zeolíticos. a) NaA.O; b) NaA.B; c) NaY	49
Figura 19 – DTP-NH ₃ para catalisadores zeolíticos. a) CN.A.O-TI; b) CN.A.B-TI; c) CN.Y-TI.....	51
Figura 20 – DTP-NH ₃ de suportes de nióbio. a) HY-340; b) HY-340.E; c) Nb ₂ O ₅	53
Figura 21 – DTP-NH ₃ para catalisadores de nióbio por troca iônica e impregnação. a) CNS.N-TI; b) CNS.NE-TI; c) CNS.N-I; d) CNS.NE-I.....	54
Figura 22 – TPD de (a) SiO ₂ e (b) catalisador suportado em sílica.....	56
Figura 23 – DTP-NH ₃ em catalisador preparado por coprecipitação.....	56
Figura 24 - Conversão de reagentes para a seleção de catalisadores. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	58
Figura 25– Fração molar de produtos em catalisador CN.A.O-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	59
Figura 26– Distribuição de produtos obtido em catalisador CN.A.B-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	60
Figura 27– Fração molar média de produtos para catalisador CN.Y-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	62
Figura 28– Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.N-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	63

Figura 29- Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.NE-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	63
Figura 30- Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.N-I. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	64
Figura 31- Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.NE-I. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	65
Figura 32 – Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.SI-I. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	66
Figura 33 – Distribuição de produtos para catalisador de CN.N-C. T=450 °C, WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 200 mg _{cat} , H ₂ O:EtOH=10:1	67
Figura 34- Conversão de reagentes em diferentes testes catalíticos. WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} a) H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=10:1, 450 °C. b) 1,5 g _{cat} , 450 °C. c) C ₂ H ₅ OH=10:1, 7,0g _{cat}	69
Figura 35– Distribuição de produtos em diferentes alturas (massa de catalisador) de leito. WHSV=37dm ³ /h.g _{cat} , 450 °C, H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=10:1	70
Figura 36– Fração molar média de produtos e conversão de reagente. WHSV=37dm ³ /h.g _{cat} , 450 °C, 1,5 g _{cat}	71
Figura 37– Influência da temperatura na reforma de etanol. WHSV=37 dm ³ /h.g _{cat} , 7,0 g _{cat} , H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=10:1.	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação da distribuição de produtos em Co/CeO ₂ na forma de nanotubos e nanocubos (Fonte: SOYKAL <i>et. al.</i> , 2012)	8
Tabela 2 – Catalisadores sintetizados em diversos suportes por impregnação, troca iônica e coprecipitação.	15
Tabela 3 – Testes catalíticos em reator integral	26
Tabela 4 – Fração metálica de Cu e Ni em catalisadores por troca iônica, impregnação e coprecipitação.	37
Tabela 5 – Propriedades texturais das zeólitas de partida e de catalisadores zeolíticos.	30
Tabela 6 – Área BET, área, volume e tamanho de mesoporos para nióbio e catalisadores suportados em Nb ₂ O ₅	33
Tabela 7 - Acidez dos suportes zeolíticos de partida.....	50
Tabela 8 – Acidez dos catalisadores zeolíticos.	52
Tabela 9 – Acidez dos suportes de nióbio na forma ácida e óxido.	53
Tabela 10 – Temperaturas de máxima dessorção para catalisadores de nióbio.	55
Tabela 11 – Acidez dos catalisadores de nióbio por troca iônica e impregnação.	55

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 3H_2$	03
Equação 2	$RH + B^+ \rightarrow RB + H^+$	16
Equação 3	$M_xO_y + yH_2 \rightarrow xM + yH_2O$	23
Equação 4	$X_{EtOH} = \frac{v_{0,EtOH} - v_{EtOH}}{v_{0,EtOH}}$	24
Equação 5	$S_i = \frac{v_i}{\sum_1^n v_i}$	24
Equação 6	$\ln P^v(\text{kPa}) = 16,3872 - \frac{3885,7}{230,17 + T(^{\circ}\text{C})}$	25
Equação 7	$\ln P^v(\text{kPa}) = 16,8958 - \frac{3795,17}{230,918 + T(^{\circ}\text{C})}$	25
Equação 8	$Cu^{2+} + H_2O \rightarrow Cu(OH)^+ + H^+$	50
Equação 9	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	58
Equação 10	$2 C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$	58
Equação 11	$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$	58
Equação 12	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	59
Equação 13	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	60
Equação 14	$2CO \rightarrow CO_2 + C$	61
Equação 15	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 2H_2$	61
Equação 16	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	67
Equação 17	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$	70

LISTA DE SIGLAS

BET	Brauner-Emmet-Teller, área específica
CAC	Células a combustível
DRX	Difração de raios-X
DTP-NH3	Dessorção à temperatura programada de amônia
EtOH	Etanol, álcool etílico
FTIR	Infra-vermelho com transformada de Fourier
HY-340	Ácido nióbio, pó
HY-340.E	Ácido nióbio, extrudado
NC	Nanocubos
NR	<i>Nanorods</i> (nanotubos)
P ^v	Pressão de vapor
REV	Reforma de etanol a vapor
RTP-H2	Redução à temperatura programada com hidrogênio
SMSI	<i>Strong metal-support interaction</i> (Forte interação metal-suporte)
T.I.	Troca iônica
T.T.	Tratamento térmico
TCD	Detector de condutividade térmica
WHSV	<i>Weight hourly spacial velocity</i> (Velocidade espacial horária mássica)

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O aumento populacional, aliado ao desenvolvimento industrial e econômico, traz consigo a necessidade de disponibilizar materiais e energia para consumo direto e indireto. Conseqüentemente, a geração de resíduos e a emissão de poluentes, como gases do efeito estufa, têm aumentado em virtude das fontes fósseis utilizadas como principal recurso energético.

Buscando suprir tais necessidades, fontes alternativas de energia, consideradas limpas, tem atraído a atenção de pesquisadores por todo o mundo. A utilização de células a combustíveis (CAC), que utiliza principalmente hidrogênio, atende a tais quesitos, pois além de elevada eficiência energética, produz apenas vapor d'água como produto da reação.

Entretanto, o armazenamento do H_2 para utilização em CAC é dispendioso, exige grande espaço físico devido o volume molar do gás e seu transporte requer gasto com a utilização de compressores. Além disso, processos convencionais de produção de H_2 , reforma de hidrocarbonetos e hidrólise da água utilizam combustível fóssil ou são caros.

A reforma a vapor do metano (CH_4) entra nesse quadro como principal rota de obtenção, com tecnologia já consolidada no mercado. Porém, sua dependência de fontes fósseis tornará o processo escasso.

No Brasil, cujos recursos naturais renováveis são abundantes e intensamente inseridos em sua matriz energética, o desenvolvimento de tecnologias para a economia do hidrogênio de fontes renováveis certamente contribuirá para uma utilização mais eficiente dessas fontes, e principalmente, desvinculando os sistemas que operam com fontes fósseis.

O etanol, ou bioetanol (EtOH), obtido a partir da fermentação de sacarose de biomassa, pode ser utilizado em sistemas de conversão à H_2 de forma renovável, o que reduz problemas de sua obtenção, armazenamento, transporte e distribuição, além de diminuir os impactos ambientais. Este álcool possui elevada razão molar de hidrogênio em sua molécula, é atóxico em condições moderadas, e com elevada disponibilidade nacional.

O processo de reforma e/ou oxidação parcial de EtOH tem sido estudado por vários pesquisadores (BARROSO *et al.*, 2013; CHICA, 2013; PALMA *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2013), que procuram desenvolver catalisadores ativos e seletivos na reforma de etanol com vapor d'água (REV). A utilização de cobre e níquel como fases ativas em diversos suportes tem demonstrado comportamento semelhante a catalisadores de metais nobres.

Neste cenário, este trabalho buscou avaliar os efeitos de diferentes suportes e dos diferentes métodos de preparação em catalisadores de cobre e níquel na reforma de etanol com vapor d'água para produção de hidrogênio como fonte alternativa e limpa de energia.

Os catalisadores foram caracterizados a fim de justificar e entender as rotas reacionais pelas técnicas de abertura de amostras para determinação do teor metálico, isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para determinação de área específica, volume e tamanho de poros, ressonância magnética nuclear de silício e alumínio (nos casos de zeólita), análise estrutural (difratometria de raios-x), caracterização química de superfície (infravermelho com transformada de fourier), grau de redutibilidade das fases ativas (redução à temperatura programada de H₂) e acidez (dessorção de amônia a temperatura programada).

Em relação à eficiência dos catalisadores, a seletividade e conversão foram tomadas como parâmetros para avaliação, sendo realizados testes catalíticos em duas etapas: reator diferencial, com N₂ como gás de arraste e saturadores para obtenção das concentrações de reagentes na alimentação; e reator do tipo integral, possibilitando avaliar parâmetros de reação, para o melhor catalisador anteriormente selecionado, como massa, razão molar H₂O:EtOH de alimentação e temperatura de reação.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reforma a vapor de etanol

A escassez de reservas de fontes fósseis tem preocupado e despertado o interesse de pesquisadores em desenvolver tecnologias que utilizem outras fontes energéticas, como eólica, solar, entre outras, buscando substituir a atual matriz energética. Além do esgotamento de petróleo, a emissão de gases poluentes, derivados da queima de seus combustíveis, justifica e intensifica a busca por recursos renováveis.

A reforma de etanol com vapor d'água (Equação 1) tem sido utilizada em sistemas catalíticos para produção de hidrogênio, que atende tanto à necessidade energética quanto ambiental. A disponibilidade e facilidade de obtenção deste álcool, aliados à redução de CO₂ atmosférico durante o crescimento de biomassa da qual provém maior parte do etanol, fazem deste combustível um forte candidato em substituição ao metanol, principal recurso utilizado na obtenção de gás de síntese industrialmente.



Entretanto, muitos subprodutos, oriundos de diferentes rotas reacionais, podem surgir no processo de reforma a vapor de etanol. Portanto, a escolha de um catalisador adequado, de baixo custo, é essencial para utilização deste álcool como fonte alternativa no futuro.

A literatura tem reportado diferentes metais e condições reacionais que favorecem a conversão e seletividade a hidrogênio para REV (MARTONO e VOHS, 2012; ÖZKAN *et al.*, 2011; PATEL *et al.*, 2013; MOURA *et al.*, 2012). Dentre eles, a utilização de catalisadores bimetálicos de cobre e níquel tem demonstrado ser promissor (KUMAR *et al.*, 2013; CANGIANO *et al.*, 2010).

Células a combustível que operam a base de hidrogênio geram somente vapor d'água como subproduto e energia (calor), sendo, portanto, consideradas limpas. A produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol é uma opção, visto a disposição deste bioálcool no cenário nacional (MAIA *et al.*, 2007). Uma das principais vantagens da utilização do álcool etílico é apresentar-se como solução aquosa, proveniente da fermentação de biomassa, o que facilita armazenamento e transporte (VAIDYA e RODRIGUES, 2006).

Termodinamicamente possível, a reforma a vapor do etanol pode ser considerada uma sequência de reações que dependem do tipo de catalisador utilizado, condições reacionais, como temperatura, concentração dos reagentes na alimentação. Além destas citadas, características do suporte afetam significativamente a atividade e seletividade de catalisadores (BARROSO *et al.*, 2013). Entretanto, o nível de complexidade para decomposição deste álcool é superior frente ao metanol (principal álcool utilizado na indústria para obtenção de gás de síntese). A quebra da ligação carbono-carbono na molécula necessita de catalisadores específicos e ativos que sejam capazes de romper a ligação e permitir a gaseificação deste átomo de carbono.

O surgimento de subprodutos, como acetaldeído, metano, monóxido de carbono, éter etílico, etano e eteno são indicativos das rotas reacionais que o catalisador segue durante a reforma a vapor de etanol, a exemplo da desidrogenação, desidratação, reforma parcial de metano, reação de deslocamento gás-água, que ocorrem dependendo do metal e da interação com o suporte utilizado. (LLERA *et al.*, 2012). Portanto, a escolha de um catalisador que seja ativo e seletivo é de suma importância.

Os mecanismos envolvidos na reação de reforma a vapor do etanol são essenciais para o projeto de um bom catalisador. Benito *et al.* (2009) utilizando cobalto como fase ativa dispersa em zircônia promovida com lantânio, concluíram que o hidrogênio produzido na reação se dá principalmente via rota de desidrogenação do etanol e formação de acetaldeído. A ausência de etileno é um indicativo que a presença da água inibiu a desidratação do etanol, evitando a deposição de coque por polimerização deste hidrocarboneto, o que garantiu estabilidade do catalisador.

Lima *et al.* (2008) investigaram catalisadores de Pt/CeZrO₂ para a reforma a vapor de etanol. Segundo os autores, a adição de cério nos catalisadores torna-se muito interessante devido à sua capacidade de armazenamento de oxigênio, o que melhora a estabilidade do catalisador e a sua possibilidade de promover a dissociação de moléculas do tipo R-OH. Além disso, a forte interação metal suporte

(SMSI) previne a sinterização de partículas metálicas que contribui para a desativação do catalisador. Entretanto, a adição de Pt sobre o suporte CeZrO_2 provocou uma diminuição na conversão do etanol. Mesmo com uma quantidade de H_2 maior no início da reação (em relação aos outros produtos), a desativação do catalisador foi rápida. Devido à alta seletividade a acetaldeído, foi concluído que a desidrogenação do etanol é a principal reação envolvida quando é usado esse catalisador.

Barthos *et al.* (2007) estudaram a decomposição do etanol sobre catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{carbono}$. O catalisador foi efetivo na quebra do o etanol sendo convertido totalmente nas temperaturas de 350 e 400 °C. O principal produto reacional observado foi acetaldeído, indicando a reação de desidrogenação como principal processo. A produção de H_2 foi entre 32-62% e dependeu da temperatura de reação e teor de Mo_2C . Pequenas quantidades de CO , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 também foram observadas. Os autores concluíram que mesmo após 75 h de reação, a conversão do etanol diminuiu de forma pouco considerável.

A adsorção e reações do etanol foram investigadas por Gazsi *et al.* (2011), onde utilizaram nanopartículas de Au suportadas em carbono ativado e em óxidos: TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 e MgO . As partículas de Au suportadas catalisam principalmente a desidrogenação do etanol, para produzir hidrogênio e acetaldeído. Uma exceção ocorre para o catalisador $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ onde o principal processo é a desidratação do álcool produzindo etileno e dietil éter. No que diz respeito à produção de hidrogênio, o catalisador mais eficaz foi o Au/CeO_2 , seguido de Au/SiO_2 , Au/C , Au/TiO_2 e Au/MgO . O catalisador suportado em óxido de cério, além de apresentar uma grande produção de H_2 , demonstrou uma ótima estabilidade, garantindo a não desativação durante aproximadamente 10 horas, a 350 °C.

Catalisadores de Co (2, 5 e 8%) suportados em carbono, preparados por impregnação úmida, foram estudados por Diao *et al.* (2010) na reação de decomposição do etanol visando à produção de hidrogênio e nanotubos de carbono. Os resultados indicaram que os catalisadores foram efetivos para obtenção dos produtos desejados a temperaturas relativamente baixas (500 °C). Entre os três materiais testados, 5% Co/C foi o mais eficaz com base na produção de hidrogênio (88 %) e qualidade de nanotubos de carbono. Além de H_2 também foram produzidos $\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_4$.

A reforma a vapor do etanol se utiliza de catalisadores metálicos, que sozinhos nem sempre são ativos na reação (DAL SANTO *et al.*, 2012). A utilização de diferentes suportes contribui no desempenho do catalisador, além de aferir maior

dispersão da fase ativa e área de contato, o que facilita o transporte de grupamentos entre as moléculas adsorvidas e o suporte (LIMA *et al.*, 2008). Portanto, a reforma catalítica depende intimamente da natureza do suporte utilizado (MARTONO e VOHS, 2012).

Campos-Skrobot *et al.* (2008) utilizaram Rh como catalisador, suportados em zeólita do tipo Y e sódio como cátion de compensação (Si/Al=2,2) na reforma a vapor de etanol, dopados com potássio para redução da acidez. Além de elevada conversão, alcançando níveis superiores a 90%, o rendimento a hidrogênio chegou a mais de 60%. Subprodutos como metano e monóxido de carbono foram insignificantes. Os autores atribuem que o aumento da fração de água na alimentação favorece a conversão total neste sistema catalítico. O metal Rh encontra-se pouco interagido com o suporte, visto a baixa temperatura de redução (220 °C).

Chica e Sayas (2009) obtiveram completa conversão de bioetanol em catalisadores de Co e Ni suportados em zeólita ITQ-2 e sílica. Os autores observaram que ao ser utilizada sílica como suporte, a atividade do catalisador diminui (menor é a frequência de Turnover). Os menores diâmetros de partículas obtidos por caracterização de DRX e quimissorção de H₂ explicam a diferença de atividade entre os suportes.

Além do tamanho de partículas da fase ativa, sua dispersão no suporte deve ser considerada, sendo adequado para a reforma de álcoois ou hidrocarbonetos aquele que possuir interação com o metal suficientemente alta para evitar a sinterização do mesmo. Além disso, sua acidez, por exemplo, é a responsável pelo caminho de desidratação de alcoóis durante a reforma a vapor.

Llera *et al.* (2012) avaliaram Ni-Al cujo precursor do catalisador foi hidróxido duplo lamelar Ni(II)-Al(III) na reforma a vapor de bioetanol. Os autores avaliaram parâmetros como tempo de residência e temperatura de reação. O rendimento a hidrogênio obtido chegou a 5 mol de hidrogênio por mol de etanol alimentado. Além do alto rendimento, os autores afirmam que os produtos finais da reação são hidrogênio e CO, como mostrado na Figura 1. Diferentemente do esperado, o aumento do tempo de contato permite o deslocamento da reação *shift* reversa, consumindo o CO₂ produzido. Como produtos intermediários foram encontrados metano e CO₂. A conversão completa de etanol foi alcançada a 700 °C.

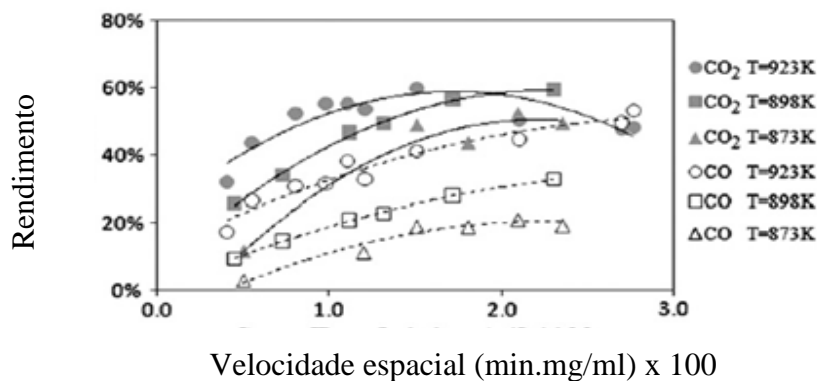


Figura 1– Formação de CO e CO₂ em função do tempo espacial. (LLERA *et al.*, 2012)

Alto rendimento a hidrogênio e poucos subprodutos foram obtidos em catalisador nanoparticulado de cobalto nos trabalhos de Garbarino *et al.* (2013). Segundo os autores, as nanopartículas possuem maior atividade catalítica que os convencionais catalisadores de cobalto ou níquel, embora apresentaram material carbonoso depositado em todos os testes. A vantagem da utilização deste catalisador está no alto rendimento em hidrogênio à baixa temperatura, que é atribuído ao estado de oxidação do metal na superfície.

Utilizando zeólitas do tipo Na-Y, Inokawa *et al.* (2011) avaliaram o efeito de íons dopantes de sódio, potássio e cério na basicidade do catalisador de níquel suportado por troca iônica para a REV. Segundo os autores, a troca do metal alcalino afeta não apenas as características da zeólita, mas também a redutibilidade e a atividade catalítica do níquel. A produção de hidrogênio a 300 °C aumentou na razão Ni/Na-Y < Ni/K-Y < Ni/Cs-Y; no aumento do raio iônico do metal alcalino, e conseqüente no aumento da basicidade do catalisador, provoca um enfraquecimento da ligação dos grupos OH do etanol com o suporte, sendo a reação elementar de desidrogenação do C₂H₅OH a principal rota de reação. Além disso, quanto maior a basicidade, melhor a resistência à deposição de carbono (coque), confirmado pelo maior rendimento de hidrogênio para Ni/Cs-Y.

Outros suportes são amplamente utilizados. Assim, Martono e Vohs (2012) avaliaram o efeito do suporte em catalisador de cobalto; óxido de cério em zircônia foi utilizado em diferentes condições: 300, 700 e 800 °C. Estudos de XPS mostram que os estados de oxidação do cobalto – Co ou Co²⁺ - se deve a troca de

oxigênio com o suporte (óxido de cério), sendo ambas as espécies ativas para REV. O principal subproduto obtido foi acetaldeído.

A morfologia é outra característica que afeta a atividade e seletividade de um catalisador. Buscando avaliar este efeito, Soykal *et al.* (2012) utilizaram Co/CeO₂ como catalisador na REV. Estruturas cristalinas do tipo nanotubos (NR) e nanocubos (NC) foram encontradas por análise de DRX e tais morfologias influenciaram na distribuição de produtos na faixa de 400-500 °C, conforme a Tabela 1. Segundo os autores, este efeito é causado pelas diferentes vacâncias proporcionadas pelo óxido de cério, que facilita a oxidação de materiais carbonosos.

Tabela 1 – Comparação da distribuição de produtos em Co/CeO₂ na forma de nanotubos e nanocubos. (Fonte: SOYKAL *et al.*, 2012)

Produtos	450°C	
	Nanotubos	Nanocubos
Conversão de C ₂ H ₅ OH (%)	50,9	51,9
Rendimento de H ₂ (%)	8,5	40,5
Seletividade (%)		
CO ₂	-	78
CO	-	2,4
CH ₄	0,3	1,6
C ₂ H ₄	3,5	10,7
CH ₃ CHO	96,2	7,4

A morfologia do tipo NR apresentou maior rendimento em produtos no qual não há quebra da ligação C-C do etanol, o que indica que este catalisador foi ativo em produtos provenientes da desidrogenação e desidratação do etanol. Por outro lado, NC levou à maior fração de CO₂ e metano, indicando que esta estrutura facilita a ruptura da ligação entre carbonos no álcool.

Alta estabilidade dos catalisadores avaliados foram obtidos por Wang *et al.* (2009). Ni e liga de Cu-Ni preparados por coprecipitação proporcionaram conversão completa do etanol. Os autores afirmam que a adição do cobre dificulta a sinterização das partículas de níquel e reduz a deposição de material carbonáceo; para o primeiro catalisador, a desativação por deposição de coque permitiu apenas 8 h de reação, ao passo que na liga metálica não houve alterações na distribuição de produtos durante 40 h de reação. A maiores temperaturas, os autores afirmam que a liga metálica reforma completamente o etanol e produtos intermediários a hidrogênio e compostos C1, sendo

a reforma a vapor de metano e reação de deslocamento reversa as principais reações que ocorrem.

Utilizando sílica como suporte, Chen e Lin (2011) utilizaram diferentes razões Cu/Ni na preparação, caracterização e avaliação destes catalisadores para REV. Maiores rendimentos a hidrogênio e reforma de acetaldeído – principal subproduto obtido em todos os catalisadores, indicando a desidrogenação do etanol como reação chave do processo – foram obtidos nos chamados catalisadores ricos em cobre, além de conversão de CO a CO₂ pela reação de deslocamento gás-água. A análise termodinâmica do processo indicou que a diluição da alimentação favorece a produção de hidrogênio, além de alta conversão de etanol a menores temperaturas. Não foram detectados etileno e acetona devido à baixa acidez do suporte utilizado. Na Figura 2 é mostrado, baseado na distribuição dos produtos, o mecanismo reacional proposto pelos autores.

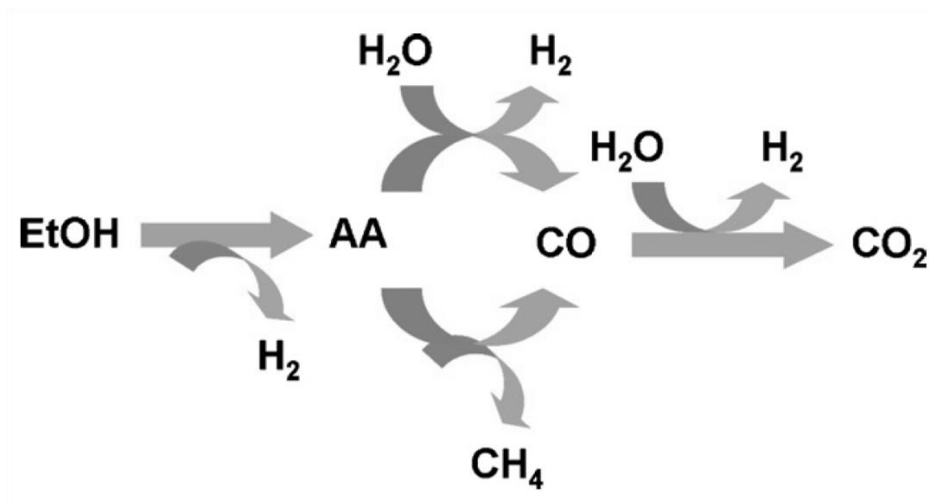


Figura 2– Mecanismo reacional proposto para REV sobre catalisador de Cu/Ni/SiO₂.

(Fonte: Chen e Lin, 2011).

2.2 Catalisadores para reforma do etanol

A utilização de cobre e níquel suportados como catalisadores na REV têm mostrado atividade e seletividade apropriadas para a produção de hidrogênio (FURTADO *et al.*, 2011; ÖZKAN *et al.*, 2011). Muitos pesquisadores têm sugerido que catalisadores contendo cobre favorecem a desidrogenação de etanol a acetaldeído (KUMAR *et al.*, 2013; CHEN e LIN, 2011) enquanto que os que contêm níquel

favorecem a quebra da ligação carbono-carbono para formação de metano, monóxido de carbono e hidrogênio (MUROYAMA *et al.*, 2010). Portanto, a utilização de catalisadores bimetálicos é uma opção atraente para a geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol.

2.2.1 Fase Ativa

A utilização do cobre como fase ativa na reação de reforma de etanol com vapor d'água tem sido amplamente estudada por vários autores (WANG *et al.*, 2009; FURTADO *et al.*, 2009; ÖZKAN *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011).

Chen e Lin (2011) avaliaram catalisadores de Cu, Cu/Ni, suportados em sílica. Os autores afirmam que o cobre atua principalmente na reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído, e, a baixas temperaturas, ocorre deposição de coque devido a redução das espécies CO_x.

Analogamente, Finocchio *et al.* (2013) utilizaram cobre e cobalto suportados em titânio. Os testes mostraram que o principal produto obtido pelo primeiro metal foi acetaldeído, o qual não é convertido (ou pouco) a metano ou espécies CO_x, uma vez que não ocorre ruptura da ligação C-C da molécula, e conseqüentemente o catalisador não sofre deposição de coque.

Amplamente utilizado em reações de hidrogenação/desidrogenação, níquel como fase ativa é atrativo devido a sua alta atividade e baixo custo. Além disso, possui grande atividade na reforma a vapor do etanol (BARROSO *et al.*, 2013; ELIAS *et al.*, 2013), atuando principalmente no rompimento da ligação C-C (HABIMANA *et al.*, 2009).

Özkan *et al.* (2011) avaliaram a carga de níquel em 3, 6 e 10% suportados em carvão ativado na conversão de bioetanol a hidrogênio e concluíram que o aumento da conversão de etanol é progressivo com a carga da fase ativa, alcançando 100% de conversão para o catalisador de 10%Ni/C a 320 °C. Segundo os autores, a ausência de subprodutos com ligação C-C demonstra a atividade do níquel na quebra desta ligação.

Maia *et al.* (2007) verificaram que a utilização de níquel suportado em alumina possui elevada atividade na REV. O aumento no teor de níquel de 5 para 15% proporcionou a gaseificação de todos subprodutos com ligação C-C, como eteno proveniente da desidratação nos sítios ácidos da alumina, a compostos com um carbono.

Entretanto, o rendimento a H₂ não foi elevado (somente 45% para o catalisador 15%Ni) e a deposição de coque foi elevada. Neste âmbito, infere-se que a utilização de níquel facilita a ruptura de ligação entre átomos de carbono adjacentes, mas não é ativo para a reforma como um todo.

Um dos problemas encontrados na REV são reações paralelas de desidratação, que ocorrem devido à elevada acidez do suporte utilizado (INOKAWA *et al.*, 2011; ELIAS *et al.*, 2013). Com o objetivo de diminuir a formação de subprodutos oriundos de desidratação e, por conseguinte a deposição de coque, a adição de promotores, normalmente materiais alcalinos (Mg, Ca, Na), tendem a neutralizar a acidez do suporte e melhorar a dispersão da fase ativa.

Inokawa *et al.* (2011) propuseram em seu trabalho a utilização de sódio, potássio e cério como cátions de compensação em zeólita Y para avaliar o efeito da basicidade na REV. Os testes catalíticos evidenciaram que a diminuição da acidez proporcionou maior rendimento a hidrogênio e menor formação de etileno, proveniente da desidratação do etanol, além de acelerar a desidrogenação. A estabilidade do catalisador também foi aumentada, uma vez que menor foi a deposição de coque.

2.2.2 Suportes

Vários trabalhos têm sido publicados sobre catalisadores para a reforma a vapor de etanol. Além de oferecer resistência mecânica, térmica, dispersão de fases ativas, diferentes suportes apresentam influência na atividade catalítica em determinadas reações (FURTADO *et al.*, 2009). As características do suporte, como acidez, área específica, diâmetro de poros, composição, cristalinidade, além de suas interações com o metal, influenciam a rota de uma reação catalítica (HE *et al.*, 2012).

Moura *et al.* (2012) avaliaram a utilização de Rh e Co suportados em alumina e óxido de Mg-Al na reforma a vapor de etanol. Os resultados mostraram a forte dependência da distribuição de produtos com as características de cada suporte. Segundos os autores, a acidez de Lewis presente na alumina é a responsável pela rota de desidratação do etanol a eteno, o que contribui para a desativação do catalisador por deposição de coque.

Sun *et al.* (2005) utilizaram catalisador de níquel em diferentes suportes e encontraram rendimentos na faixa de 43 a 54% em hidrogênio nos catalisadores Ni/Y₂O₃ e Ni/La₂O₃. Os diferentes estados de oxidação da fase ativa, dependentes da

interação desta com o suporte, são os responsáveis pelos diferentes resultados obtidos pelos autores. Alumina também foi avaliada neste estudo, e neste caso, não há troca de oxidação do metal, o que sugere que este suporte não sofre alterações ao longo da reação.

Cobalto como fase ativa suportado em óxido de cério, óxido de zinco e zircônia foram avaliados como catalisador para REV por Martono e Vohs (2012). Os autores mostraram por reação a temperatura programada e espectroscopia foto-eletrônica de raios-x que ocorre redução do suporte de cério, transferindo oxigênio para oxidação dos compostos C_x formados; o mesmo não foi observado para os outros suportes, indicando a forte dependência do mecanismo de reação com o suporte utilizado.

A investigação de diferentes suportes, com mesma carga metálica de fase ativa, sugere que além de garantir propriedades no leito catalítico (área, dispersão, controle de temperatura), um suporte pode atuar como catalisador e/ou alterar os mecanismo em uma reação.

2.2.2.1 Zeólitas

Definidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, as zeólitas são constituídas por tetraedros de óxido de silício (SiO_4) e óxido de alumínio (AlO_4) ligado entre si pelos átomos de oxigênio (BRECK, 1974). Os tetraedros são formados por um átomo (geralmente, a literatura generaliza como T) ligados a quatro átomos de oxigênio, cujos arranjos tridimensionais ocasionam as superestruturas características das zeólitas (BALL 1997, *apud* LUNA e SCHUCHARDT, 2001), conforme a Figura 3. Os centros dos tetraedros TO_4 são ocupados por átomos de Si ou Al, cuja razão estrutural pode variar da unidade a infinito. As estruturas das zeólitas possuem cargas negativas por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T. Cátions de compensação da estrutura podem permutar com espécies catiônicas, permitindo a incorporação de outros metais à estrutura zeolítica.

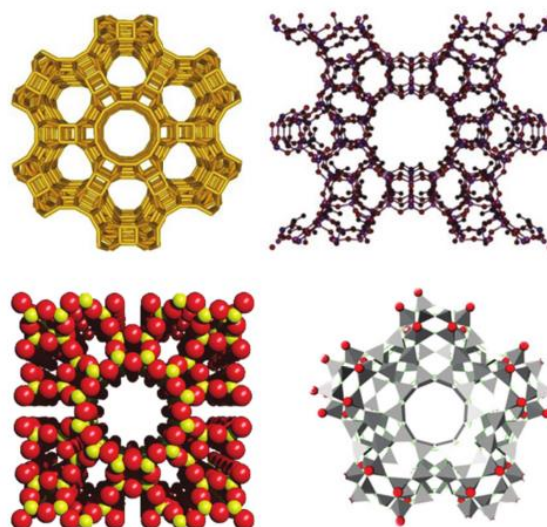


Figura 3 – Cavidades de estruturas zeolíticas.

Makarfi *et al.* (2009) utilizaram uma série de catalisadores de gálio e ferro suportados em zeólitas HZSM-5 na conversão de bioetanol. Segundo os autores, a promoção de gálio neste suporte aumenta a vida útil devido à redução na produção de etileno, oriundo da desidratação do álcool. Também foi observado que o aumento da razão estrutural Si/Al de 30 para 50 aumentou a concentração de propano e propileno nos produtos; num segundo caso, em que Si/Al=90, houve maior formação de subprodutos líquidos, indicando que além de suporte, as zeólitas apresentaram atividade catalítica.

A redutibilidade da fase ativa também sofre modificação com o uso de diferentes suportes. (INOKAWA *et al.*, 2011) mostraram que há um efeito sinérgico na redução de níquel utilizando zeólita Y como suporte. Segundo os autores, a presença de grupos AlO_4^{5-} , que atua como base de Lewis, afeta a dispersão e redutibilidade dos metais. Além disso, etileno proveniente da desidratação sugere que os sítios ácidos presentes na superfície da zeólita catalisam essa reação, confirmado pela ausência de C_2H_4 nos catalisadores dopados com K, em que a desidrogenação do etanol aumenta com a basicidade dos catalisadores.

2.2.2.2 Nióbio

O pentóxido de nióbio é um óxido insolúvel e presente em sua maioria na forma de ácido nióbico; atua como suporte em diversos catalisadores; possui sítios de Lewis e Brönsted em sua estrutura, que podem variar de acordo com o tratamento térmico utilizado (NOWAK e ZIOLEK, 1999); as características cristalinas são variadas, podendo ocorrer em diferentes formas, dependendo do material de partida e do tratamento nele empregado (KO e WEISSMAN, 1990).

A estrutura molecular da fase superficial do nióbio é controlada pelo pH; superfícies básicas resultam em grupos NbO_6 altamente distorcidos, ao passo que superfície ácida gera grupos NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 não tanto distorcidos. Os grupos NbO_6 octaédricos com grupos fortemente distorcidos possuem grupos instaurados $\text{Nb}=\text{O}$, indicando grupos ácidos de Lewis superficiais. Por outro lado, $\text{Nb}-\text{O}$, presente nos outros grupos óxidos de nióbio indicam a presença de ácidos de Brönsted. (JEHNG e WACHS, 1990).

FURTADO *et al.* (2009) utilizaram nióbio como suporte na reforma a de etanol com vapor d'água. A presença de etileno e éter etílico mostra que a desidratação do etanol ocorre neste catalisador, o que está de acordo com a elevada acidez apresentada por DTP- NH_3 . Segundo os autores, a principal produção de hidrogênio ocorre por reforma a vapor e decomposição do etanol a acetaldeído. Também foi observado a forte interação entre a fase ativa e suporte, tanto pelas análises de RTP- H_2 e DRX, que evidenciou a presença de composto NiNb_2O_6 neste catalisador. A alta dispersão da fase de níquel foi responsável pela pequena desativação do catalisador, observada durante 8 horas de reação.

A incorporação de nióbio a catalisador de Pt/SiO_2 foi avaliada por Ito e Tomishige (2010). Observou-se que a taxa de desidrogenação do etanol foi maior no catalisador promovido com Nb devido o surgimento de CH_3COH , além de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 . Para o catalisador não promovido, a reforma a vapor parcial ocorre predominantemente, gerando H_2 , CH_4 e CO_2 como produtos. A vantagem da incorporação do nióbio ao catalisador é o aumento na taxa de conversão, obtendo-se a completa em um menor nível de temperatura.

2.2.2.3 Sílica

Formada por grupos tetraédricos de SiO_4 , a sílica é um suporte inorgânico com elevada área superficial, baixa acidez, podendo ser obtida natural em silicatos ou sintética. Este óxido possui grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH), que se comportam como ácido fraco de Bronsted-Lowry, o que confere propriedades específicas relacionadas a fenômenos de superfície. Esses grupos conferem a sílica polaridade, sendo considerado um sítio de adsorção eficiente (UNGER *et al.*, 1976 *apud* OLIVEIRA, 2008). Em catálise, a sílica oferece uma gama de utilidades, que vão desde preenchimento como inerte a reações propriamente ditas.

Este suporte é relatado por vários autores na literatura na seleção de catalisadores para reforma a vapor de etanol e produção de hidrogênio. Chen e Lin (2011) realizaram estudos termodinâmicos e testes de conversão de etanol em catalisador de Cu/Ni suportado em sílica. Segundo os autores, a principal rota, de acordo com os resultados obtidos, é a desidrogenação primária do etanol, e posterior reforma e/ou decomposição do acetaldeído. A formação de CO e CO_2 se competem via reação de deslocamento gás-água. A ausência de etileno foi atribuída a baixa acidez apresentada pela sílica e, segundo os autores, este suporte foi considerado inerte quando comparado com outros.

Entretanto, o método de preparação de catalisadores suportados em sílica altera a estrutura e a atividade dos catalisadores neste suporte. Blanco *et al.* (2014) mostraram em seu trabalho que o aumento da temperatura de calcinação de 500, 700 a 900 °C ocasionou diminuição dos parâmetros morfológicos (área específica e tamanho médio de poros), e diminuição da seletividade a hidrogênio, sendo atribuída a sinterização dos cristais de níquel, o que indica a fraca interação entre o metal e este suporte.

2.3 Método de preparação

2.3.1 Impregnação

Impregnação é o procedimento no qual um material ativo ou potencialmente ativo é sorvido, usualmente da fase aquosa, sobre um sólido previamente preparado, em pó ou grânulos. Devido à sua aparente simplicidade,

impregnação é uma possibilidade atraente, mas esta simplicidade é meramente ilusória, considerando a dificuldade de se alcançar uma distribuição homogênea. A distribuição das espécies ativas nos poros é determinada em processos que ocorrem durante a impregnação e secagem (SZABÓ e KALLÓ, 1976 *apud* ARAKAWA, 2011).

Quando o suporte é impregnado com uma solução aquosa, deve ser seco, exceto no caso de precipitados ou géis, que devem ser úmidos. Os suportes secos devem ser em pó ou grânulos. A secagem normalmente é realizada entre 60 e 200 °C sob ar. Em muitos casos a estrutura de poros e propriedades mecânicas é obtida durante a secagem. Este procedimento requer grande cuidado, precisão tecnológica, e para alguns casos, controle contínuo e automático, para assegurar a reprodutibilidade das propriedades físicas e químicas do material (SZABÓ e KALLÓ, 1976 *apud* ARAKAWA, 2011).

A literatura tem apresentado diversos trabalhos que utilizam metais nobres e/ou metais de transição com atividade catalítica na obtenção de catalisadores por impregnação (LIMA *et al.*, 2008; CASANOVAS *et al.*, 2010). Efeitos de interação entre fase ativa e suporte têm sido apontados como dependentes do método de preparação, o que ocasiona alterações do suporte, na redutibilidade do metal e distribuição de produtos (ITO e TOMISHIGE, 2010)

2.3.2 Troca iônica

A operação de troca iônica é a troca entre íons presentes numa solução e íons presentes em um suporte (ou resina). Uma resina pode ser idealizada como tendo grupos aniônicos ou catiônicos fracamente ligados a ela. Íons metálicos presentes na solução podem deslocar os íons da resina, tomando o seu lugar – mecanismo conhecido como troca iônica desde o processo de extração por solvente. Se uma resina fortemente trocadora de cátions for imersa numa quantidade finita de uma solução contendo cátions metálicos B^+ , então a troca entre os íons H^+ e B^+ pode ocorrer,



até que eventualmente o equilíbrio seja alcançado (HECK, 2014).

Zeólitas são trocadores iônicos por natureza devido a presença de cátions de compensação em sua estrutura (BRECK, 1974). A capacidade de troca é dependente do tipo de material utilizado (zeólitas A, X, Y, entre outras), da concentração de íon em solução, temperatura. A permuta, assim, pode ocorrer até o equilíbrio ser atingido.

Neste processo, a incorporação dos metais não altera (ou pouco) a estrutura do suporte de partida. Navarro *et al.* (2005) mostraram este efeito na troca iônica em zeólita NaY com sal de cobre. Entretanto, a pequena fração reduzida, nos ensaios de RTP-H₂, indicam a presença de espécies de Cu¹⁺ e Cu²⁺ mesmo após a calcinação.

2.3.3 Coprecipitação

Na literatura química, o termo coprecipitação refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions de interesse. Na área de engenharia, o termo é utilizado para designar o método de preparação de precursores, no qual a solução contendo a mistura de cátion é condicionada de tal modo que estes precipitam juntos. Esse processo é um método de baixo custo e conveniente para preparação de nanopartículas em grandes quantidades. Ele oferece um processo alternativo de baixa temperatura de reação a outros métodos convencionais, podendo gerar partículas pequenas, de alta pureza, dependendo de variáveis como pH das soluções, temperatura de reação, tempo decorrido, velocidade de agitação e concentração de íons.

O método de coprecipitação possibilita a lavagem das impurezas solúveis antes da etapa de calcinação e a obtenção de pós estequiométricos, reativos e homogêneos. No entanto, algumas desvantagens desse processo são a baixa homogeneidade quando mais de uma espécie é precipitada e a dificuldade de obtenção de um material composto com dopantes em baixas concentrações (CHIEKO, 2004).

Ashok *et al.* (2009) sintetizaram catalisador de Ni-Cu-SiO₂ pelo método de coprecipitação para decomposição de metano e produção de hidrogênio. Foi observado pelas análises de RTP-H₂ que a incorporação do cobre neste facilita a redução de níquel, além de *spillover* de hidrogênio sobre o cobre que acelera a nucleação das partículas de níquel. Entretanto, por espectrofotometria fotoeletrônica de raios-x foi observado a interação entre a fase ativa e o suporte, ocasionando o composto NiSiO₃, o que não se observa em catalisadores sintetizados por impregnação (CHEN e

LIN, 2011). Este efeito melhora a dispersão e homogeneidade da fase ativa, o que garante ao catalisador maior atividade durante os teste de conversão de etanol.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos catalisadores

O método de síntese de catalisadores altera suas propriedades morfológicas e estruturais, o que afeta no desempenho reacional (ROY *et al.*, 2012). Assim, diferentes métodos de preparação foram utilizados, dependendo das características do suporte de partida.

A nomenclatura dos catalisadores sintetizados por impregnação ou troca iônica com 1% de cobre e 5% níquel em massa (e 0,1% de sódio, para os suportes de nióbio e sílica) segue o seguinte padrão: CN.a-b para catalisadores sem dopante e CNS.a-b para dopados, sendo “a” o suporte utilizado e “b” o método de preparo. Na Tabela 2 é apresentado esse padrão.

Tabela 2 – Catalisadores sintetizados em diversos suportes por impregnação, troca iônica e coprecipitação.

Catalisador	Suporte	Preparo
CN.A.O-TI*	Zeólita NaA	Troca Iônica
CN.A.B-TI*	Zeólita NaA	Troca Iônica
CN.Y-TI	Zeólita NaY	Troca Iônica
CNS.N-TI	Nióbio em pó	Troca Iônica
CNS.NE-TI	Nióbio extrudado	Troca iônica
CNS.N-I	Nióbio em pó	Impregnação
CNS.NE-I	Nióbio extrudado	Impregnação
CNS.SI-I	Sílica	Impregnação
CN.N-C	Nióbio solubilizado	Coprecipitação

*A.O e A.B referem-se a dois materiais zeolíticos do tipo A de fornecedores diferentes.

3.1.1 Troca iônica

Os catalisadores com suportes do tipo zeolíticos compensados com sódio NaA (Oxanyl), NaA (Baylith), NaY (Fábrica Carioca de Catalisadores) e ácido nióbio (HY-340, CBMM, 76 %) em pó e extrudado comerciais (extrusão realizada pelo fornecedor do material) foram preparados pelo método de troca iônica. Soluções de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth) e NaCl (Panreac) como dopante para ácido nióbio foram adicionados aos suportes, a temperatura ambiente, e mantidos sob agitação por 24 h com pH inicial em torno de 7,0, obtendo-se 1 e 5% em massa de cada metal, respectivamente. Quando necessário, o ajuste de pH foi realizado com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para obtenção de pH inicial 7. Os precursores foram filtrados, lavados com água destilada, secos em estufa $115 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

3.1.2 Impregnação

Pentóxido de nióbio em pó e extrudado (granulometria entre 0,42 e 0,85 mm, CBMM, 76%) foram utilizados como suportes para os catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida simultânea com água deionizada como solvente, partindo de ácido nióbio em pó e extrudado como precursores calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h para obtenção de Nb_2O_5 . Soluções de nitratos dos precursores $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Neon), e como precursor dopante NaNO_3 (Dinâmica) foram adicionados aos suportes calcinados, mantidos sob agitação por 24 h a temperatura ambiente, na proporção de 1% e 5% em massa de Cu e Ni, respectivamente, e 0,1% de dopante Na_2O . Após o solvente ser evaporado, os precursores foram secos a $115 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h em estufa e calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h para formação dos óxidos dos metais.

3.1.3 Coprecipitação

A síntese do catalisador por coprecipitação ocorreu pelo método de pH variável. Ácido nióbio foi solubilizado em ácido oxálico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (34,3 mL de solução/g de ácido nióbio) por 24 h a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, ocasionando a formação de oxalato de nióbio. Soluções $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Neon) foram adicionadas a solução de oxalato, na proporção de 1 e 5% em massa, respectivamente,

de cada metal. Sob agitação, NaOH 1mol.L⁻¹ foi adicionada a mistura até formação do precipitado. Foi utilizado um pHmetro Digimed BM-2P para controle do pH até aproximadamente 11, faixa de precipitação de todos os metais. A solução foi mantida em repouso, e após filtrada e lavada com água destilada. O sólido foi seco em estufa a 115 °C por 24 h e calcinado a 500 °C por 5 h.

3.2 Caracterização dos catalisadores

Buscando um melhor entendimento dos efeitos catalíticos, a caracterização de amostras é fundamental para compreensão e justificativa dos mecanismos reacionais de um catalisador. Fatores como composição química, estrutura cristalina, área de contato são características que em catálise heterogênea se relacionam e auxiliam a compreensão de reações.

3.2.1 Teor metálico – Absorção atômica

A técnica de abertura das amostras, consistiu em adicionar 0,5 mL de água régia (HNO₃ e HCl na proporção 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico a um recipiente de teflon contendo 0,200 g de amostra e levar a uma chapa de aquecimento. Após o volume reduzir significativamente e a amostra se solubilizar, foi retirado o recipiente da chapa e esperou esfriar. Posteriormente, adicionou-se 10 mL de água deionizada, 5 mL de H₃BO₃ (4%) e 1 mL de HCl concentrado (fumegante) e levou-se novamente para a chapa de aquecimento. A solução foi retirada da chapa assim que apresentou um aspecto límpido. Após resfriada, a solução foi transferida para um balão de 100 mL, completando o volume com água deionizada. As concentrações (porcentagem) dos íons metálicos foram então determinadas nestas soluções das amostras solubilizadas por espectrometria de absorção atômica em chama em equipamento Spectra AA, Modelo 50B da Varian.

3.2.2 Análise textural

Os catalisadores foram submetidos à adsorção-dessorção de N₂ a 77 K para caracterização textural. As isotermas de adsorção obtidas foram utilizadas para determinação de área específica; pela dessorção, obtiveram-se volume específico de

poros, tamanho e distribuição de tamanho de poros, além da forma e dimensão do poro (micro, meso ou macroporos). Para análise de área de microporos, o método t-plot foi utilizado, enquanto para região mesoporosa, foi empregada a metodologia BJH. Em todas as amostras, a validade do método BET foi baseada na constante C associada à interação do adsorbato/adsorvente, sendo $c > 0$ a região de ajuste das isotermas.

3.2.3 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al

Os experimentos de RMN no estado sólido foram realizados em um Varian, modelo Mercury plus 300, que operou a 59,6132 MHz para a frequência do núcleo de ^{29}Si e 78,186 MHz para o núcleo de ^{27}Al , equipado com sonda de sólidos CP/MAS 7 mm. Tanto para as leituras de silício como de alumínio utilizou-se a técnica MAS e os principais parâmetros utilizados foram: tempo de aquisição 0,050 s, pulso de 90° , temperatura ambiente e tempo de espera para reciclagem (d1) de 20 s. As amostras de silício foram analisadas em rotor de zircônia, 7 mm de diâmetro, com tampa de Kel-F com velocidade de rotação de 3,5 KHz. Já as amostras de alumínio foram analisadas em rotor de nitreto de silício, 7 mm, com tampa de Kel-F, e a velocidade de rotação foi de 6,5 KHz. Os espectros tiveram como referência externa o sinal do caulim (-91,16 ppm). As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Extensão do Departamento de Química da UEM (DQI/UEM).

3.2.4 Análise estrutural

Com o objetivo de identificar o estado dos íons metálicos na estrutura do catalisador, foram realizadas análises de DRX (difração de raios X) pelo método do pó para verificar se a introdução dos íons metálicos causa alguma modificação na microestrutura do suporte, uma vez que esta estrutura é prontamente revelada por difração de raios X (PARK e JANG, 2003). Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos com 2θ variando entre 4° e 65° , com passo de $0,009^\circ$ com radiação $\text{Cu-K}\alpha$. As linhas do difratograma foram identificadas com auxílio das fichas disponíveis no banco de dados do programa MDI JADE 5.

3.2.5 Espectroscopia ao infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Esta técnica é útil para identificação de compostos ou grupos funcionais que fazem parte da estrutura de um composto. As amostras foram submetidas à varredura de IR em equipamento Varian (DFI-UEM), com transmitância em pastilha de KBr, intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} , 8 cm^{-1} de resolução, 100 varreduras, 5 KHz de frequência e background realizado com padrão de KBr.

3.2.6 Redução à temperatura programada (RTP)

Esta técnica é útil para avaliar o grau de redução (fase metálica) dos óxidos dos metais sobre os suportes, bem como o grau de interação entre metal e suporte. As diferentes espécies químicas redutíveis presentes na superfície do catalisador foram caracterizadas por reação entre os óxidos dos metais e uma mistura de 1,75% de H_2/Ar , conforme a reação abaixo.



A quantidade de hidrogênio, em função da temperatura, representado graficamente por picos, corresponde a um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura máxima de consumo de H_2 . A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H_2 consumido na redução da espécie em questão. Com isso torna-se possível verificar o número de espécies oxidadas formadas anteriormente, na calcinação. 5 mg de fase ativa das amostras foram pré-tratada sob Ar, 30 mL/min; então, a mistura redutora foi inserida na mesma vazão e a reação aconteceu desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min. O gás efluente foi quantificado (em consumo de H_2) por um medidor detector de condutividade térmica.

3.2.7 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP- NH_3)

As análises foram feitas em uma unidade multipropósito CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments com detector de condutividade térmica, usando cerca de 100 mg de amostra. Inicialmente, a amostra foi submetida a um pré-tratamento

a temperatura de 300 °C, com fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL/min, por 1 h. As amostras foram previamente reduzidas com um mistura de 1,75% H₂/N₂, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C, e posteriormente resfriada a temperatura ambiente sob fluxo de N₂. Procedeu-se, então, a adsorção de amônia a 100 °C. Em seguida, a amônia fisissorvida foi removida com fluxo de N₂ durante 2 h. A dessorção de NH₃ quimissorvida foi acompanhada numa taxa de 10 °C/min e a temperatura final foi de 700 °C. A quantificação da acidez total foi feita por comparação com padrão.

3.3 Testes catalíticos

A conversão de etanol e a distribuição de produtos foi realizada em duas etapas: micro reator com sistema de saturação e uso de gás inerte; e reator integral sem inerte. Em todos os testes, foi realizada a ativação *in situ* do catalisador usando H₂, 40 mL/min com rampas de aquecimento até 150 °C em 30 min, permanecendo por 30 min, então a 250 °C em 30 min, durante 1 h, e finalmente a 500 °C em 1 h, durante 5 h. Tanto a alimentação quanto o gás efluente foi avaliado em cromatógrafo à gás Agilent 7890A (colunas HP plot/U e HP Molesieve, 30 m x 0,535 mm x 20,00 µm, split a 100 mL/min, 3,9 mL/min de Ar na fase móvel). Em todos os testes, a velocidade espacial horária mássica WHSV foi de 37 dm³/h.g_{cat}. A conversão de etanol foi calculada baseada na vazão molar, conforme Equação 4:

$$X_{EtOH} = \frac{v_{0,EtOH} - v_{EtOH}}{v_{0,EtOH}} \quad (4)$$

em que $v_{0,EtOH}$ representa a vazão molar de etanol inicial e v_{EtOH} , de saída. A fração molar média de produtos foi calculada de acordo com a Equação 5, para cada componente i na corrente de saída,

$$F_i = \frac{v_i}{\sum_1^n v_i} \quad (5)$$

sendo v_i a vazão molar média da espécie i ao longo do teste catalítico.

3.3.1 Micro reator

Na primeira etapa, os catalisadores foram avaliados em um micro reator em U com sistema de saturação e arraste por gás inerte. Foram utilizados 200 mg de catalisador, e a purga no sistema, sempre que necessária, foi realizada com fluxo de N₂. Após, a razão molar de alimentação de 10:1 (água:etanol) foi ajustada utilizando banhos termostáticos nas temperaturas de 18 °C para etanol (Equação 6) e 83 °C para água (Equação 7), de acordo com Smith *et al.* (2007).

$$\ln P^v(\text{kPa}) = 16,3872 - \frac{3885,7}{230,17 + T(^{\circ}\text{C})} \quad (6)$$

$$\ln P^v(\text{kPa}) = 16,8958 - \frac{3795,17}{230,918 + T(^{\circ}\text{C})} \quad (7)$$

O sistema foi aquecido até a temperatura de reação de 450 °C sob fluxo de N₂, e então N₂ saturado com água e etanol alimentados ao reator com WHSV de 37 dm³/h.g_{cat}. Os testes foram realizados num período de 3 h de reação, com avaliação dos produtos a cada 30 min em linha por cromatografia a gás.

3.3.2 Reator integral

Os testes catalíticos foram realizados em unidade de REV que opera com reator de leito fixo com capacidade para até 50 g de catalisador. O sistema permite ajuste da temperatura, vazão de alimentação dos reagentes, variação da massa de catalisador e tamanho de partícula. A alimentação ao reator foi feita com bomba peristáltica e vaporização da mistura em pré-aquecedor a 200 °C, e um forno envolto ao reator foi utilizado para manter os testes isotérmicos. Os produtos líquidos foram separados por condensação. A fase gasosa foi analisada em linha por cromatografia a gás e a fase líquida foi coletada, sendo analisada após o teste também por cromatografia a gás. Foram avaliados os efeitos de massa de catalisador, razão água:etanol de alimentação e temperatura de reação, nos seguintes níveis:

Tabela 3 – Testes catalíticos em reator integral.

Teste	Massa de catalisador (g)	Razão molar de alimentação	Temperatura de reação (°C)
REV01	7,0	10:1	450
REV02	5,0	10:1	450
REV03	3,0	10:1	450
REV04	1,5	10:1	450
REV05	1,5	8:1	450
REV06	1,5	6:1	450
REV07	1,5	4:1	450
REV08	1,5	2:1	450
REV09	7,0	10:1	400
REV10	7,0	10:1	500

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teor metálico

A quantidade real de íons trocados ou impregnados em cada suporte foi determinada por absorção atômica. A Tabela 4 apresenta a fração mássica de cada metal nos diferentes catalisadores.

Tabela 4 – Fração metálica de Cu e Ni em catalisadores por troca iônica, impregnação e coprecipitação.

Catalisador	Cobre	Níquel
CN.A.O-TI	0.92%	6.99%
CN.A.B-TI	1.14%	9.34%
CN.Y-TI	1.05%	6.86%
CNS.N-TI	1.05%	6.48%
CNS.NE-TI	0.20%	2.07%
CNS.N-I	1.02%	8.25%
CNS.NE-I	1.04%	7.58%
CNS.SI-I	1.35%	5.68%
CN.N-C	1.01%	9.24%

Observa-se que o método de troca iônica foi efetivo para síntese de todos os catalisadores, com teores próximo ou superiores aos teóricos de 1 e 5% em massa para cobre e níquel respectivamente, exceto para o suporte de nióbio extrudado, CNS.NE-TI, explicado pela menor exposição dos sítios protônicos suscetíveis à troca iônica para este caso. Em relação ao processo de impregnação, ambos catalisadores de nióbio CNS.N-I e CNS.NE-I apresentaram frações semelhantes, o que indica que o processo de extrusão do suporte não altera os mecanismo de impregnação. Para os catalisadores zeolíticos, as frações metálicas de cobre correspondem bem próximo ao valor teórico de 1%, e ligeiramente superior para o níquel.

O último método, coprecipitação, proporcionou teores metálicos próximos aos teóricos para o cobre; o desvio observado para o níquel se deve a impurezas contidas no suporte de partida (ácido nióbico), além de hidratação dos sais precursores utilizados e não removidos completamente antes da metodologia empregada.

4.2 Adsorção-Dessorção de N₂

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os suportes zeolíticos de partida, bem como dos catalisadores preparados por troca iônica nestes suportes. A isoterma para a zeólita A.O (Figura 4b) representa materiais microporosos devido ao volume adsorvido a altas pressões; zeólitas tipo A são essencialmente microporosas, com poros bem definidos e distribuição uniforme, com tamanho menor que 2 nm (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). A forma aberta, com curvas de adsorção e dessorção não convergindo para um único ponto a baixas pressões ocorre pela imprecisão do método para zeólitas, principalmente do tipo A. Para o suporte A.B, a isoterma apresentada na Figura 4d é característica de material pouco poroso, não atingido a saturação de poros. Novamente, a imprecisão do método para zeólitas tipo A levou a um mascaramento da sua característica microporosa. Para o material zeolítico Y, Figura 4f, a isoterma é característica de material microporoso e com isotermas do tipo I, se aproximando da Isoterma de Langmuir. Neste caso de zeólita tipo Y, que possui poros maiores, há perfeita penetração do N₂ nos poros da mesma.

Embora as isotermas da Figura 4b e 4d representem o mesmo material, suas características morfológicas se diferem no que diz respeito ao tamanho de poros. Para o segundo, a presença de aglutinantes para a formação de esferas do material acarreta na formação de mesoporosidade não estrutural. Portanto, o material possui distribuição heterogênea de micro e mesoporos. A Tabela 5 apresenta o resumo das propriedades texturais para os três suportes zeolíticos.

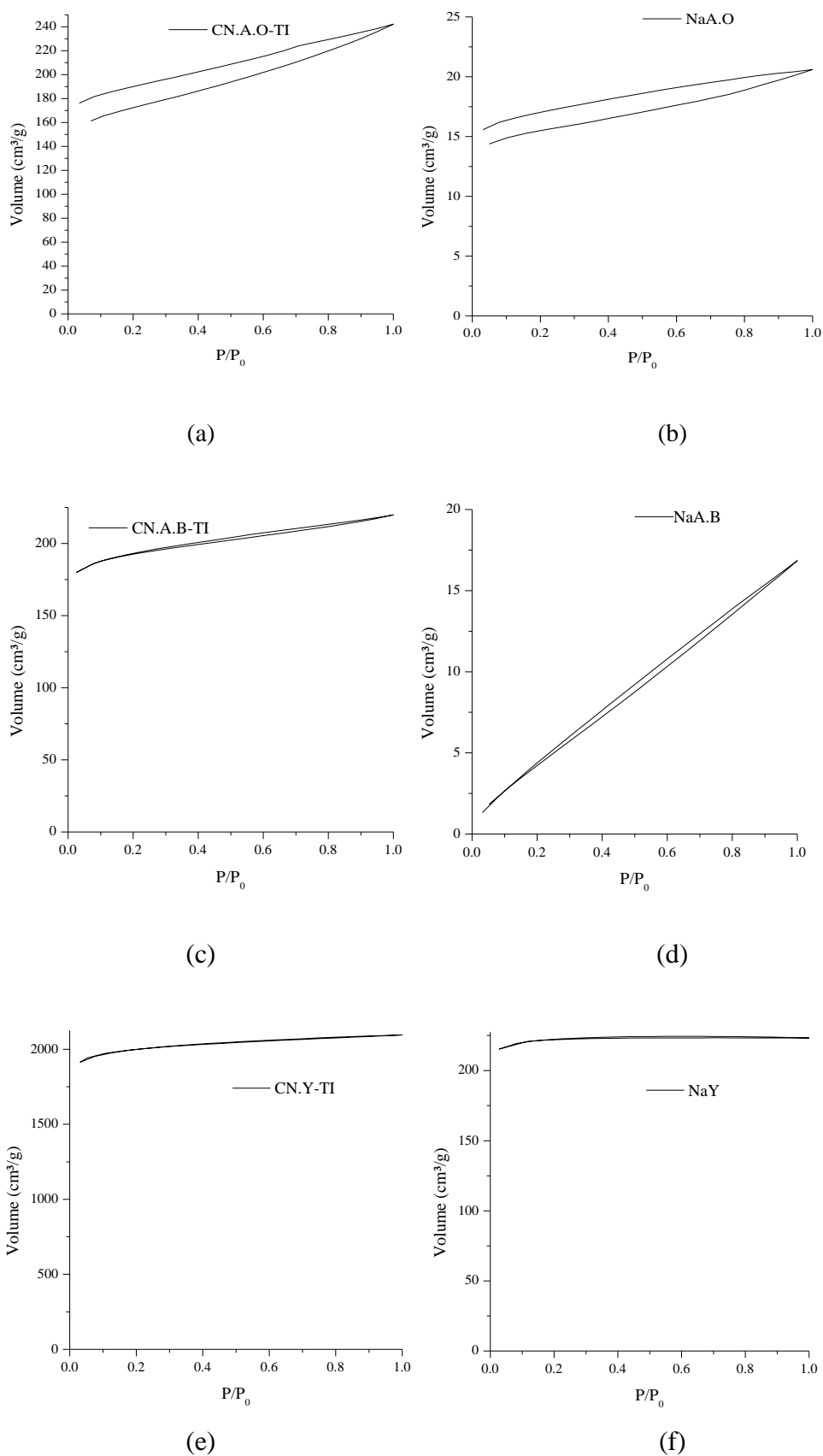


Figura 4 – Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 para: a) CN.A.O-TI; b) NaA.O; c) CN.A.B-TI; d) NaA.B; e) CN.Y-TI; f) NaY.

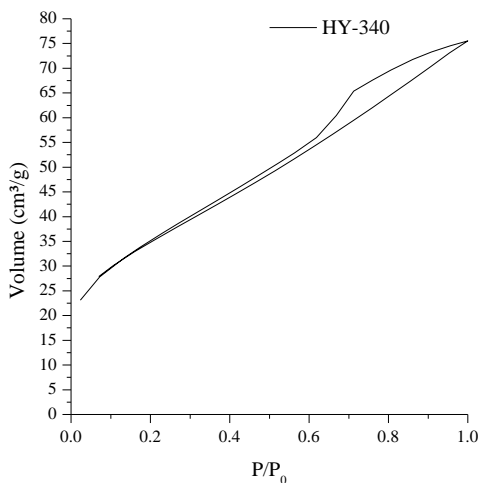
Tabela 5 – Propriedades texturais das zeólitas de partida e de catalisadores zeolíticos.

Material	Área BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Tamanho de microporos (Å)	Constante BET
NaA.O	50	36	0,017	9	-79
NaA.B	24	0	0	36	7
NaY	450	442	0,34	4	-8
CN.A.O-TI	46	0	0	0	-24,43
CN.A.B-TI	600	496	0,25	8,0	-42,83
CN.Y-TI	646	579	0,28	4,2	-52,04

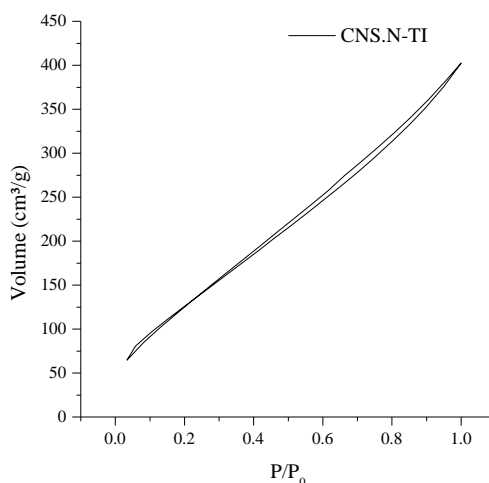
Para os suportes zeolíticos, o cálculo de área específica não se aplica com validade, visto o valor da constante BET. Isso explica o baixo valor da área específica nos dois primeiros casos.

Nas Figuras 4a, 4c e 4e, observa-se um aumento do volume de N₂ adsorvido pelos catalisadores em relação aos suportes de partida. Essa característica era esperada devido o método de síntese aqui empregado (troca iônica). A permuta catiônica não estequiométrica ocasiona abertura dos poros da zeólita: para cada íon Cu²⁺ ou Ni²⁺ que entra na estrutura, dois íons Na⁺ saem, permitindo a penetração do N₂ nos poros abertos e não ocupados. Os valores de área específica total e volume de microporos apresentados na Tabela 6 confirmam essa análise. Vale ressaltar a invalidade do método BET para os catalisadores zeolíticos, visto o valor da constante BET.

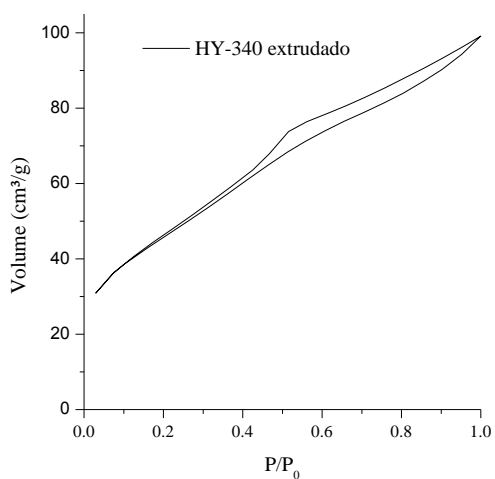
As isotermas para o ácido níobico em pó e extrudado puros, bem como os catalisadores suportados nestes, estão mostradas na Figura 5.



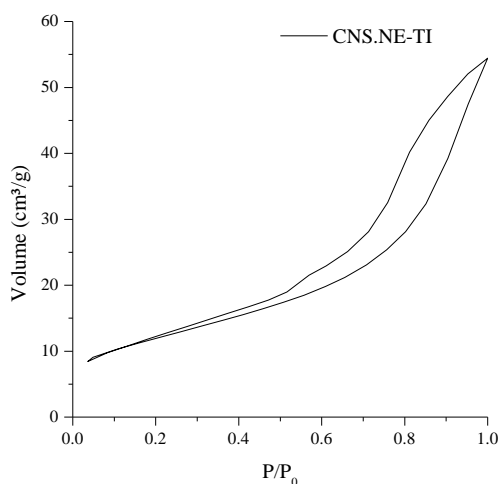
(a)



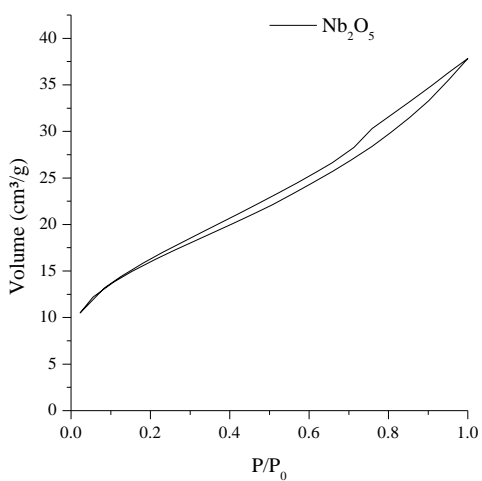
(b)



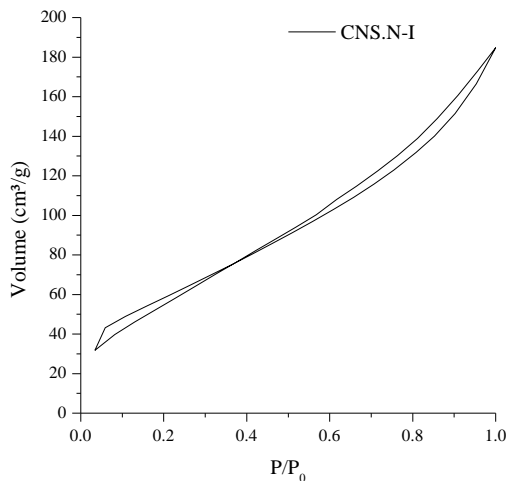
(c)



(d)



(e)



(f)

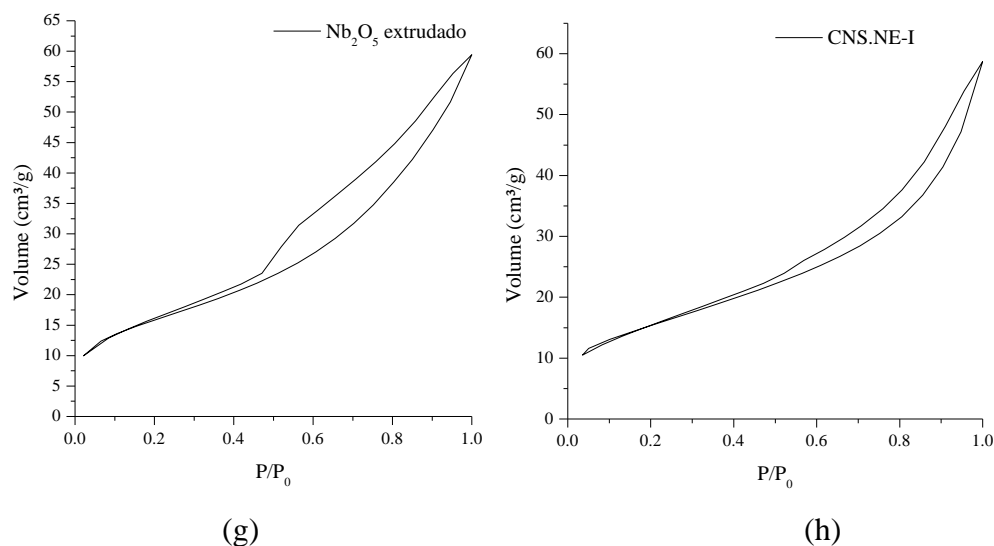


Figura 5– Isothermas de N_2 para a) HY-340 em pó; b) CNS.N-TI; c) HY-340 extrudado; d) CNS.NE-TI; e) Nb_2O_5 ; f) CNS.N-I; g) Nb_2O_5 extrudado; h) CNS.NE-I.

Nas Figuras 5a e 5c, ambas isothermas são características de sólidos mesoporosos, com formação de histerese característica e aproxima-se de Langmuir para baixos valores de P/P_0 ; a distribuição de poros é, portanto, heterogênea, com a presença de micro e em sua maioria mesoporos. Na primeira, a isoterma é tipo IV e histerese A, ou poros cilíndricos. Na segunda, a isoterma é do tipo IV, com histerese B, ou poros tipo fenda (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). O catalisador preparado por troca iônica em ácido nióbbico pó CNS.N-TI, Figura 5b, mantém sua estrutura micro e mesoporosa, comparado à Figura 5a, com diminuição da histerese, indicando que a TI ocorreu no interior dos poros. A isoterma para o catalisador em nióbia extrudada por troca iônica CNS.NE-TI (Figura 5d) também mantém a estrutura do suporte de partida; observa-se alteração no tipo de histerese: neste, os mesoporos são cilíndricos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Analogamente ao catalisador anterior, a troca iônica ocorreu no interior dos poros.

As isothermas de adsorção-dessorção de N_2 para Nb_2O_5 em pó e extrudado são mostradas nas Figuras 5e e 5g, sendo a primeira isoterma característica de materiais mesoporoso com presença de microporos; a isoterma é do tipo IV, com histerese A ou poros cilíndricos; para o suporte extrudado, a isoterma é característica de sólidos mesoporosos com tendência a patamar a baixos valores de P/P_0 , característico de microporos; há formação de histerese, relacionada à presença de mesoporos na estrutura, sendo a isoterma do tipo IV e histerese B, ou poros do tipo fenda.

Para os catalisadores suportados em pentóxido de nióbio, ou seja, aqueles preparados por impregnação em nióbio, as isotermas para ambos catalisadores (Figuras 5f e 5h) mantêm a mesma característica, com predominância mesoporosa e presença de microporos na região de baixa pressão. Os dados de caracterização textural para o catalisador de nióbio em pó não se ajustaram ao método, visto a constante de BET; como a estrutura de Nb_2O_5 não apresenta microcanais, isso ocorreu porque há um estrangulamento das curvas de adsorção e dessorção. Para o catalisador suportado em nióbio extrudado, a redução da área, volume e tamanho de mesoporos indicam que a impregnação ocorreu no interior dos poros. Na Tabela 6 são apresentados os dados texturais para cada amostra.

Tabela 6 – Área BET, área, volume e tamanho de mesoporos para nióbio e catalisadores suportados em Nb_2O_5 .

Material	Área BET (m ² /g)	Área de mesoporos (m ² /g)	Volume de mesoporos (cm ³ /g)	Tamanho de mesoporos (Å)	Constante BET
HY-340 pó	123	50	0,07	30,46	296
HY-340 extrudado	169	80	0,10	18,68	85
CNS.N-TI	53	34	0,05	15,3	23,71
CNS.NE-TI	43	42	0,08	21,0	135
Nb_2O_5	58	26	0,04	15,4	119
Nb_2O_5 extrudado	58	56	0,09	18,9	109
CNS.N-I	45	41	0,08	21,12	-22
CNS.NE-I	22	15	0,02	15,31	68

O tratamento térmico (T.T.) levou à redução da área do suporte de nióbio, bem como do volume e tamanho de poros, pois estruturas morfológicas e estruturais de materiais sólidos são fortemente influenciadas pela temperatura do T.T.

Na Figura 6 são apresentadas as isotermas para o catalisador suportado em sílica e do suporte de partida.

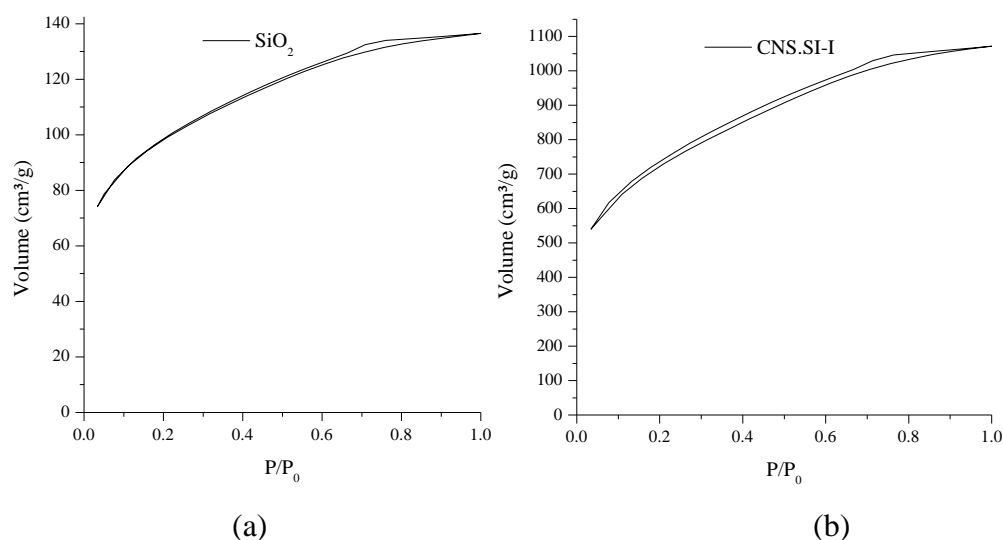


Figura 6 – Isotherma de (a) SiO₂ e catalisador (b) CNS.SI-I.

Tanto o suporte de partida, como o catalisador suportado, possuem isoterma característica de sólidos microporosos a baixas pressões, similar a isoterma de Langmuir; para elevadas pressões, o aumento do volume adsorvido indica a presença de mesoporos, evidenciando a distribuição heterogênea de poros, além da histerese formada (tipo A, poros cilíndricos), apresentando 351 e 261 m²/g de área BET para o suporte e catalisador, respectivamente. Para área de mesoporos, os valores de 59 e 58 m²/g indicam que não houve impregnação nestes poros, diferente dos microporos, que apresentaram 75 e 34 m²/g, cuja redução da área indica a impregnação metálica no interior destes. Observou-se também redução do volume de microporos, de 0,03 para 0,01 cm³/g, o que não ocorreu na região de mesoporosidade. O tamanho médio de poros foi de 25 e 8,1 Å para mesoporos e microporos no suporte e de 25 e 8,6 Å para o catalisador; o aumento no volume de microporos pode ser atribuído a uma consequência do tratamento térmico aplicado na amostra.

A isoterma de N₂ para o catalisador preparado por coprecipitação está apresentada na Figura 7.

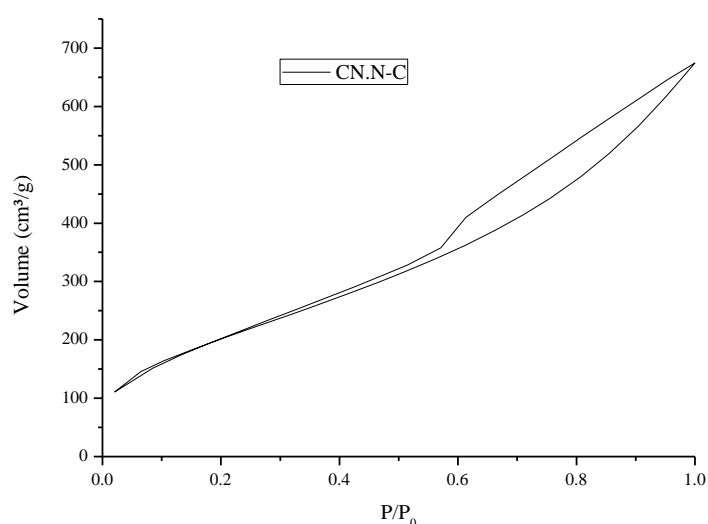


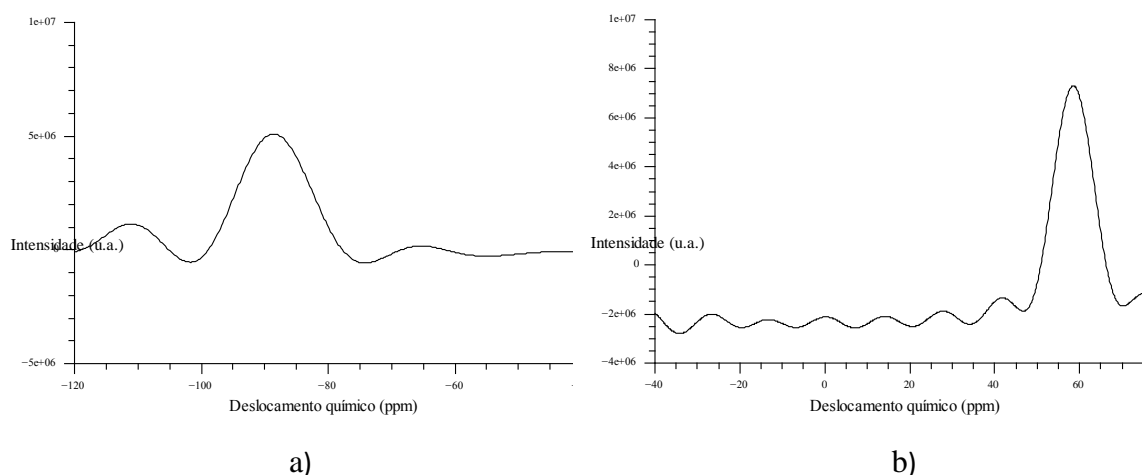
Figura 7– Isoterma de N₂ para catalisador CN.N-C.

O método de preparação por coprecipitação levou a formação de material essencialmente mesoporoso, com isoterma do tipo IV e poros cilíndricos. A área específica BET foi de 77,8 m²/g, volume de mesoporos de 0,09 cm³/g e tamanho de mesoporos de 23,5 Å. Observa-se que este método proporcionou elevada área específica, comparado aos métodos de impregnação nos suportes mesoporosos anteriores.

4.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A análise de RMN dos compostos ²⁹Si e ²⁷Al permitiu calcular a razão entre esses elementos na estrutura zeolítica, do qual pode-se relacionar a quantidade de íons de compensação, bem como a acidez/basicidade de Lewis apresentada pelo átomo de Al dependendo de seu estado de oxidação.

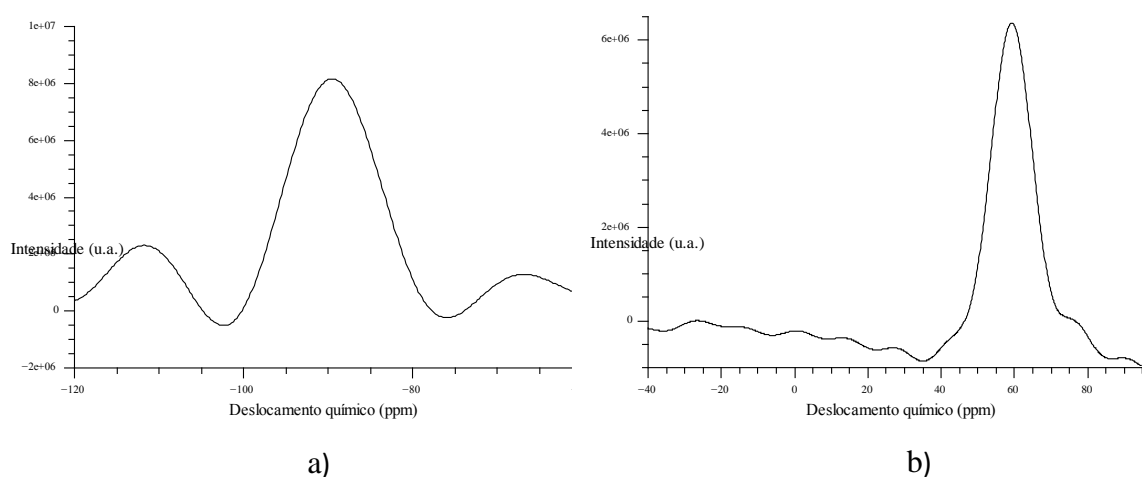
O espectro de RMN de ²⁹Si e ²⁷Al para a zeólita A.O está mostrado na Figura 12. Um pico em -89,03 ppm referente ao Si(3Al) foi encontrado. Esta região está de acordo com a literatura (TOUNSI *et al.*,2009). Pela razão dos espectros de ressonância, a razão Si/Al foi de 1,28.



a) b)
Figura 8 – RMN de a) ^{29}Si e b) ^{27}Al em zeólita A.O.

A presença de alumínio penta coordenado ou extra rede, pelo espectro de ^{27}Al , foi observado no deslocamento químico de -25,99. Além desta coordenação, também foi encontrado Al estrutural ou tetraédrico para um deslocamento de 58,39 ppm, como indicado na Figura 12.

Os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al para a zeólita A.B estão mostrados na Figura 13. Um pico em -89,03 ppm foi encontrado, referente ao Si(3Al), como relatado por Tounsi *et al.* (2009). A razão Si/Al determinada foi de 1,33 estando em conformidade com o encontrado na literatura (GIANNETTO PACE *et al.*, 2000).



a) b)
Figura 9 – RMN de a) ^{29}Si e b) ^{27}Al em zeólita A.B.

Pelo espectro de ^{27}Al , Figura 13b, o deslocamento químico de -25,29 refere-se a presença de alumínio extra rede ou penta coordenado (AUERBACH *et al.*,

2003), enquanto para 57,89 o alumínio encontra-se coordenado de forma tetraédrico (estrutural).

Para a zeólita NaY, o espectro de RMN detectou diferentes coordenações de Si e Al, conforme a Figura 14.

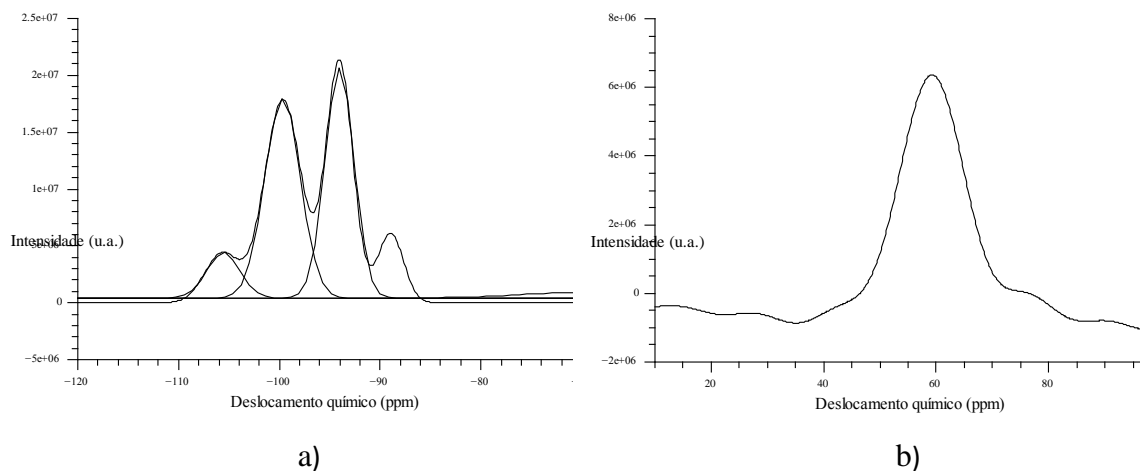


Figura 10 - RMN de a) ^{29}Si e b) ^{27}Al em zeólita Y.

O espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita NaY deconvolucionada revelou a presença de Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al), referentes a -89,27; -93,77; -99,10; e -104,61 ppm, respectivamente, como encontrado na literatura (GIANNETTO PACE *et al.*, 2000; GUISNET e RIBEIRO, 2004). A razão molar de Si/Al estrutural determinada foi de 2,54. Este valor está coerente com o relatado por Weitkamp e Puppe (1999) na qual a razão Si/Al para a zeólita NaY deve estar compreendida na faixa de 1,5 à 3. Em relação ao alumínio, observa-se uma linha de ressonância em 59,017 ppm, correspondendo ao sinal das espécies de alumínio tetraédrico; não foram encontrados picos referentes a Al extra rede.

4.4 Difractometria de raio-X

A análise estrutural dos óxidos que compõem os catalisadores foi avaliada pelo método de DRX. Além de verificar a cristalinidade dos catalisadores, pode-se verificar o deslocamento das linhas dos cristais do suporte após a incorporação dos metais.

Na Figura 11 estão apresentados os difratogramas para os catalisadores zeolíticos e seus respectivos suportes. O difratograma para CN.A.O-TI apresenta

estrutura típica de zeólitas do tipo A (BRECK, 1974) e não há deslocamento das raiais em relação ao suporte de partida (NaA). O processo de troca iônica de íons cobre e níquel na zeólita A.O levou à formação, após tratamento térmico da amostra, de material cristalino com linhas de difração para a fase ativa.

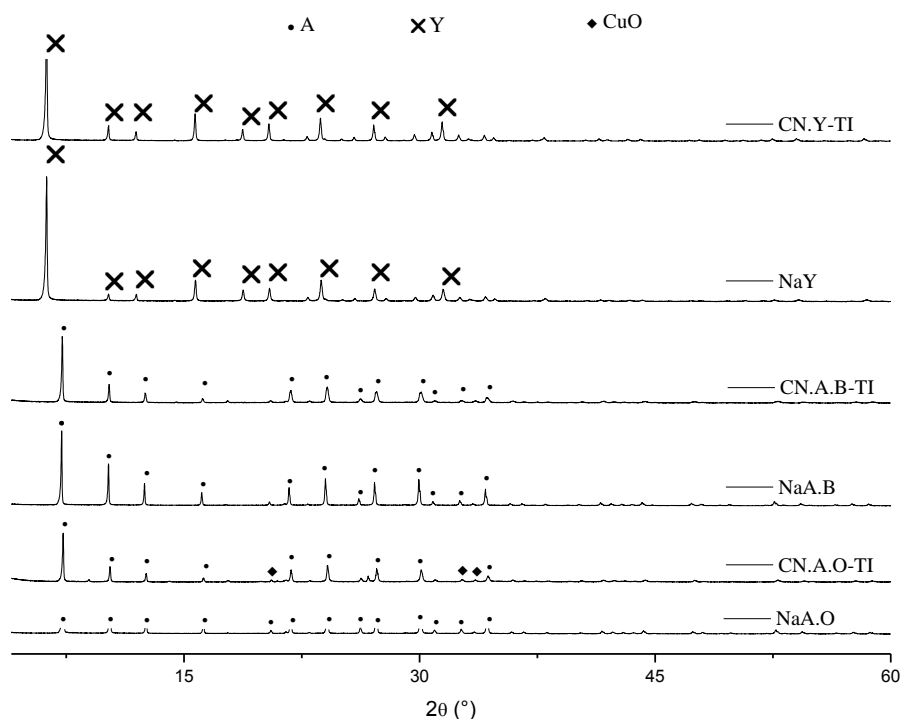


Figura 11 – DRX de suportes e catalisadores zeolíticos.

As linhas referentes à fase ativa do catalisador CN.A.O-TI foram detectadas apenas para cobre na forma de óxido cúprico (PDF#48-1548). Nenhuma linha referente ao níquel foi observada, o que indica que os cristalitos de níquel são menores que 2 nm ou todo o metal se encontram internamente na estrutura da zeólita.

Para o catalisador zeolítico CN.A.B-TI, as linhas de difração bem definidas mostradas na Figura 11 revelam a alta cristalinidade do catalisador, além de linhas características de materiais zeolíticos tipo A e ausência de deslocamento em relação ao suporte após a incorporação metálica (FONSECA e NEVES, 2013; KULPRATHIPANJA, 2010); apenas linhas referentes ao suporte (PDF#45-0111) foram observadas. Óxidos de metais Cu e Ni não foram encontrados; neste caso, os cristais dos metais são inferiores a faixa de detecção ou se encontram dentro dos poros da zeólita. A presença de aglutinantes neste suporte zeolítico, formando sólidos com grande quantidade de espaços vazios que não se referem à estrutura do material (porosidade

secundária), é outro indicativo de que a dispersão metálica ocorre apenas no interior dos microporos da zeólita, evidenciando que a troca iônica foi efetiva. Em ambos os casos, a incorporação dos metais por troca iônica não ocasionou modificação na estrutura cristalina das zeólitas.

O catalisador CN.Y-TI apresentou apenas linhas referentes à zeólita tipo Y do suporte (PDF#31-1233), assim como o suporte NaY. Fases de cobre e níquel não foram detectadas devido ao tamanho de partículas (provavelmente inferiores a 2 nm) e à alta dispersão no suporte. As linhas do difratograma está de acordo com o relatado na literatura (BRECK, 1984).

Na Figura 12 são apresentados os difratogramas para os catalisadores de nióbio. Para o catalisador CNS.N-TI, as linhas de difração obtidas indicam que morfologia deste catalisador e do suporte é pouco cristalina. O tratamento térmico não ocasiona aumento da cristalinidade deste suporte após a incorporação dos metais, conforme indica os difratogramas de HY-340 e CNS.N-TI. Para o catalisador preparado por troca iônica em nióbio extrudado, as linhas de difração indicam que o suporte possui morfologia com maior cristalinidade em relação ao suporte HY-340 extrudado, com ângulos de difração $2\theta=22,606, 28,586, 50,673$ e $56,139^\circ$ referentes aos planos cristalográficos (0 0 1), (1 0 0), (1 1 0) e (1 1 1) de pentóxido de nióbio em arranjo hexagonal (PDF#28-0317); o suporte apresentou uma composição heterogênea deste óxido, com linhas de difração de arranjo na fase ortorrômbico (PDF#30-0873) em $2\theta=22,606, 28,401, 55,078, 63,783$ e $70,537^\circ$ dos planos cristalográficos (0 0 1), (1 8 0), (1 8 2), (2 16 1) e (4 8 1). Linhas de difração para dióxido de nióbio NbO₂ monoclinico (PDF#19-0859) foram observados para este catalisador. Não foram encontradas linhas de difração para as fases ativas de cobre e níquel; a elevada área superficial, juntamente ao tratamento térmico aplicado ao catalisador provavelmente ocasionou alta dispersão dos metais sobre o suporte, e não houve formação de fases de óxidos de cobre e níquel, ou estes permaneceram sob a forma de cátions superficiais; outra possibilidade é que o tamanho do cristalito foi inferior ao detectável pela técnica. O processo de extrusão ocasiona mudanças estruturais no nióbio devido as diferenças nas linhas de difração entre os suportes HY-340 e HY-340 extrudado e seus respectivos catalisadores.

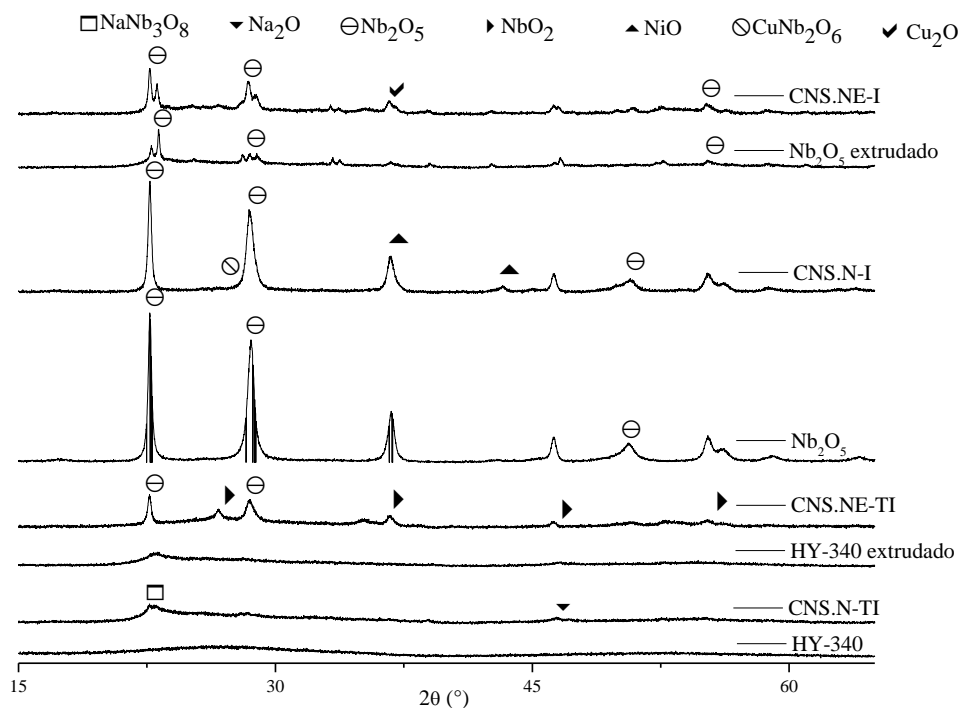


Figura 12 – DRX de suporte e catalisadores de nióbio.

A impregnação da fase ativa em Nb_2O_5 aumenta a cristalinidade do suporte em relação ao catalisador de troca iônica, conforme mostra o DRX do catalisador CNS.N-I na Figura 12. As linhas de difração para este catalisador são mais definidas, indicando que o tratamento térmico prévio no Nb_2O_5 aumentou a cristalinidade e reduziu a uma composição homogênea deste óxido na forma hexagonal (PDF#28-0317), com principais planos cristalográficos (0 0 1), (1 0 0) e (1 1 0) em $2\theta=22,606$, $28,586$ e $50,673^\circ$. Para $2\theta=26,699^\circ$, o plano cristalino (1 2 1) se refere a niobato de cobre (CuNb_2O_6) ortorrômbico (PDF#39-1493), indicando forte interação entre este metal e o suporte. Linhas de difração para a fase ativa de níquel indicam a presença deste metal na forma cúbica de NiO (PDF#47-1049).

A menor interação entre os metais e o suporte para o catalisador preparado com nióbio calcinado, em relação ao processo de troca iônica, era esperado visto à obtenção prévia do Nb_2O_5 na forma cristalina antes da incorporação dos metais por impregnação. No primeiro caso, o suporte passa para a forma cristalina na presença de outros compostos (Cu, Ni, Na), levando à formação de óxidos mistos ou outros compostos, apresentados pelas poucas linhas de difração na Figura 12, e ausência de cristalinidade.

O tratamento térmico prévio no nióbio levou ao desaparecimento da fase hexagonal para o catalisador CNS.NE-I, com linhas de difração em $2\theta=16,971, 23,309, 50,885$ e $58,559^\circ$ referentes à fase ortorrômbica do suporte (PDF#27-1003). Em relação às fases ativas, somente linhas referentes ao cobre, como óxido cuproso cúbico (PDF#05-0667), foram encontradas. Nota-se menor cristalinidade desse catalisador em relação ao preparado pela calcinação prévia do ácido nióbio não extrudado.

As linhas de difração para o catalisador suportado em sílica estão apresentadas na Figura 13. Observa-se, no difratograma, linhas de difração para misturas de metal sódio e níquel na forma monoclinica (PDF#06-0631) e óxido de níquel (PDF#47-1049), além de quartzo referente ao suporte, na forma de óxido de silício (PDF#14-0260). Não foram observadas linhas de difração para o cobre, o que indica elevada dispersão desta fase ou cristalitos inferiores a 2 nm. Ocorre também formação de alameda, que se estende de 2θ entre 15 e 30° , característica de sílica. O caráter amorfo, na região da alameda do suporte, pode ser atribuído ao tratamento térmico aplicado sobre a amostra (ASHOK *et al.*, 2009). O suporte é pouco cristalino, além de que a impregnação e calcinação não alterou essa característica.

Em relação ao catalisador preparado pelo método de coprecipitação (Figura 13), observa-se elevada cristalinidade do catalisador, com linhas para dióxido de nióbio (PDF#19-0859) e niobato de sódio (PDF#33-1270), indicando formação de mistura entre o suporte nióbio e o precipitante NaOH. A formação de grupos NbO_2 era esperada, visto o pH de precipitação (JEHNG e WACHS, 1990). A ausência de linhas de difração para cobre e níquel indica que os cristalitos formados possuem elevada dispersão e possivelmente são menores que 2 nm.

Para todos os catalisadores, os tamanhos de cristalitos de níquel são provavelmente inferiores a 2 nm. A presença do cobre dificulta a sinterização das partículas de níquel que podem acontecer com o tratamento térmico (CHEN e LIN, 2011), não sendo, portanto, detectadas (ou pouco detectadas) linhas de difração referentes ao níquel ou a seus óxidos.

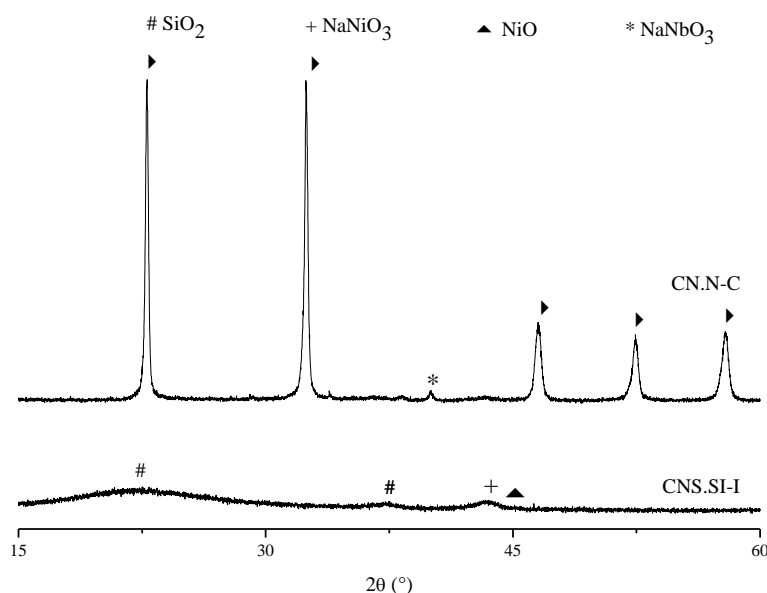


Figura 13 – DRX de catalisador de sílica e coprecipitação.

4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Esta técnica permite obter informações da composição de zeólitas, bem como de grupos funcionais presentes na estrutura. A região do espectro eletromagnético utilizado permite obter informações das espécies químicas a partir dos modos de vibração na amostra.

Na Figura 14 são apresentados os espectros de IR para os catalisadores zeolíticos CN.A.O-TI, CN.A.B-TI, CN.Y-TI e CNS.SI-I. Na amostra CAN.A.O-TI, a presença de bandas vibracionais em 459 , 551 e 676 cm^{-1} indicam deformação angular de ligações internas, anéis duplos (DR4) de ligações externas e estiramento simétrico de ligações internas, respectivamente (FLANIGEN *et al.* 1971 *apud* WEITKAMP, 1999). Estiramento assimétrico de ligações internas foi atribuído para o número de onda 999 cm^{-1} . Água zeolítica (estrutural) foi observado para o número de onda de 1656 cm^{-1} e radicais hidroxilas em 3452 cm^{-1} , que ocorre pela ligação OH de água ao oxigênio da estrutura (FERREIRA *et al.*, 2012).

Para o catalisador CN.A.B-TI foram observados deformação angular de ligações internas, anéis duplos (DR4) de ligações externas e estiramento simétrico de ligações internas foram observados em números de onda de 464 , 584 e 730 cm^{-1} . Uma banda adicional de estiramento simétrico de ligações internas foi encontrado em 794 cm^{-1} . Para o número de onda de 1033 cm^{-1} observa-se estiramento assimétrico de

ligações internas. Água zeolítica e radicais hidroxilas também apresentaram bandas com número de onda em 1641 e 3435 cm^{-1} .

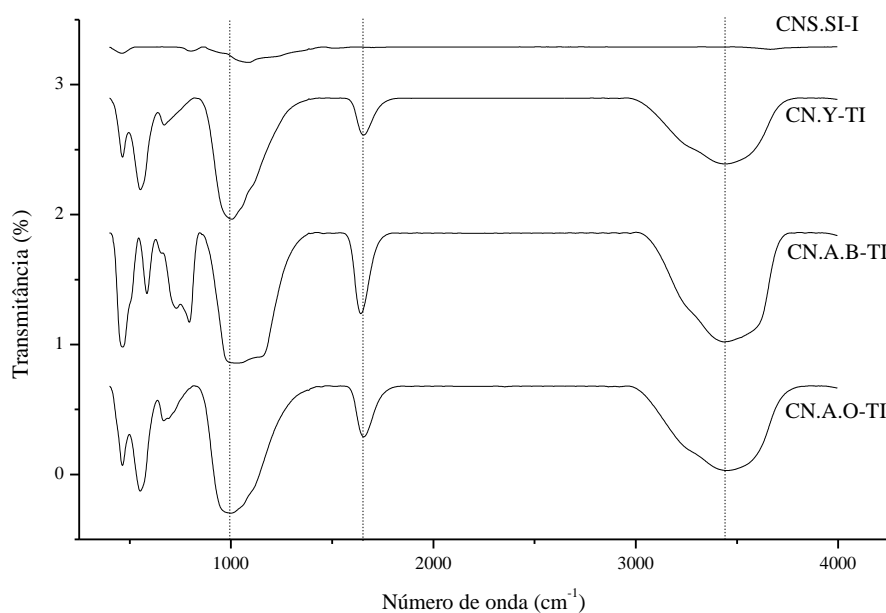


Figura 14 – Infravermelho em catalisadores zeolíticos e de sílica.

O suporte zeolítico do tipo Y apresenta a mesma estrutura cristalina que zeólitas do tipo A, mudando somente a razão Si/Al (GATES, 1992 *apud* LUNA e SCHUCHARDT, 2001). É esperado que as mesmas bandas na região insensível a estrutura zeolítica sejam encontradas no IR do catalisador CN.Y-TI, variando apenas os grupos funcionais ligados a estrutura. Assim, as bandas em 464, 551 e 669 cm^{-1} representam deformação angular de ligações internas, anéis duplos (DR4) de ligações externas e estiramento simétrico de ligações internas. Neste catalisador, a banda adicional de estiramento simétrico dos tetraedros internos não foi observada, como no caso anterior em 794 cm^{-1} . Para a banda de 1002 cm^{-1} , observa-se estiramento simétrico de ligações internas dos tetraedros da estrutura. Também foram observados água zeolítica (1654 cm^{-1}) e radicais hidroxilas (3440 cm^{-1}). Para as três amostras, as bandas insensíveis à estrutura da zeólita (1250 a 420 cm^{-1}) não indicam atividade catalítica. Os grupos T-OH presentes na superfície, entretanto, alteram as propriedades adsorptivas do suporte, facilitando a adsorção dos reagentes, porém dificultando a dessorção dos produtos. Este aspecto é mostrado nos testes catalíticos.

Para o catalisador suportado em sílica, observa-se no espectro bandas características da estrutura de sílica, com estiramentos assimétricos de grupos siloxanos

(ν_{am} Si-O-Si) em 1200 e 1100 cm^{-1} ; estiramento simétrico de grupos siloxanos (ν_{sim} Si-O-Si) em 900 cm^{-1} e estiramento de grupos O-H de grupos silanóis entre 3500 e 3700 cm^{-1} (PRADO *et al.*, 2005).

4.6 Redução à temperatura programada

A análise de redução à temperatura programada foi realizada nos catalisadores para investigar a temperatura de máximo consumo de H_2 , a qual se refere à redução de um elemento em um estado de menor oxidação, bem como a interação deste metal com o suporte. Na Figura 15 são apresentados os RTPs para os catalisadores de CN.A.O-TI, CN.A.B-TI e CN.Y-TI.

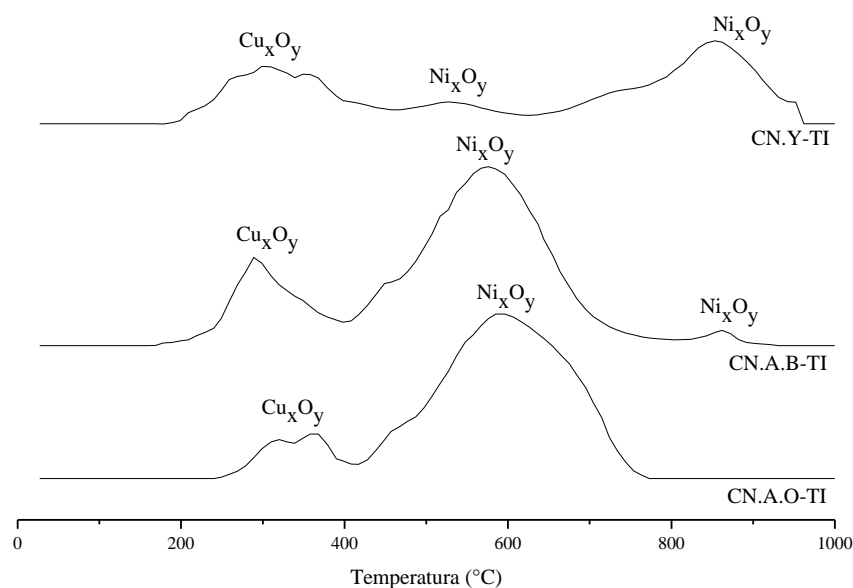


Figura 15 – RTP- H_2 de catalisadores zeolíticos.

Para o catalisador CN.A.O-TI, foram detectados quatro picos de consumo de hidrogênio. O primeiro, a 320 °C , e o segundo a 358 °C , refere-se à redução de óxido de cobre disperso e mais interagido ou interno à estrutura zeolítica, respectivamente (NAVARRO *et al.*, 2005). O terceiro pico, a 477 °C , caracteriza a redução de espécies óxidas de níquel (Ni_xO_y) com certo grau de interação com o suporte ou mais externa à estrutura do suporte. Neste caso, a interação metal suporte foi mais intensa que para o cobre, visto a temperatura de redução para o níquel ser superior; o último pico, a 596 °C , indica que o níquel encontra-se mais interagido e se encontra internamente na zeólita (INOKAWA *et al.*, 2011).

Para o catalisador CN.A.B-TI, há uma semelhança nos perfil de redução dos óxidos metálicos presentes no catalisador. Dois picos foram detectados para cobre, a 285 e 315 °C, respectivamente, que se referem a espécies de cobre isoladas e mais ligadas ao suporte. Em ambos casos, Cu_xO_y sofre redução em uma única etapa a cobre metálico. A 464, 572 e 859 °C, o consumo de hidrogênio foi atribuído à redução de cristalitos de níquel dispersos externamente e Ni fortemente ligado ao suporte em diferentes níveis de interação (KWAK *et al.*, 2011).

A alteração da estrutura zeolítica modifica os níveis de interação do metal com o suporte, conforme indica o RTP- H_2 do catalisador CN.Y-TI. A presença de vários picos de redução para as espécies de cobre (Cu_xO_y), a 226, 274, 315, 355 e 404 °C, sugerem diferentes interações deste metal com o suporte; cristalitos com elevada dispersão, ora externos, ora internamente à estrutura da zeólita, ocasionam este comportamento. A literatura reporta que em suportes zeolíticos a incorporação de cobre apresenta dois picos de redução; o primeiro, a temperaturas relativamente baixas, refere-se a espécies de Cu^{2+} a Cu^+ de espécies isoladas ou oxocátion de cobre $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$. A temperaturas superiores, os picos correspondem a redução de Cu^+ a Cu^0 , e estas espécies são sensíveis ao aumento da razão Si/Al em zeólitas (NAVARRO *et al.*, 2005).

Para as espécies de Ni_xO_y , três picos de consumo de hidrogênio foram obtidos: a 522 °C, com menor grau de interação com o suporte, e a 749 e 858 °C, mais interagido com a zeólita Y. A presença de ambientes Si(3Al) a Si(0Al) ocasiona uma distribuição do metal de forma menos homogênea que para os casos anteriores, podendo ocasionar *clusters* de níquel e portanto, menos redutíveis.

Nota-se para os três casos a presença de picos de redução somente da fase ativa. A temperatura final do RTP- H_2 não proporciona a redução destes suportes, que em alguns casos, pode levar ao colapso da estrutura zeolítica, formando óxidos de alumínio e silício.

Vale ressaltar que a permuta iônica em solução aquosa acarreta na hidrólise dos cátions, que após o processo de calcinação leva a formação de óxidos dos metais, não permanecendo como cátions de compensação. Esse efeito é confirmado pela análise da acidez, no qual ocorre aumento dos sítios ácidos após a incorporação metálica. Esta reação superficial permite que os diferentes óxidos formados sejam redutíveis nas condições reacionais.

A mudança do suporte altera as propriedades morfológicas, estruturais, podendo também sofrer redução junto à fase ativa. Na Figura 16 são apresentados os RTP-H₂ para os catalisadores suportados em nióbio por troca iônica e impregnação

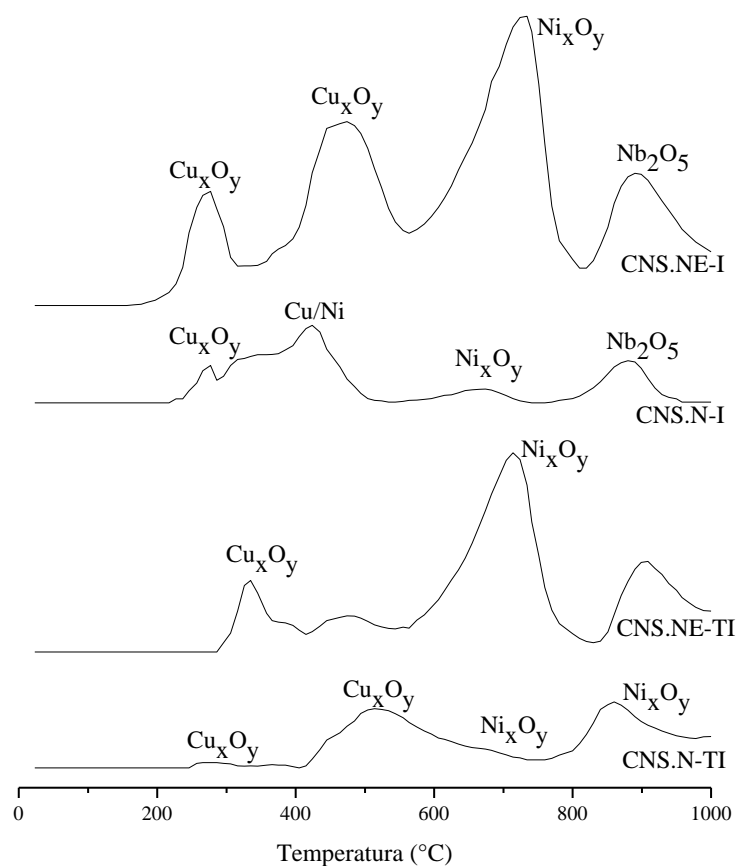


Figura 16 – RTP-H₂ de catalisadores suportados em nióbio.

Para o catalisador CNS.N-TI, Observam-se picos de redução para a fase de cobre em temperaturas de 335, 375, 485 e 555 °C correspondendo às reduções de espécies com vários níveis de interação com o suporte de nióbio; a ausência de planos cristalinos deste metal na análise de DRX indica que os cristalitos formados são muito pequenos e com elevada dispersão. Para o níquel foram atribuídos três picos de redução a 645, 683 e 714 °C, indicando os diferentes estados de interação com o nióbio.

Para o catalisador de nióbio extrudado por troca iônica, CNS.NE-TI, observa-se deslocamento dos picos de redução e diferentes níveis de interação dos metais com o suporte. Apenas um pico foi observado para redução do cobre, a 275 °C, que se refere ao metal mais altamente disperso na estrutura, e com baixa interação; um braço de redução ocorre a 379 °C, indicando a formação de cristalitos fortemente interagidos com o suporte (FURTADO *et al.*, 2011); Para o níquel, picos de redução a

514, 592, 642 e 703 °C sugerem a heterogeneidade de sua distribuição no suporte extrudado em diferentes níveis. Há forte interação dos metais com o suporte de nióbio extrudado quando comparado a nióbio em pó e suportes zeolíticos. A incorporação do metal provavelmente ocorreu numa região mais interna, confirmado pela análise de DRX, o que dificulta o processo de redução.

Para o catalisador CNS.N-I, o primeiro pico de consumo de H₂, a 275 °C, foi atribuído a redução do cobre disperso sobre o suporte (Cu_xO_y), enquanto a 314 °C representa a redução de cristalitos com maior nível de interação. Outras duas reduções ocorrem a 354 e 424 °C, mas que não caracterizam a redução de óxido de cobre puro; a redução metálica superior a 100% indica a formação de um composto intermediário (Cu/Ni) entre os metais que se reduzem rapidamente, formados pela forte interação entre os óxidos dos metais e o suporte (FURTADO *et al.*, 2009). Observa-se também um máximo a 651 °C, atribuído à redução de óxido de níquel fortemente interagido com o suporte. A 859 °C, a redução parcial do nióbio foi observada, levando a 4% do suporte para o estado de menor oxidação (FURTADO *et al.*, 2009).

O processo de extrusão não modifica os máximos de consumo de H₂. O perfil de RTP-H₂ para o catalisador CNS.NE-I apresenta picos de redução de cobre, em 275 e 463 °C que se referem a formas isoladas no primeiro e com alta interação com o suporte para o segundo pico e/ou a redução em duas etapas, devido a presença de óxido cuproso, ocorrendo a redução de Cu²⁺ a Cu⁺, além de Cu⁺ a Cu⁰ (NAVARRO *et al.*, 2005). Para o níquel, apenas uma redução ocorre, o que indica menor variação no estado de oxidação deste metal ou níveis de interações diferentes. O último pico, a 948 °C, refere-se à redução parcial do nióbio no suporte (FURTADO *et al.*, 2011). Neste caso, observa-se que a interação entre os óxidos de cobre e níquel entre si e com o suporte foi inferior em relação ao suporte de nióbio em pó por impregnação. Embora a redução dos catalisadores antes da reação (*in situ*) ocorra a 500 °C, a diferença na redução do nióbio também é evidência de interação com os metais ou de alteração estrutural ocasionada pela incorporação metálica, observada pelo DRX dos catalisadores CNS.N-I e CNS.NE-I

O perfil de redução para o catalisador suportado em sílica está apresentado na Figura 17. Picos a 135, 176 e 220 °C indicam a redução dos óxidos de cobre com diferentes interações com a sílica. A forte interação entre os óxidos de cobre e níquel ocasiona um efeito sinérgico e conseqüentemente redução na temperatura do níquel, que se inicia a 265 °C, com reduções de espécies a 345, 377, 484 °C com

diferentes níveis de interação no suporte que se estende até maiores temperatura, com um braço a 671 °C, que caracteriza a redução de aglomerados de cristalitos de níquel com maior interação. A redução de níquel a baixa temperatura ocorre devido à presença do cobre que produz *spillover* de H₂ na superfície, o que acelera consideravelmente a nucleação de níquel metálico nessas condições e aumenta sua redutibilidade (ASHOK *et al.*, 2009).

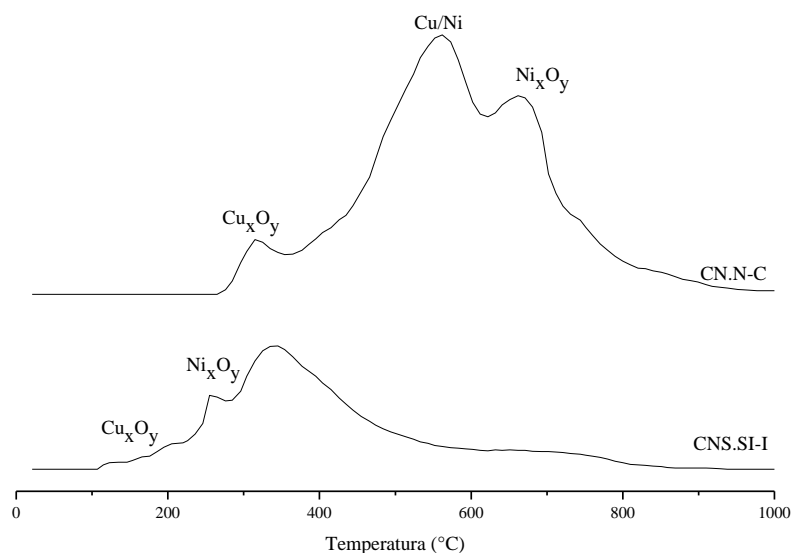


Figura 17 – RTP-H₂ de catalisador suportado em sílica CNS.SI-I e por coprecipitação CN.N-C.

Diferente dos catalisadores anteriores, o método de coprecipitação ocasiona maior homogeneidade entre a fase ativa e suporte, alterando a redutibilidade dos metais. Picos de redução de cobre foram atribuídos às temperaturas de 326, 427 e 494 °C, o que sugere a diferença no tamanho de cristalitos formados, bem como de sua interação com os outros metais. A 662 °C, espécies de óxido de níquel fortemente ligadas ao suporte se reduzem em uma etapa a níquel metálico. Um pico a 563 °C foi atribuído a um composto intermediário entre os óxidos de cobre e níquel, sugerindo a forte interação entre metais e metais/suporte obtidos com o método de coprecipitação, ocasionando a formação de cristalitos com alta dispersão não detectáveis pelo DRX (NELE *et al.*, 2006). A fração reduzida superior a 100% confirma este efeito.

4.7 Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃)

A Figura 37 apresenta os perfis de dessorção de amônia para os suportes zeolíticos A.O, A.B e Y.

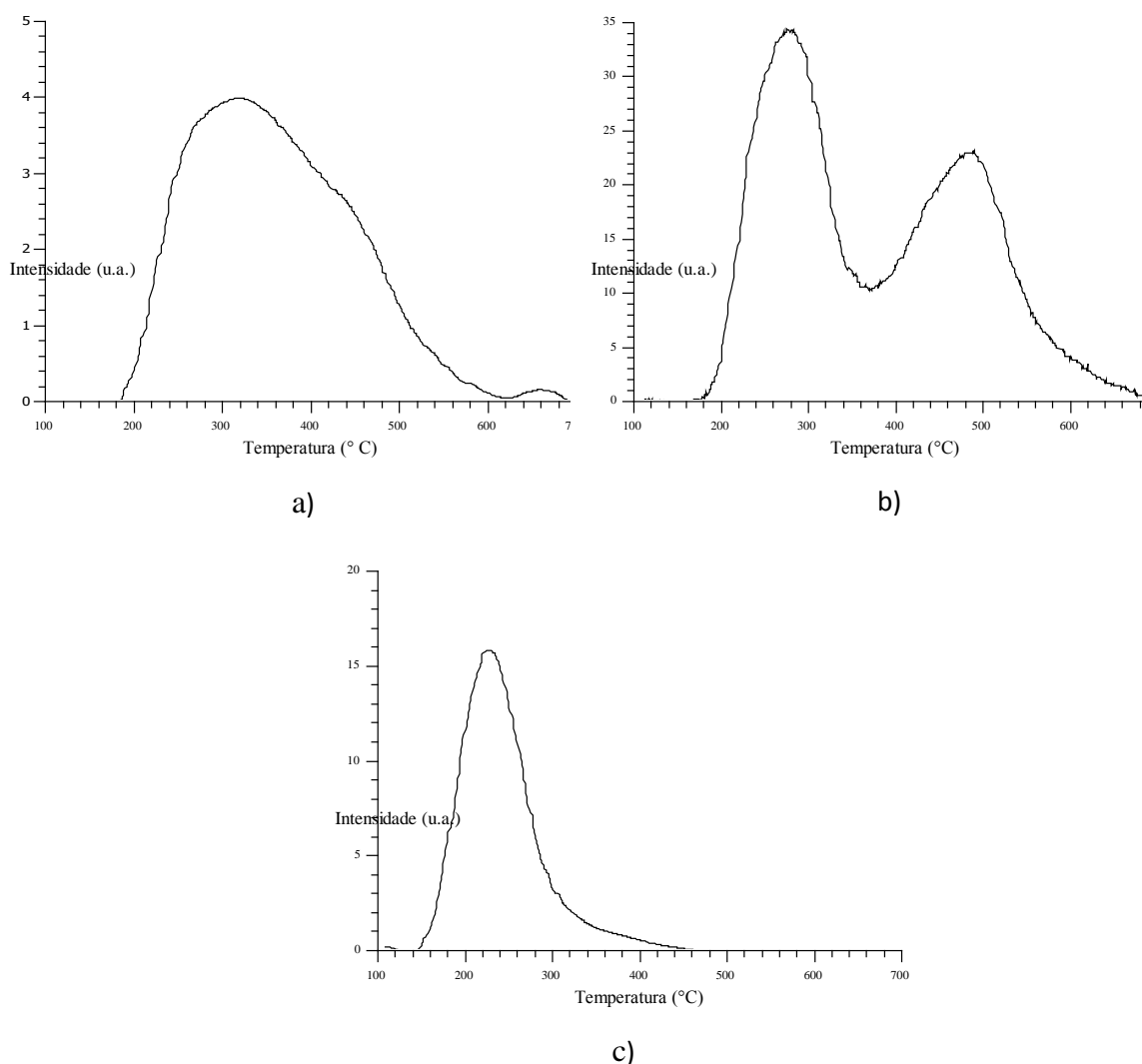


Figura 18 - DTP-NH₃ para suportes de partida zeolíticos. a) NaA.O; b) NaA.B; c) NaY

Para a zeólita de partida A.O, um pico de máxima dessorção a 318 °C mostra sítios ácidos fracos, porém que se estendem até aproximadamente 600 °C. A ampla faixa de temperatura de dessorção indica uma distribuição heterogênea de sítios ácidos. A presença de aglutinantes na zeólita A.B altera a estrutura ácida do suporte, com dois picos, a 282 e 488 °C, o que é esperado em sítios ácidos fracos e fortes, respectivamente; como a acidez em zeólitas se encontra em seu interior (LUNA e SCHUCHARDT, 2001), e os canais para este último suporte estão menos expostos, a

dessorção de NH_3 é dificultada, justificando os dois sinais obtidos, que não representam, exclusivamente, diferentes tipos de sítios ácidos.

Para o material zeolítico do tipo Y, apenas um pico de dessorção a $226\text{ }^\circ\text{C}$ foi observado, representando sítios ácidos fracos na estrutura interna deste suporte. A quantificação de amônia dessorvida para cada suporte está indicado na Tabela 7.

Tabela 7 - Acidez dos suportes zeolíticos de partida.

Suporte	Acidez (mmol NH_3/g)
NaA.O	0,039
NaA.B	0,030
NaY	0,029

Para as zeólitas de partida A, a razão Si/Al estrutural determinada (RMN ^{29}Si e ^{27}Al , Figuras 8a e 9a) de 1,28 e 1,33, e 2,54 para a zeólita Y, estão de acordo com a acidez mostrada na Tabela 7. Para as duas primeiras, a menor razão indica a maior quantidade de alumínio na rede estrutural, e, portanto, maior a quantidade de sítios ácidos de Brönsted. A diminuição da acidez corrobora com a razão estrutural, que indica uma menor quantidade de Al no material.

Para os catalisadores zeolíticos trocados, a Figura 19 mostra os perfis de acidez. A incorporação de cobre e níquel na zeólita de partida A.O levou ao surgimento de dois picos de dessorção de amônia, um a $316\text{ }^\circ\text{C}$, que é atribuído a sítios ácidos fracos e outro a $468\text{ }^\circ\text{C}$, sítios de maior força. A presença de sítios com maior força após o processo de troca iônica era esperado; a hidrólise dos cátions hidratados acarreta na formação de novos sítios ácidos de Brönsted na zeólita (GIANNETTO PACE *et al.*, 2000). A reação abaixo indica este processo para o cátion de cobre:



Quando zeólita A.B foi utilizada como suporte na preparação do catalisador, observa-se picos característicos de acidez a 275 e $423\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 19b), que sofreram um ligeiro decréscimo na temperatura de dessorção quando comparados com a zeólita de partida (Figura 18b).

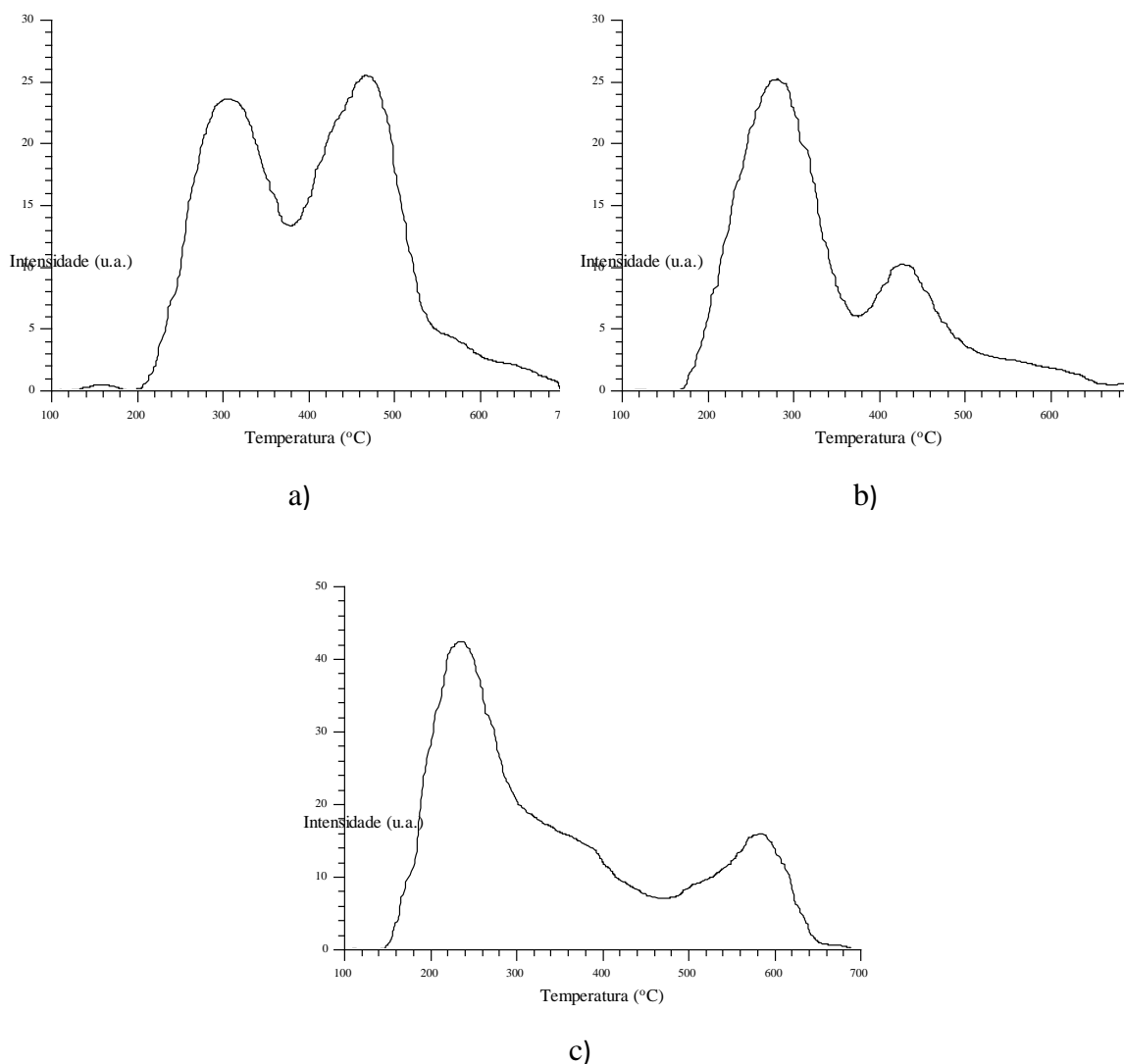


Figura 19 – DTP-NH₃ para catalisadores zeolíticos. a) CN.A.O-TI; b) CN.A.B-TI; c) CN.Y-TI.

A redução na temperatura de dessorção, neste caso, sugere que a incorporação dos metais na zeólita de partida alterou ligeiramente a força dos sítios ácidos, embora sua fração tenha aumentado. Para a zeólita de partida Y, dois picos de dessorção de NH₃ a 233 e 570 °C indicam a presença de sítios ácidos de diferentes forças, além de um braço de dessorção a 390 °C.

A Tabela 8 apresenta a quantificação de amônia dessorvida para os catalisadores zeolíticos. O aumento na acidez pela incorporação metálica sugere a formação de sítios ácidos do tipo Lewis no leito catalítico, conforme indica a Equação 6.

Tabela 8 – Acidez dos catalisadores zeolíticos.

Catalisador	Acidez (mmol NH ₃ /g)	Aumento relativo (%)
CN.A.O-TI	0,233	497%
CN.A.B-TI	0,175	483%
CN.Y-TI	0,338	1066%

A dispersão de tais sítios é um função da razão Si/Al nas zeólitas e das posições relativas dos metais no suporte; para o suporte de partida NaY, a presença de ambientes Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al) e Si(3Al) proporciona maior aglomeração de tais sítios ácidos no último ambiente. Para REV, alta acidez pode prejudicar a estabilidade do catalisador devido à deposição de coque, proveniente da polimerização de etileno, obtido a partir da desidratação em sítios ácidos do catalisador (MUROYAMA *et al.*, 2010).

A Figura 20 traz o perfil de DTP-NH₃ para os suportes de nióbia em pó e extrudado não calcinados (a e b) e calcinados (c e d). O tratamento térmico sofrido pela nióbia ocasionou a redução da acidez, tanto pela perda de água de hidratação quanto estrutural, passando de ácido nióbico para Nb₂O₅. Os máximos de dessorção de NH₃ foram obtidos em 375 °C para ácido nióbico em pó (Figura 20a), 399 °C para ácido nióbico extrudado (Figura 20b), 357 °C para Nb₂O₅ pó (Figura 20c) e 383 °C para Nb₂O₅ extrudado (Figura 20d). Um pico de dessorção para o Nb₂O₅ a 577 °C (Figura 20c) foi observado, indicando o surgimento de sítios ácidos de maior força na estrutura do material. A Tabela 9 apresenta a quantificação de amônia dessorvida para cada suporte de nióbia.

O processo de extrusão em nióbia ocasionou o aumento da acidez no suporte, o que é esperado devido ao aumento dos poros e portanto maior a interação dos sítios ácidos com a amônia. A redução da acidez, devido ao tratamento térmico aplicado a estes suportes (nióbio ácido ou pentóxido), foi de 87% para o material pó e 46% para o extrudado.

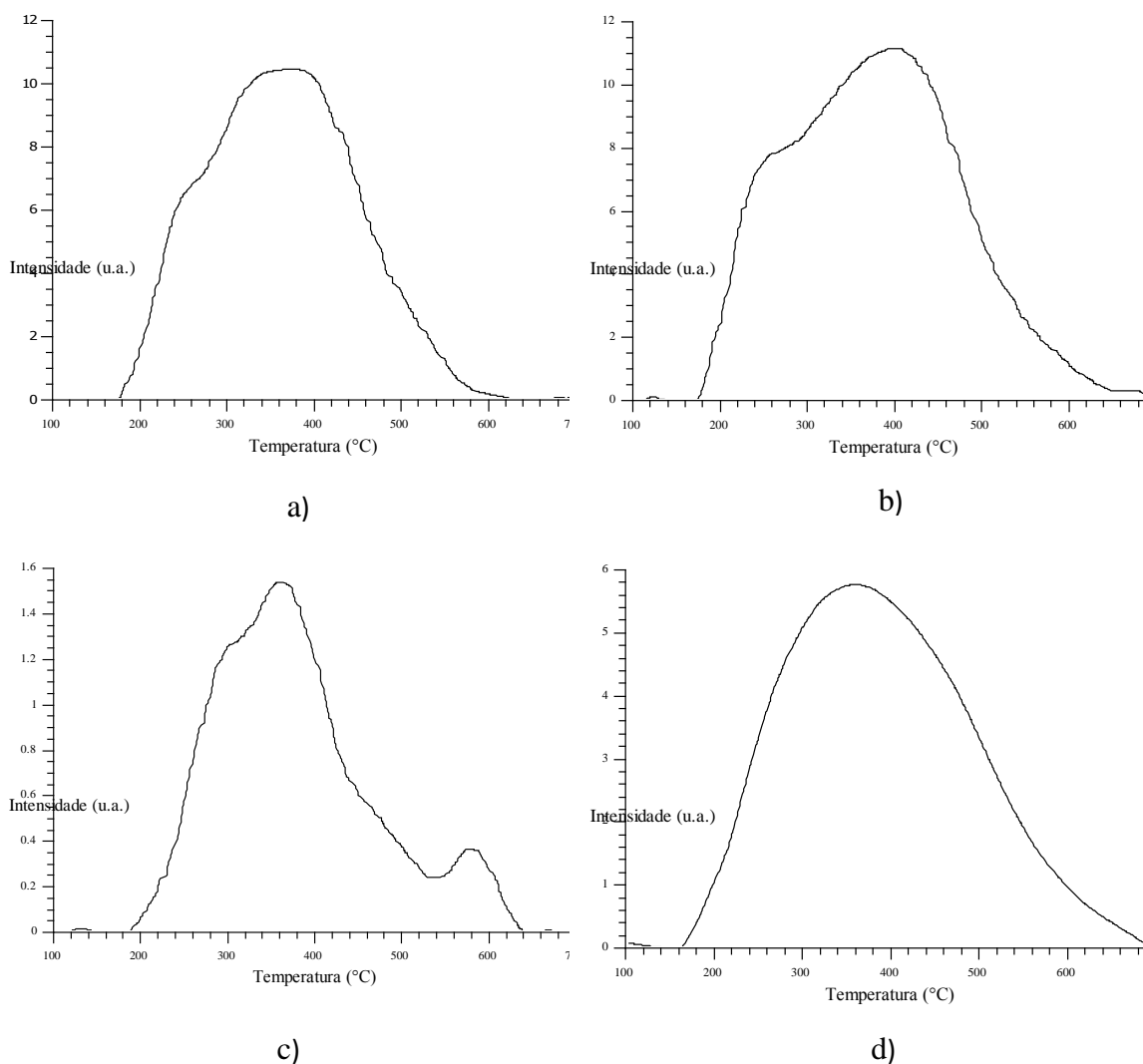


Figura 20 – DTP-NH₃ de suportes de nióbio. a) HY-340; b) HY-340.E; c) Nb₂O₅; d) Nb₂O₅.E.

Tabela 9 – Acidez dos suportes de nióbio na forma ácida e óxido.

Suporte	Acidez (mmol NH ₃ /g)
HY-340	0,102
HY-340.E	0,122
Nb ₂ O ₅	0,013
Nb ₂ O ₅ .E	0,066

A Figura 21 apresenta os perfis de DTP-NH₃ para os catalisadores de nióbia por troca iônica e impregnação.

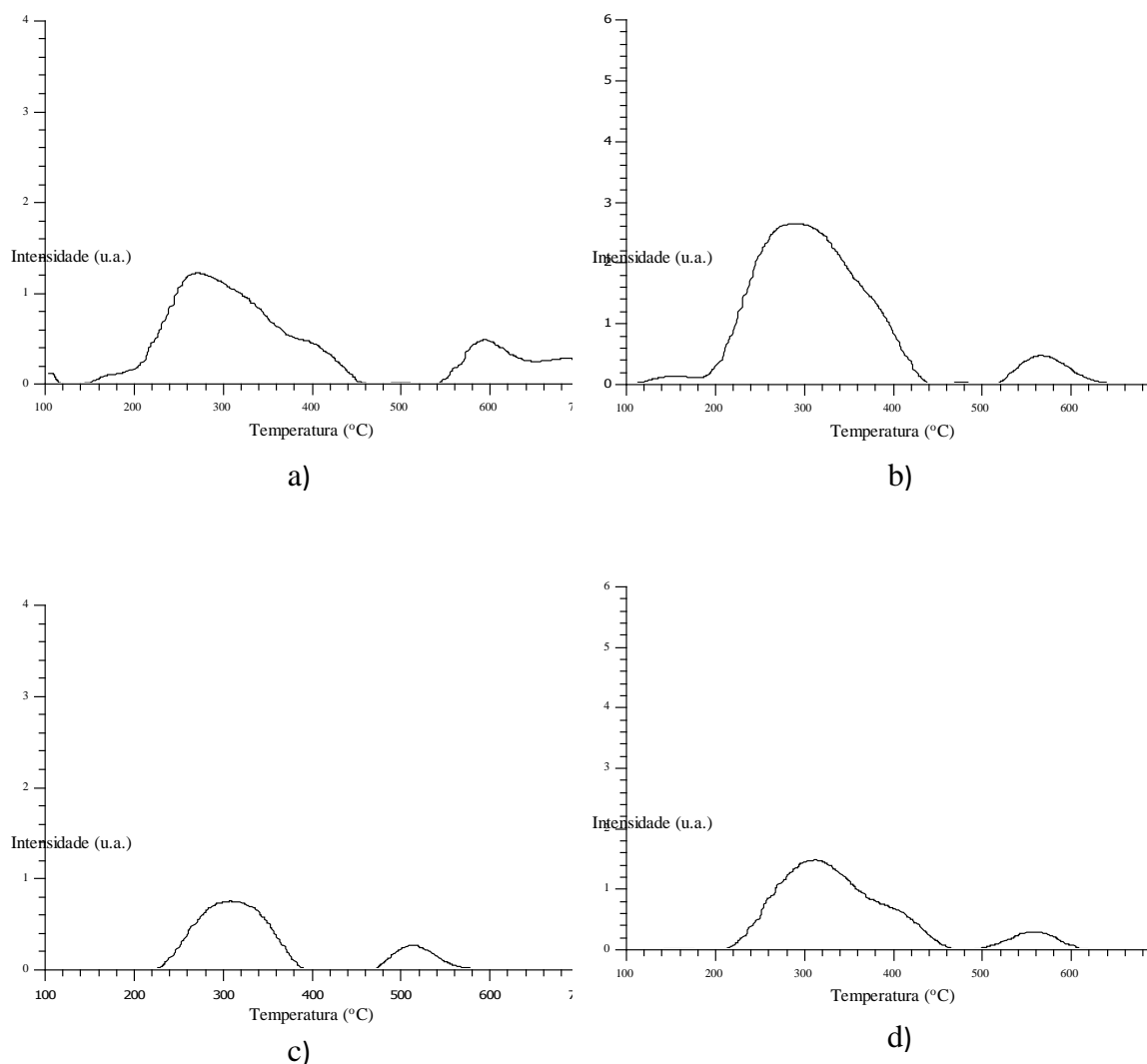


Figura 21 – DTP-NH₃ para catalisadores de nióbio por troca iônica e impregnação.

a) CNS.N-TI; b) CNS.NE-TI; c) CNS.N-I; d) CNS.NE-I.

Para os quatro catalisadores, foram observados picos de dessorção de NH₃, a baixa temperatura, indicando sítios ácidos fracos, e picos com temperatura relativamente elevada, referindo-se a acidez mais forte. Embora a heterogeneidade de forças ácidas se mostrou presente, a intensidade da acidez foi reduzida para todos catalisadores de nióbia após a incorporação metálica; isso mostra que a introdução do sódio como dopante recobriu os sítios ácidos, o que era esperado. A Tabela 10 resume as temperaturas de máxima dessorção.

Tabela 10 – Temperaturas de máxima dessorção para catalisadores de nióbio.

Catalisador	Temperatura (°C)	
	Sítio ácido fraco	Sítio ácido forte
CNS.N-TI	271	593
CNS.NE-TI	291	565
CNS.N-I	309	512
CNS.NE-I	311	559

Para os catalisadores preparados por troca iônica em HY-340 pó, as temperaturas de máxima dessorção de NH_3 em sítios ácidos fracos são inferiores àqueles catalisadores obtidos por impregnação. A influência do método de preparação já foi relatada na literatura (BLANCO *et al.*, 2014; ROY *et al.*, 2012). Em relação aos sítios ácidos fortes, uma inversão dos máximos de temperatura ocorre: pelo método de troca iônica obtêm-se sítios com maior intensidade ácida, comparados à impregnação.

A utilização do dopante Na foi realizada a fim de reduzir o número de sítios ácidos expostos no catalisador, desfavorecendo possíveis reações de desidratação durante a REV (LIM *et al.*, 2010; CASANOVAS *et al.*, 2010). A Tabela 11 mostra a quantificação de tais sítios, bem como a redução da acidez pela incorporação dos metais e dopante. Observa-se que a redução da acidez dos catalisadores com nióbia não extrudada de partida são maiores; a extrusão do suporte dificulta, de alguma forma, a ocupação dos sítios ácidos pelo dopante.

Tabela 11 – Acidez dos catalisadores de nióbio por troca iônica e impregnação.

Catalisador	Acidez (mmol NH_3/g)	Redução (%)
CNS.N-TI	0,009	91%
CNS.NE-TI	0,018	85%
CNS.N-I	*	100%
CNS.NE-I	0,009	86%

*Área do pico na faixa de ruído.

Na Figura 22 são apresentados os perfis de dessorção de amônia para sílica e catalisador suportado nela. A incorporação metálica em sílica ocasionou um

ligeiro aumento na faixa de temperatura de dessorção, bem como na intensidade, conforme observado nas Figuras 22(a) e 22(b).

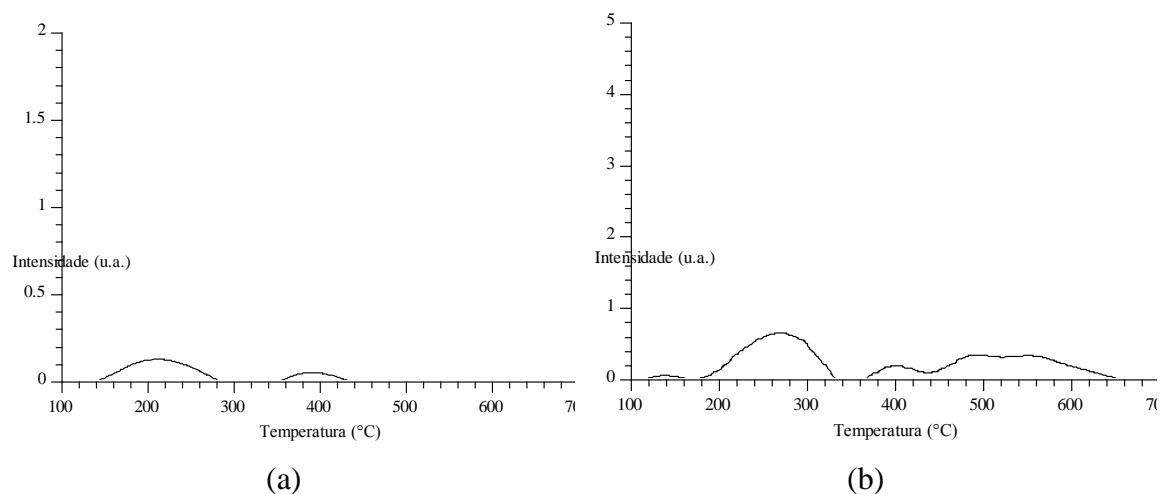


Figura 22 – TPD de (a) SiO₂ e (b) catalisador suportado em sílica.

Em ambos os casos, há baixa acidez, o que favorece a estabilidade do catalisador pela não polimerização de carbono em sua superfície. A presença de óxidos metálicos de cobre e níquel ocasiona a formação de ácidos de Brønsted, que não são recobertos pela utilização de dopante. As quantidades de amônia dessorvida foram de 0,0006 e 0,005 mmolNH₃/g_{cat}, portanto, um aumento de 88% na acidez.

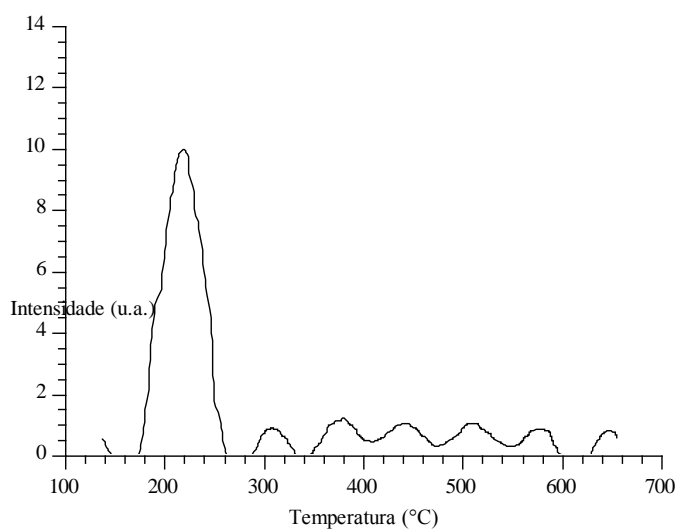


Figura 23 – DTP-NH₃ em catalisador preparado por coprecipitação.

Para o catalisador preparado pelo método de coprecipitação, o perfil de acidez é apresentado na Figura 23. Os sítios ácidos presentes no catalisador são sensivelmente fracos, com a temperatura de máxima dessorção em 221 °C. Este caráter de baixa acidez garante que produtos adsorvidos são rapidamente convertidos e/ou dessorvidos na presença de água, evitando a formação de éter etílico e eteno. Pequenas oscilações, na faixa de 300 a 700 °C foram observadas, mas que não são atribuídas à acidez presente no catalisador. O pico característico representa 0,03 mmolNH₃/g_{cat}, relacionado a presença de sítios de Brønsted dos grupos óxidos de cobre, níquel e nióbio.

4.8 Testes catalíticos

4.8.1 Micro reator

A influência do suporte na reação de reforma a vapor de etanol foi avaliada em reator diferencial. A conversão e fração molar média de produtos obtidos para 3 horas de reação foram os parâmetros considerados nesta etapa. Os gráficos mostram a distribuição de produtos como hidrogênio (H₂), metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄), acetaleído (C₂H₄O) e éter dietílico ((C₂H₅)₂O) para os catalisadores.

Na Figura 24 são apresentadas as conversões de reagentes para cada catalisador. Para toda a série, observa-se elevada conversão de etanol, mas não há coerência para a água. Para os catalisadores CN.A.B-TI, CN.Y-TI, CNS,NE-TI e CNS.NE-I há formação de água no teste catalítico, evidenciando que parte do etanol sofre oxidação, e não reforma catalítica. A maior relação de conversão H₂O/C₂H₅OH foi obtida para o catalisador CNS.N-I, o que sugere que este catalisador favorece a reação de reforma de etanol com vapor d'água.

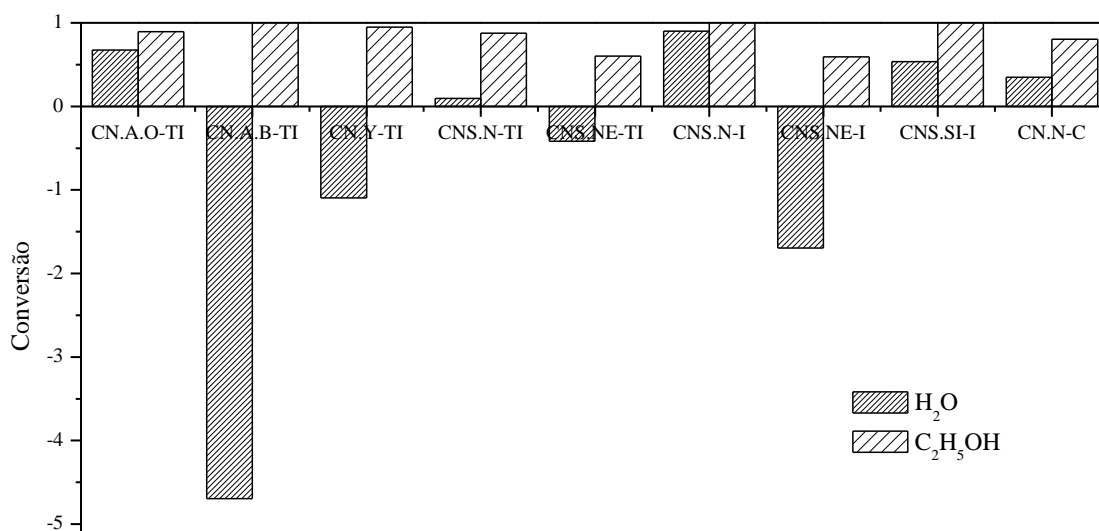


Figura 24 - Conversão de reagentes para a seleção de catalisadores. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1.

Na Figura 25 é apresentada a distribuição de produtos para o catalisador zeolítico Cu.Ni.NaA.O. A conversão do etanol para este catalisador alcançou 89%, com uma razão H₂/CO₂ de 5,1. Os resultados mostram a elevada atividade do catalisador para reação de reforma. A ausência de etileno e éter dietílico mostram que, mesmo com elevada acidez deste catalisador, este suporte não catalisa reações de desidratação do etanol (Equações 9 e 10). A presença de metano e monóxido de carbono indicam a atividade do níquel na quebra da ligação C-C do álcool (KUMAR *et al.*, 2013), através da decomposição do etanol (Equação 11).



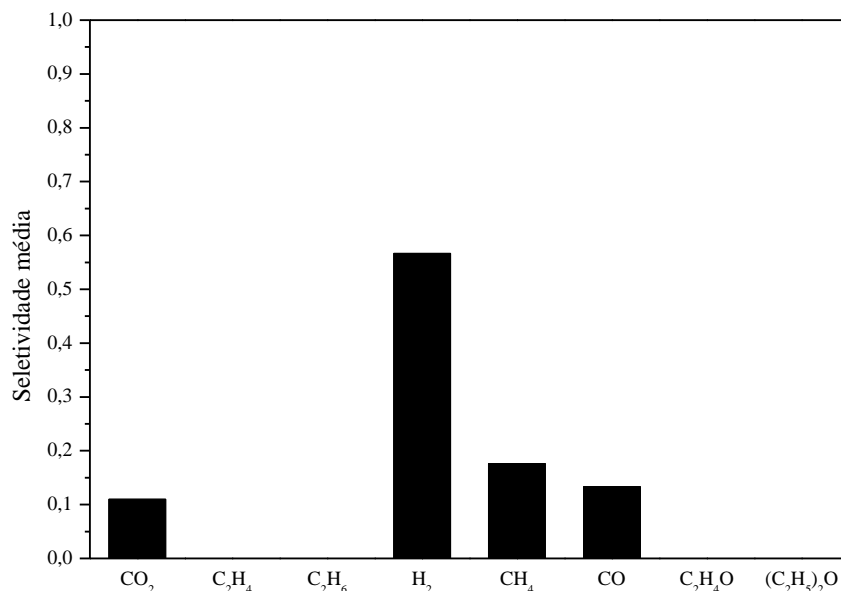


Figura 25– Fração molar de produtos em catalisador CN.A.O-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

A ausência de acetaldeído também indica que a desidrogenação primária do etanol não aconteceu, ou este subproduto é completamente decomposto a CH₄ e CO; a presença de grupos OH na superfície do catalisador dificulta da dessorção de espécies etóxi, o que favorece a quebra da ligação C-C em tais subprodutos (GAZSI *et al.*, 2011).

A elevada fração de CO indica que a reação de deslocamento gás-água (Equação 12) não é favorecida neste catalisador.



Além disso, o excesso de água não foi suficiente para ocasionar reforma completa de metano. Este catalisador se mostrou ativo na conversão do etanol, porém com grande distribuição de subprodutos. Liu *et al.* (2002) utilizaram metais nobres suportados em zeólita NaA para reforma de metano à gás de síntese, obtendo elevado rendimento a CO e H₂, o que está de acordo com os dados obtidos. A formação de coque (mensurada pelo balanço de elementos) na superfície do catalisador também foi reduzida, indicando que a água facilita gaseificação de C a CO ou CO₂ e não alterou a conversão ao longo do teste.

Para o suporte do tipo NaA.B, a fração molar de produtos está mostrada na Figura 26.

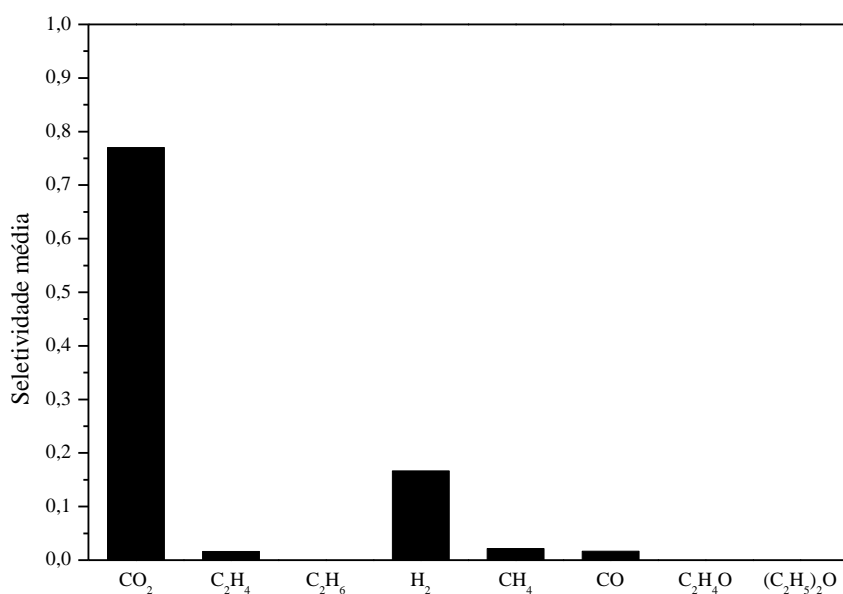


Figura 26– Distribuição de produtos obtido em catalisador CN.A.B-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

A distribuição de produtos para este catalisador mostra a ineficiência para reação de reforma de etanol, apesar da conversão completa deste. A maior fração de CO₂ indica que este catalisador é ativo na oxidação do álcool (Equação 13), levando a formação de água, e portanto, conversão negativa, que carrega consigo hidrogênios da molécula de álcool, justificando a baixa seletividade a H₂. Neste suporte, a presença de aglutinantes para formação das esferas de zeólita podem conter impurezas que levaram a este efeito. A reprodutibilidade do teste foi avaliada neste catalisador, e conferiu-se o processo de oxidação como principal rota de reação.



A presença de metano indica a atividade da fase ativa na decomposição do etanol; a adsorção primária do álcool provoca desidrogenação, formando espécies etóxi adsorvidas e posterior quebra da ligação C-C, não ocasionando acetaldeído nos produtos, já que sua dessorção é prejudicada pelos grupos hidroxilas presentes na superfície do catalisador. A pequena fração de etileno sugere que reação de desidratação paralela esteve presente; esta rota ocorre devido à elevada acidez presente no catalisador (0,175 mmolNH₃/g_{cat}); a grande quantidade de carbono retida na superfície (mensurada

pelo balanço de componentes) pode ocorrer através da polimerização deste hidrocarboneto, acarretando em sua desativação. Parte da fração de hidrogênio nos produtos é, portanto, um indicativo que a reação *shift* (Equação 12) ocorre com limitações, ocasionando consumo de CO produzido junto ao CH₄ por decomposição do álcool na interface do metal com o suporte.

A deposição de carbono, juntamente à elevada quantidade de CO₂ produzida, também pode ser atribuída à Reação de Boudouard,



favorecida no catalisador devido a presença de radicais hidroxilas na superfície (Figura 25) que dificultam a dessorção de CO (GAZSI *et al.*, 2011).

Na Figura 27 são apresentados os resultados obtidos para o catalisador Cu e Ni suportados em NaY. Embora a conversão alcançada neste catalisador seja considerável (95% para o etanol), a distribuição de produtos mostra que este catalisador não é ativo para conversão de subproduto como monóxido de carbono (LIU *et al.*, 2002), considerado veneno para células a combustível. O excesso de água na alimentação favoreceu a conversão de metano; a diferença na fração molar destes subprodutos indica este efeito, conforme as Equações 11 e 15.



Grande quantidade de CO pôde ser observada, o que indica o não favorecimento da reação de deslocamento gás-água. Por ser termodinamicamente favorecida na temperatura de 450 °C e razão molar de alimentação água:etanol de 10:1, os resultados indicam que as limitações são alcançadas devido a efeitos difusionais e não aspectos cinéticos (ALVARADO e GRACIA, 2010).

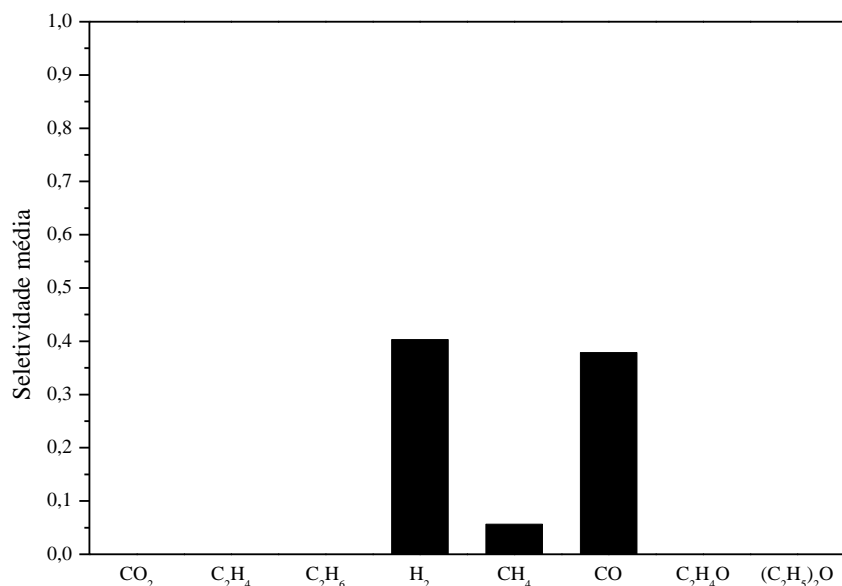


Figura 27– Fração molar média de produtos para catalisador CN.Y-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

A utilização dos catalisadores CNS.N-TI e CNS.NE-TI na reação apresentou os resultados mostrados nas Figuras 28 e 29. Para ambos catalisadores, o processo de troca iônica se mostrou ineficiente para REV, além de conversão do etanol de 87 e 60% para o catalisador suportado em pó e extrudado, respectivamente. A razão H₂/CO₂ igual a 0,3 para o primeiro indica que uma rota reacional é a de oxidação do etanol devido à presença de material no suporte que pode promover esta reação. A presença de metano indica que a rota de decomposição de etanol também foi seguida por este catalisador.

Em ambos os casos, a fração reduzida de H₂ e baixa conversão de água podem ser atribuídos ao consumo de H₂ pela fase ativa em sua reativação, ao longo do teste, visto que a conversão do etanol foi progressivamente diminuída; o balanço por elemento também mostrou que a quantidade de carbono retida no leito, e portanto depositado sobre o catalisador, é elevada, justificando a queda na conversão.

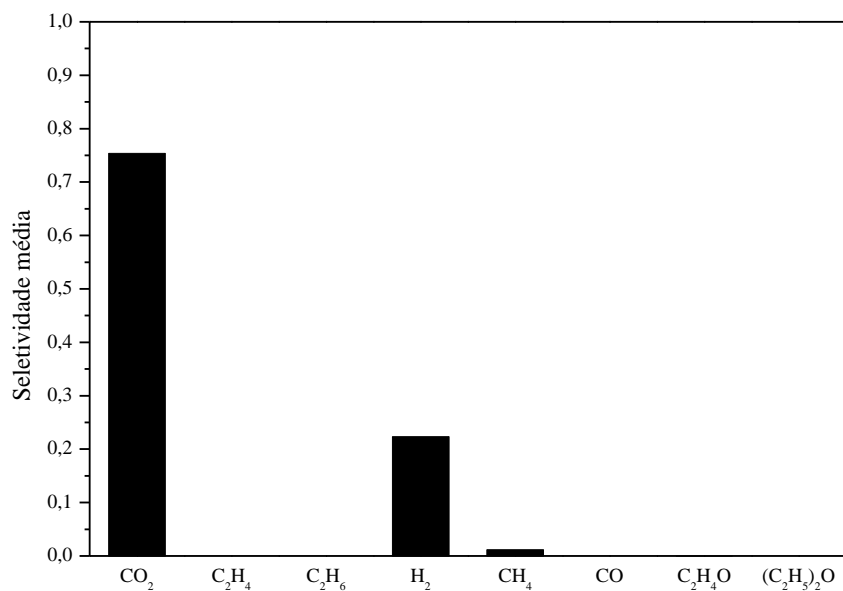


Figura 28– Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.N-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

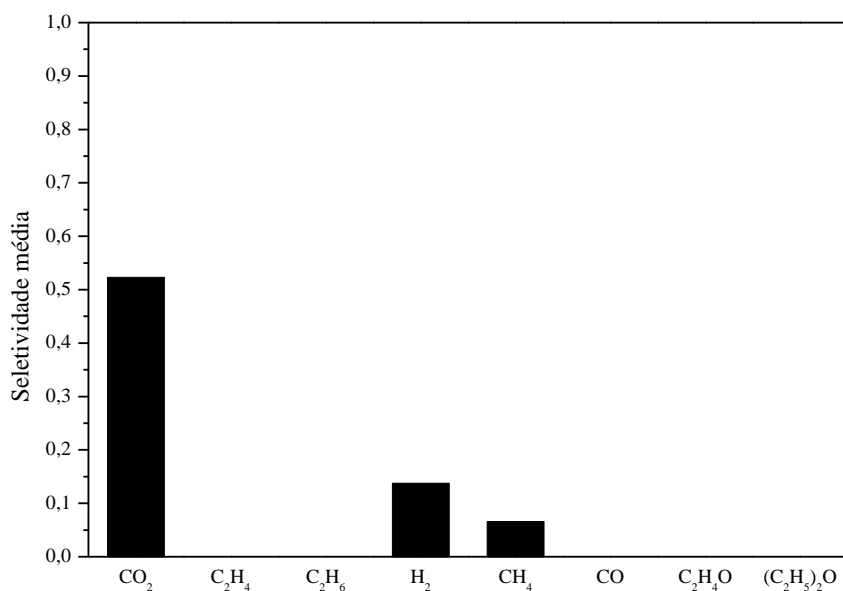


Figura 29- Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.NE-TI. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

Pelo método de impregnação, a distribuição de produtos utilizando nióbia em pó e extrudada previamente calcinada foi significativamente diferente, conforme as Figuras 30 e 31.

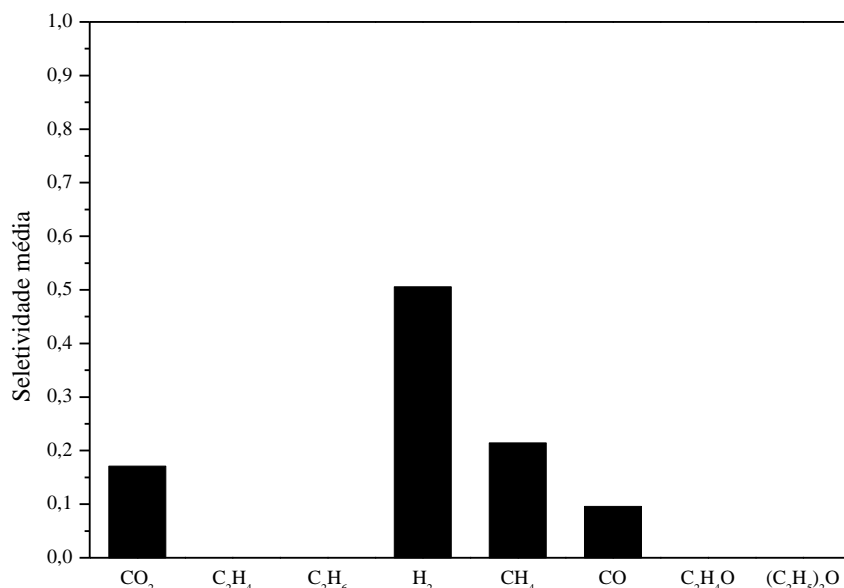


Figura 30- Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.N-I. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

Pôde-se observar que o método de impregnação favoreceu a REV neste catalisador suportado em nióbio e que o método de impregnação foi mais eficiente que troca iônica, obtendo-se como razão dos produtos de reforma H₂/CO₂ de 2,96, próximo a estequiométrica de 3. Além disso, a maior fração de H₂ em relação a CO₂ indica que o catalisador não oxida o álcool (Equação 13), como nos casos de troca iônica em nióbia, mostrados anteriormente. Para o suporte de nióbio em pó (Figura 29), o catalisador levou a conversão completa do etanol; a presença de CH₄ e CO indica que a rota deste catalisador segue a decomposição do etanol (Equação 11). Parte do CO permanece como subproduto, indicando que a reação *shift* não converte este produto totalmente; o consumo de água pelas reações de conversão de CH₄ e CO é maior para a segunda, visto a estequiometria de formação destes subprodutos (Equação 11).

Embora a fração de subprodutos obtida para o catalisador de nióbia extrudada (Figura 31) seja inferior ao nióbio em pó, este catalisador proporcionou menor conversão do álcool, de somente 59%. A reforma do etanol também seguiu a rota de desidrogenação, com formação de acetaldeído. Pela relação H₂/CO₂ encontrada, pode-se inferir que no caso do suporte extrudado, apesar da calcinação prévia, ainda está ocorrendo oxidação de parte do etanol. Isso comprova a existência de material no suporte que promove essa reação.

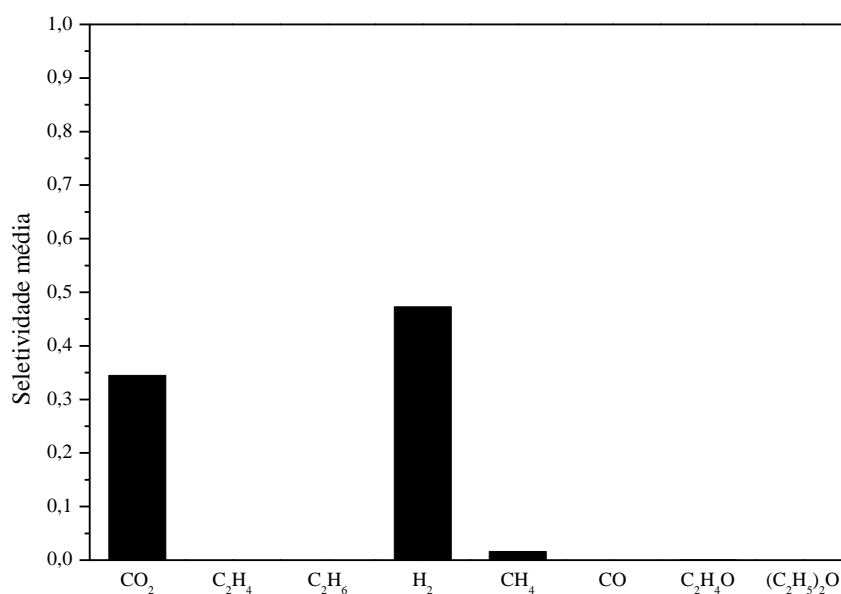


Figura 31- Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.NE-I. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

A ausência de monóxido de carbono mostra a alta atividade deste catalisador na reação de deslocamento gás-água, bem como na conversão de metano. A ausência de produtos de desidratação (etileno e éter dietílico) conferem a validade da dopagem dos catalisadores CNS.N-I e CNS.NE-I.

Em ambos catalisadores, o balanço por elemento indica que a deposição de coque não foi significativa, o que garante maior estabilidade; a pequena fração de metal reduzido também sugere que os catalisadores não sofreram desativação por sinterização.

A Figura 32 apresenta os dados obtidos no teste catalítico para catalisador de sílica. A distribuição de produtos para este catalisador mostra que o suporte proporciona a reforma a vapor de etanol, com completa conversão do álcool; a razão H₂/CO₂ de 2,85 mostra o rendimento desta reação.

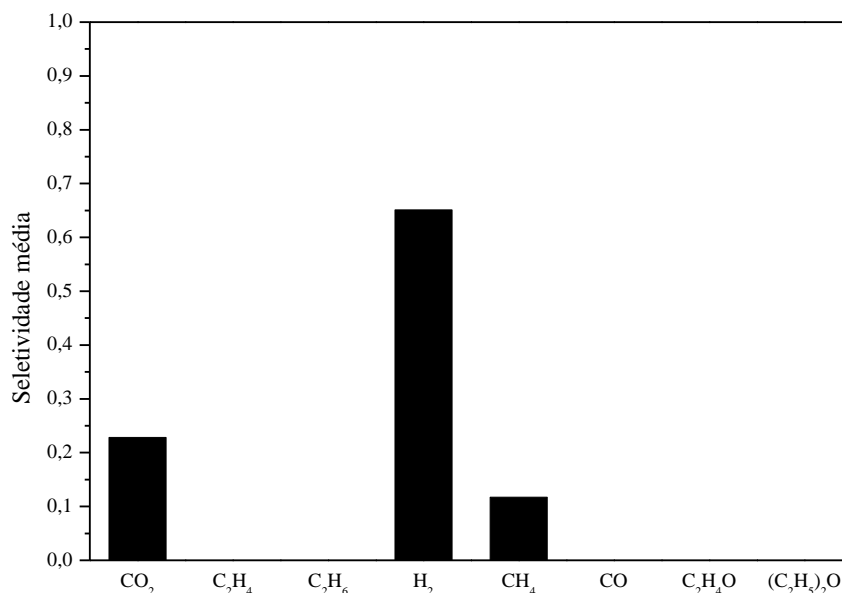


Figura 32 – Fração molar média de produtos para catalisador de CNS.SI-I. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

Além disso, observa-se, pela Figura 32, a elevada atividade de níquel, principal responsável pela quebra da ligação C-C, com ausência de tais subprodutos. Éter etílico e eteno não foram produzidos ao longo do teste catalítico sobre sílica, o que está de acordo com a baixa acidez deste suporte, e portanto não ocorrem reações paralelas de desidratação (Equações 9 e 10). Nenhum traço de acetaldeído e etano foi observado, o que está de acordo com os dados de FTIR para este catalisador; a elevada adsorvidade, devido os grupos silanóis na superfície do catalisador, impede a dessorção de tais compostos, permitindo sua conversão a produtos mono carbonáceos na interface metal-suporte.

A ausência de CO – obtido a partir da decomposição do etanol, Equação 9 – evidencia o favorecimento da reação *shift* frente à reforma de CH₄ (MAIA *et al.*, 2007); 53% de conversão de água mostra que seu excesso favoreceu a conversão de tais subprodutos a H₂ e CO₂.

Para o catalisador preparado por coprecipitação, na Figura 33 são apresentadas as seletividades dos produtos. A elevada razão H₂/CO₂ de 3,3 indica que o catalisador foi ativo na reforma do etanol, com pequena formação de subproduto, como metano. A presença deste último indica que a rota de produção de hidrogênio em catalisador por coprecipitação segue via de desidrogenção ou decomposição do etanol (Equações 16 e 12, respectivamente). A ausência de acetaldeído e etano revelam grande

atividade catalítica na quebra da ligação C-C e gaseificação dos átomos de carbono em espécies C1.

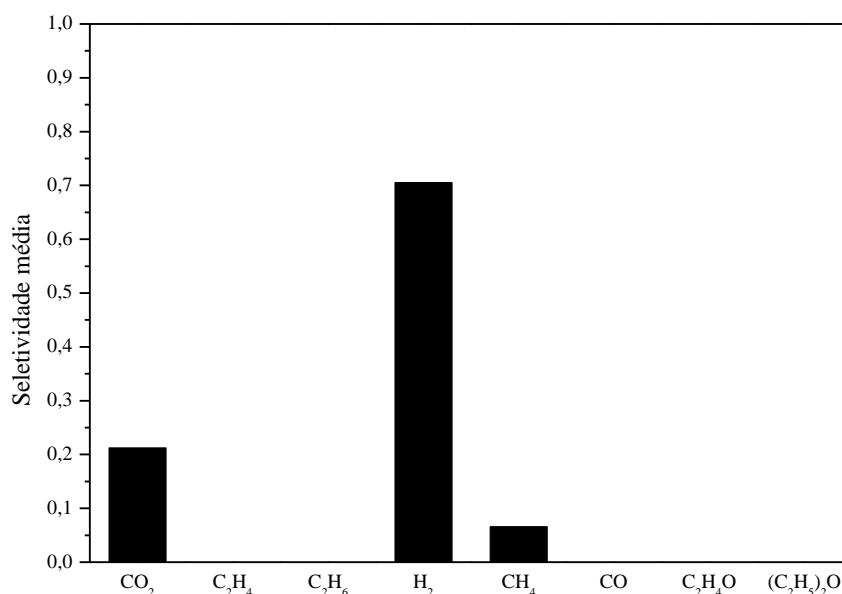


Figura 33 – Distribuição de produtos para catalisador de CN.N-C. T=450 °C, WHSV=37 dm³/h.g_{cat}, 200 mg_{cat}, H₂O:EtOH=10:1

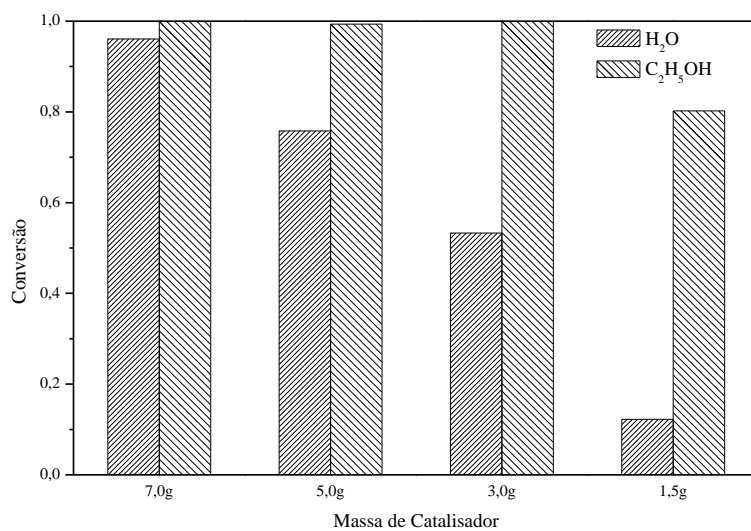
Este método de preparação proporciona maior homogeneidade entre fase ativa e suporte, entretanto, a conversão obtida de etanol foi de apenas 80%. Em comparação aos catalisadores de nióbio por troca iônica e impregnação, menor tamanho de poros foi obtido (2,35 Å, Figura 11), o que justifica a queda na conversão devido a menor exposição da fase ativa. Wang *et al.* (2009) obtiveram completa conversão de etanol e de produtos intermediários (em catalisador de NiO e Cu_{0.01}Ni_{0.99}O por coprecipitação) a H₂ e compostos C1. A adição do cobre dificulta a sinterização das partículas de níquel e reduz a deposição de material carbonáceo, o que justifica a conversão completa durante todo o teste.

4.8.2 Reator Integral

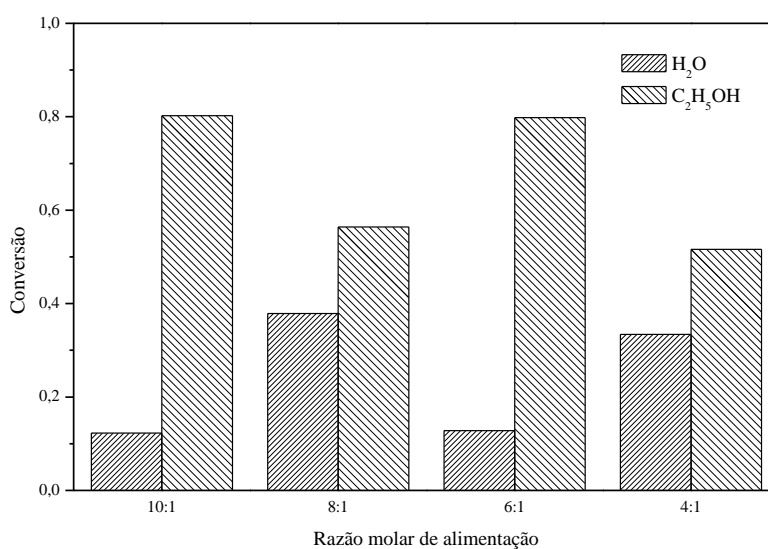
A influência do suporte, avaliada em reator diferencial, foi baseada na conversão de etanol e distribuição de produtos obtidos para os catalisadores em reator diferencial.

A razão estequiométrica da reação e reforma a vapor de etanol foi muito próxima a obtida pelo catalisador de nióbio em pó sintetizado por impregnação, CNS.N-I. Além deste parâmetro, a conversão completa de etanol sugere a elevada atividade deste catalisador.

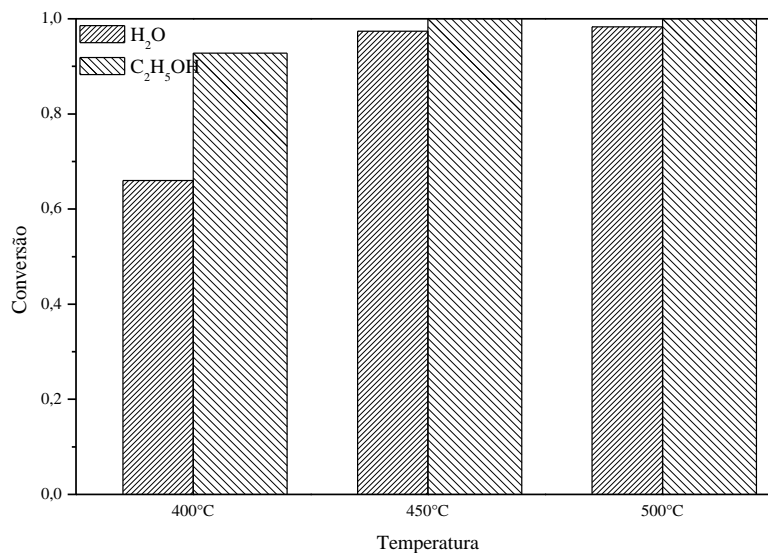
Buscando reduzir a produção de subprodutos, como metano e monóxido de carbono obtidos por tal catalisador, avaliou-se o efeito da massa, temperatura e razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ de alimentação em reator do tipo integral (Tabela 2).



a)



(b)



(c)

Figura 34- Conversão de reagentes em diferentes testes catalíticos.WHSV=37 dm³/h.g_{cat} a) H₂O:C₂H₅OH=10:1, 450 °C. b) 1,5 g_{cat}, 450 °C.c) C₂H₅OH=10:1, 7,0g_{cat}.

A conversão em cada teste catalítico está mostrada na Figura 34. A redução da massa de catalisador ocasionou a queda na conversão apenas abaixo de 3 g; assim como o aumento da fração molar de álcool na mistura também levou a menor conversão. Este comportamento era esperado uma vez que a diminuição do leito catalítico acarreta em menor contato com a fase ativa. Menores massas não foram utilizadas uma vez que o sistema não permite, além disso, caminhos preferenciais podem ocorrer quando da redução excessiva da massa de catalisador (SCHMAL, 2010).

Os testes realizados a 450 e 500 °C permitiram conversão total do etanol. Uma vez que a reação a vapor é endotérmica, ocorre aumento da conversão em relação ao teste a 400 °C, conforme a Figura 34c.

A Figura 35 apresenta a distribuição de produtos para os quatro valores de massas de catalisador avaliadas. A redução da massa de catalisador levou a uma maior variação na distribuição de produtos; este comportamento se deve as reações consecutivas/paralelas que compõem o processo de reforma, não sendo todas completas. O aumento da massa de catalisador permite que os subprodutos formados continuem em contato com a fase ativa e portanto concluem a reação. A ausência de etileno sugere que o etanol, nos 4 níveis de massa de catalisador avaliados, segue a rota de

desidrogenação na superfície do catalisador (Equação 16), gerando espécies etoxi adsorvidas. Posteriormente, ocorre dessorção dessas espécies que levam a formação de acetaldeído, ou decomposição do grupo etóxi na interface do metal suporte à formação de metano e monóxido de carbono (Equação 15).

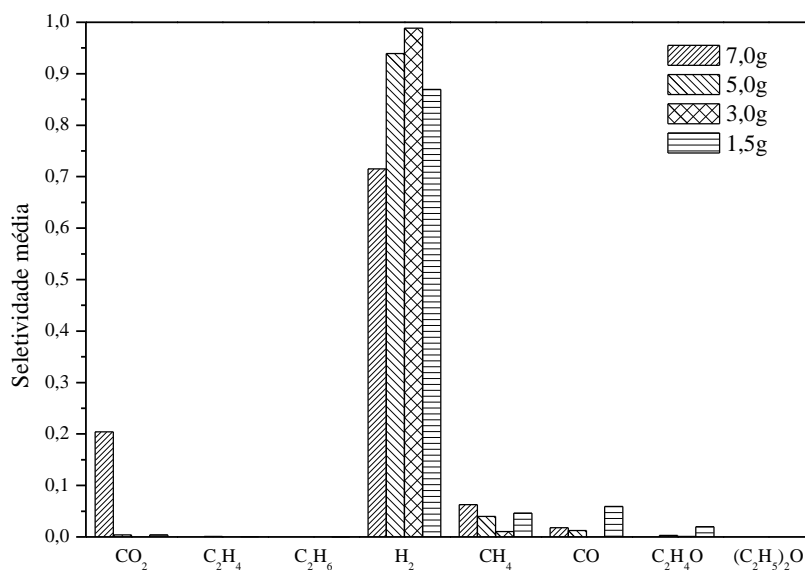
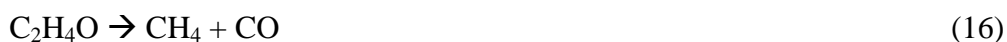


Figura 35– Distribuição de produtos em diferentes alturas (massa de catalisador) de leito. WHSV=37dm³/h.g_{cat}, 450 °C, H₂O:C₂H₅OH=10:1



Os dados obtidos estão de acordo com a literatura. Muroyama *et al.* (2010) mostraram que a primeira etapa do processo de reforma a vapor do etanol em catalisador de Ni suportado ocorre pela rota de decomposição para formação de acetaldeído seguido de rompimento da ligação C-C, gerando metano e monóxido de carbono. No teste utilizando 1,5g de catalisador, não ocorre decomposição total do acetaldeído, e portanto menor é a fração de hidrogênio; também há um aumento de CO, sugerindo que nesta condição a reação de deslocamento gás-água não é favorecida (evidenciada pela baixa conversão da água, de apenas 12,3%). Na melhor condição – 7,0 g de catalisador – ocorre maior razão H₂/CO₂ (3,5 mol:mol); aqui, a obtenção do CO₂ segue a rota de deslocamento gás-água, confirmada pelo aumento da conversão de água, 97,4%. Por outro lado, a queda na taxa de reforma a vapor de metano (Equação 15) se deve ao consumo da água pela reação *shift*.

A avaliação da razão molar de alimentação está mostrada na Figura 36. O aumento da fração de etanol na alimentação levou a queda da seletividade para H_2 e CO_2 , além do aumento de coque formado no leito (1,2 mol de C/mol de C_2H_5OH alimentado para a última). Na maior concentração do álcool (razão molar 2:1), ocorre grande queda da conversão de etanol, apenas 63%. Nesta condição, tanto a rota de desidratação à etileno quanto desidrogenação à acetaldeído são favorecidas; a taxa de reforma a vapor de metano - proveniente da quebra da ligação C-C da espécie etóxi adsorvida na fase metálica (Equação 17) e de reação de deslocamento gás água são reduzidas, devido ao aumento da fração dessas espécies na distribuição de produtos.

A diminuição da água na alimentação aparentemente favorece a rota de desidratação. Este comportamento está de acordo com dados da literatura. Segundo Liu *et. al* (2008), o aumento de água na alimentação favoreceu a conversão de etanol, além de menor formação de CO, evidenciando o favorecimento dos produtos na reação *shift*.

A maior distribuição de subprodutos ocorre na razão molar de alimentação de 2:1. Aqui, os subprodutos CH_4 e CO não sofrem reforma parcial e *shift*, respectivamente, devido à baixa concentração de água. Portanto, a fração de H_2 obtida pode ser atribuída principalmente à desidrogenação primária do etanol.

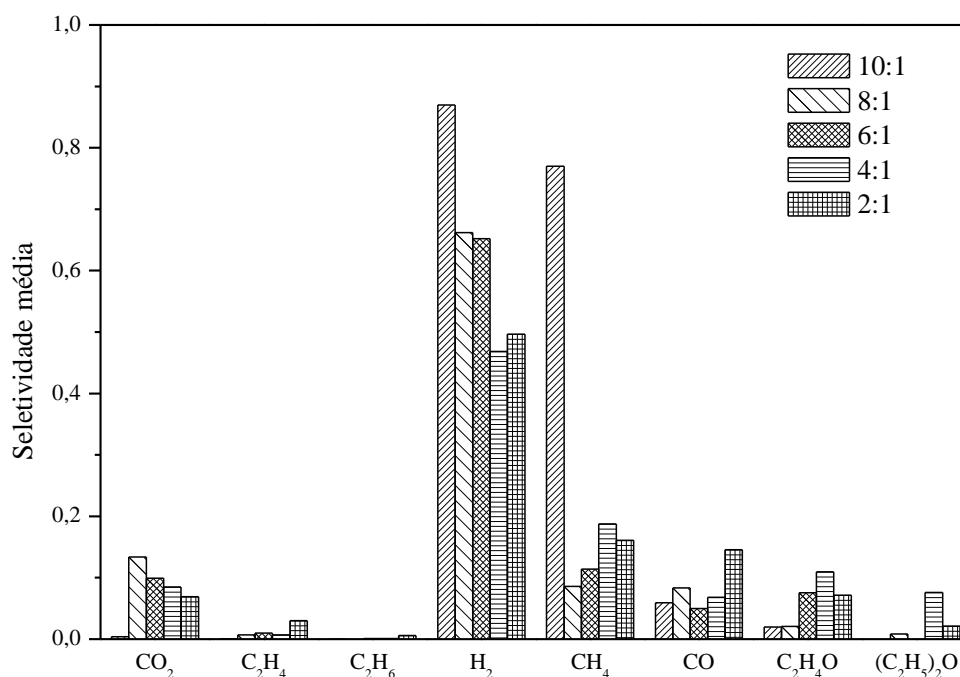


Figura 36– Fração molar média de produtos e conversão de reagente.

WHSV=37dm³/h.g_{cat}, 450 °C, 1,5 g_{cat}.

O aumento de água na composição de alimentação favorece a reação de reforma a vapor de metano (Equação 15), sugerido pela diminuição de sua fração na distribuição de produtos. Por outro lado, nessas condições reacionais, a reação de *shift* não sofre deslocamento para produtos, e portanto ocorre aumento de CO. A razão CO/CO_2 é de 6,5.

A Figura 37 apresenta os dados obtidos em testes no qual foi avaliado o efeito da temperatura na distribuição de produtos e conversão de reagentes. Nos três níveis de temperatura avaliados, não há formação de etileno por desidratação do etanol, o que favoreceu estabilidade e alta atividade do catalisador ao longo do teste. A 400 °C, há maior formação de CH_4 e CO.

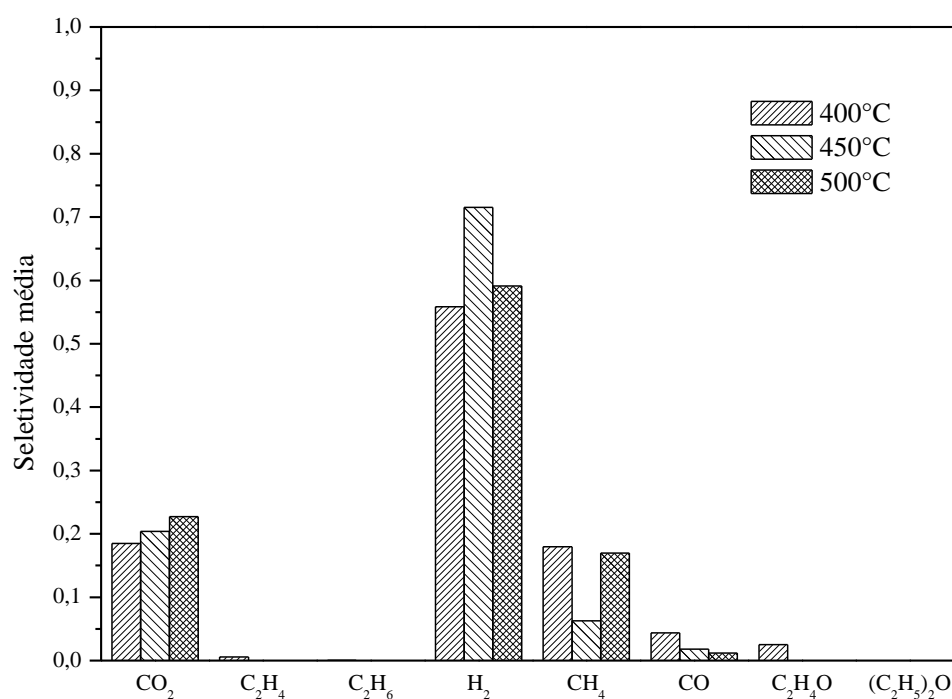


Figura 37– Influência da temperatura na reforma de etanol. $\text{WHSV}=37 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$, $7,0 \text{ g}_{\text{cat}}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=10:1$.

Guarido *et al.* (2009) encontraram resultados parecidos. A partir de 400 °C, ocorre ligeiro aumento de CH_4 , diminuição de CO e conseqüentemente aumento de CO_2 . Embora a reação de deslocamento gás água seja termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas (em torno de 200 °C), a diminuição progressiva da fração de CO com o aumento da temperatura indica que o sistema não atinge o equilíbrio na reação de deslocamento. A mudança na temperatura pouco altera o

mecanismo da reação, permanecendo a desidrogenação e decomposição primária como principais reações elementares que acontecem.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os catalisadores preparados demonstraram grande diferença nas propriedades texturais, estruturais e de redução. O método de preparação por troca iônica favoreceu a formação de cristalitos com menor tamanho e mais dispersos, que pelas análises de DRX não foram detectados; este efeito proporcionou redução mais fácil que àqueles preparados por impregnação e coprecipitação. Para os suportes zeolíticos, a formação de hidróxidos de metal durante a permuta iônica acarretou na formação de óxidos de metal (após calcinação) com elevada dispersão e redutibilidade elevada. Nos catalisadores de nióbio a troca iônica dificultou a obtenção da cristalinidade do suporte durante o tratamento térmico.

Observou-se também a diferença de acidez para cada suporte, o que alterou os mecanismos de reação. Nos catalisadores zeolíticos, a formação de sítios ácidos de Brønsted foi observada devido a compensação nos átomos de alumínio, o que esteve de acordo com a razão estrutural Si/Al desses suportes. Também houve aumento da área superficial pela abertura dos canais após incorporação metálica.

Em relação à atividade catalítica, infere-se que o processo de troca iônica não favoreceu a reação de reforma, mantendo-se elevada a fração de subprodutos. Para o catalisador suportado em zeólita A.B, a taxa de oxidação foi superior em relação a todos os catalisadores, indicando que o material presente neste suporte promoveu essa reação. A utilização de nióbio também mostrou que o processo de troca iônica não favoreceu REV, com baixa seletividade a H₂.

Nos catalisadores preparados por impregnação, a formação de compostos intermediários entre metais e metais/suporte, mostrados pelos perfis de RTP-H₂ e DRX, evidencia que este método de preparação favorece a interação entre as fases (SMSI). Observou-se também maior cristalinidade obtida pela calcinação, com poucas alterações estruturais e morfológicas após a incorporação dos metais.

Este efeito de interação entre metais e suporte favoreceu a reação de conversão de etanol a H₂. Todos catalisadores preparados por impregnação e coprecipitação proporcionaram elevada conversão, com distribuição de produtos que

evidencia a REV como reação principal, e não desidratação ou oxidação do álcool. As elevadas razões H_2/CO_2 indicam que os metais, mesmo com menor redutibilidade nestes suportes, foram ativos na remoção de hidrogênio da molécula de etanol e gaseificação dos átomos de carbono; a baixa acidez do suporte facilitou a dessorção das espécies adsorvidas, e portanto menor deposição de coque. O catalisador CNS.N-I apresentou razão estequiométrica e completa conversão de etanol, com pequenas quantidades de subprodutos nas condições avaliadas.

A variação da massa de catalisador, e consequente diminuição de subprodutos, mostra que o catalisador CNS.N-I segue a rota de desidrogenação de etanol a acetaldeído, e posterior conversão deste a H_2 e espécies C1. Além disto, o aumento da concentração de água favoreceu a conversão dos subprodutos formados, e inibiu a formação de etileno e éter etílico, produtos de desidratação. Isso indica a elevada atividade do cobre na desidrogenação e de níquel na quebra de ligação C-C durante as reações.

O aumento da temperatura não favorece a reação de reforma. A melhor razão H_2/CO_2 e completa conversão de etanol foram obtidas a 450 °C. A redução na seletividade a hidrogênio com o aumento da temperatura para 500 °C sugere que o sistema atinge limites termodinâmicos da reforma a vapor de metano, o que acarreta em seu aumento nos produtos.

REFERÊNCIAS

ALVARADO, F. D., GRACIA, F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. **Chemical Engineering Journal**, 165, 649-657, 2010

ARAKAWA, F. S. **Módulos de filtração gravitacional com carvão ativado impregnado com íons metálicos para obtenção de água destinada ao consumo humano**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, 2011.

AUERBACH, S. M., CARRADO, K. A., DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite Science and technology**, Marcel dekker, INC, 2003.

ASHOK, J., REDDY, P. S., RAJU, G., SUBRAHMANYAM, M., VENUGOPAL, A. Catalytic Decomposition of Methane to Hydrogen and Carbon Nanofibers over Ni - Cu - SiO₂ Catalysts, **Energy & Fuels**, (10), 5–13, 2009.

BALL, P. **Designing the molecular world. Chemistry at the frontier**. Princeton University Press, Princeton, 1994.

BARROSO, M. N., GALETTI, A. E., GOMEZ, M. F., ARRÚA, L. A., ABELLO, M. C. Ni-catalysts supported on Zn_xMg_{1-x}Al₂O₄ for ethanol steam reforming: Influence of the substitution for Mg on catalytic activity and stability. **Chemical Engineering Journal**, 222, 142–149, 2013.

BARTHOS, R., SZÉCHENYI, A., SOLYMOSI, F. Efficient H₂ Production from Ethanol over Mo₂C/C Nanotube Catalyst. **Catalysis Letters**, 120(3-4), 161–165, 2007.

BENITO, M., PADILLA, R., SERRANO-LOTINA, A., RODRÍGUEZ, L., BREY, J. J., DAZA, L. The role of surface reactions on the active and selective catalyst design for bioethanol steam reforming. **Journal of Power Sources**, 192(1), 158–164, 2009.

BLANCO, P. H., WU, C., WILLIAMS, P. T. Influence of Ni/SiO₂ catalyst preparation methods on hydrogen production from the pyrolysis/reforming of refuse derived fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39(11), 5723–5732, 2014.

BOSCHETTO, D. L., LERIN, L., CANSIAN, R., PERGHER, S. B. C., LUCCIO, M. D. Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. **Chemical Engineering Journal**, v. 204-206, p. 210-216.

BRECK DW. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. 1ed. NewYork: Wiley; 1974.

- CAMPOS-SKROBOT, F. C., RIZZO-DOMINGUES, R. C. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., CANTÃO, M. P. Novel zeolite-supported rhodium catalysts for ethanol steam reforming. **Journal of Power Sources**, 183(2), 713–716, 2008.
- CANGIANO, M. D. L. A., OJEDA, M. W., CARRERAS, A. C., GONZÁLEZ, J. A., RUIZ, M. D. C. A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides. **Materials Characterization**, 61(11), 1135–1146, 2010.
- CASANOVAS, A., ROIG, M., DE LEITENBURG, C., TROVARELLI, A., LLORCA, J. Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35(15), 7690–7698, 2010.
- CHEN, L.-C., LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, 106(3-4), 639–649, 2011.
- CHICA, A. Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen. **Chemical Engineering**, 2013(1), 1–19, 2013.
- CHICA, A., SAYAS, S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. **Catalysis Today**, 146(1-2), 37–43, 2009.
- CHIEKO, Y. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema ZrO₂-MgO-Y₂O₃**. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Nucleares, São Paulo, 2004.
- DAL SANTO, V., GALLO, A., NALDONI, A., GUIDOTTI, M., PSARO, R. Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. **Catalysis Today**, 197(1), 190–205, 2012.
- DIAO, J., WANG, H., LI, W., WANG, G., REN, Z., BAI, J. Effect of C-supported Co catalyst on the ethanol decomposition to produce hydrogen and multi-walled carbon nanotubes. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, 42(9), 2280–2284, 2010.
- DÍAZ ALVARADO, F., GRACIA, F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. **Chemical Engineering Journal**, 165(2), 649–657, 2010.
- ELIAS, K. F. M., LUCRÉDIO, A. F., ASSAF, E. M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni–Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38(11), 4407–4417, 2013.

FERREIRA, L., FONSECA, A. M., BOTELHO, G., ALMEIDA-AGUIAR, C., NEVES, I. C. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 126-132, 2012.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989.

FINOCCHIO, E., ROSSETTI, I., RAMIS, G. Redox properties of Co- and Cu-based catalysts for the steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38(8), 3213–3225, 2013.

FONSECA, A. M., NEVES, I. C. Study of silver species stabilized in different microporous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 83-87.

FURTADO, A. C., ALONSO, C. G., CANTÃO, M. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 7189–7196, 2009.

FURTADO, A. C., ALONSO, C. G., CANTÃO, M. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Support influence on Ni–Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36(16), 9653–9662, 2011.

GARBARINO, G., RIANI, P., LUCCHINI, M. A., CANEPA, F., KAWALE, S., BUSCA, G. Cobalt-based nanoparticles as catalysts for low temperature hydrogen production by ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38(1), 82–91, 2013.

GAZSI, A., KOÓS, A., BÁNSÁGI, T., SOLYMOSI, F. Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts. **Catalysis Today**, 160, 70–78, 2011.

GIANNETTO PACE, G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2a Ed. Venezuela. Edditorial Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería, UCV, 2000.

GUARIDO, C. E. M., CESAR, D. V., SOUZA, M. M. V. M., SCHMAL, M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst. **Catalysis Today**, p. 252-257.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos-um nanomundo ao serviço da catálise**. Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, 2004.

HABIMANA, F., LI, X., JI, S., LANG, B., SUN, D., LI, C. Effect of Cu promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for partial oxidation of methane to syngas. **Journal of Natural Gas Chemistry**, 18(4), 392–398, 2009.

HE, Z., YANG, M., WANG, X., ZHAO, Z., DUAN, A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. **Catalysis Today**, 194(1), 2–8, 2012.

HECK, N. C. **Metalurgia extrativa dos metais não-ferrosos I-A**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

INOKAWA, H., NISHIMOTO, S., KAMESHIMA, Y., MIYAKE, M. Promotion of H₂ production from ethanol steam reforming by zeolite basicity. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36(23), 15195–15202, 2011.

ITO, S., TOMISHIGE, K. Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO₂ catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI). **Catalysis Communications**, 12(3), 157–160, 2010.

JEHNG, J. M., WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v.8, p.37-41,1990.

KO, E. I. WEISSMAN, J. G. Structure of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v.8, p. 27-36,1990.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

KUMAR, A., MILLER, J. T., MUKASYAN, A. S., WOLF, E. E. In situ XAS and FTIR studies of a multi-component Ni/Fe/Cu catalyst for hydrogen production from ethanol. **Applied Catalysis A: General**, 467, 593–603, 2013.

KWAK, B. S., LEE, J. S., LEE, J. S., CHOI, B.-H., JI, M. J., KANG, M. Hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming over Ni/Ga/Mg/Zeolite Y catalysts at mild temperature. **Applied Energy**, 88(12), 4366–4375, 2011.

LIM, H., GU, Y., OYAMA, S. T. Reaction of primary and secondary products in a membrane reactor: Studies of ethanol steam reforming with a silica–alumina composite membrane. **Journal of Membrane Science**, 351(1-2), 149–159, 2010.

LIMA, S. M. DE, SILVA, A. M., IVNA, O., JACOBS, G., DAVIS, B. H., MATTOS, L. V. H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂ catalysts. **Catalysis Today**, 138, 162–168, 2008.

LIN, L., ZHANG, Y., ZHANG, H. LU, F. Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cells applications. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 360, p. 753-759, 2011.

LIU, B. S., GAO, L. Z., AU, C. T. Preparation , characterization and application of a catalytic NaA membrane for CH₄/CO₂ reforming to syngas. **Applied Catalysis A: General**, 235, 193–206, 2002.

- LIU, Q., LIU, Z., ZHOU, X., LI, C., DING, J. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO₂ catalysts. **Journal of Rare Earths**, 29(9), 872–877, 2011.
- LLERA, I., MAS, V., BERGAMINI, M. L., LABORDE, M., AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study. **Chemical Engineering Science**, 71, 356–366, 2012.
- LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, 24(6), 885–892, 2001.
- MAIA, T. A., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/γ-Al₂O₃. **Química Nova**, 30(2), 339–345, 2007.
- MAKARFI, Y. I., YAKIMOVA, M. S., LERMONTOV, A. S., EROFEEV, V. I., KOVAL, L. M., TRETIIYAKOV, V. F. Conversion of bioethanol over zeolites. **Chemical Engineering Journal**, 154(1-3), 396–400, 2009.
- MARTONO, E., VOHS, J. M. Support effects in cobalt-based ethanol steam reforming catalysts: Reaction of ethanol on Co/CeO₂/YSZ(100) model catalysts. **Journal of Catalysis**, 291, 79–86, 2012.
- MORENO, E. L., RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, 32(2), p. 538-542, 2009.
- MOURA, J. S., SOUZA, M. O. G., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M., OPPORTUS, M., REYES, P., RANGEL, M. D. C. Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37(4), 3213–3224, 2012.
- MUROYAMA, H., NAKASE, R., MATSUI, T., EGUCHI, K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35(4), 1575–1581, 2010.
- NAVARRO, M. L. M., CHIARO, S. S. X., ARROYO, P. A., PINTO, R. C., SOUZA, A. U., SOUZA, S. M. A. G. U. **TPR e DRX da zeólita Cu-Y trocada com sais de cobre**. 3^o Congresso Nacional de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
- NELE, M., MORENO, E. L., ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Química Nova**, 29(4), 641–645, 2006.
- NOWAK, I., ZIOLEK, M. Niobium Compounds : Preparation , Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, **Chemical Reviews**, 99, 3603-3624, 1999.

ÖZKAN, G., GÖK, S., ÖZKAN, G. Active carbon-supported Ni, Ni/Cu and Ni/Cu/Pd catalysed steam reforming of ethanol for the production of hydrogen. **Chemical Engineering Journal**, 171(3), 1270–1275, 2011.

OLIVEIRA, V. V. **Novos adsorventes derivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2008.

PALMA, V., CASTALDO, F., CIAMBELLI, P., IAQUANIELLO, G., CAPITANI, G. On the activity of bimetallic catalysts for ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38(16), 6633–6645, 2013.

PARK, S. CASTALDO, F. CIAMBELLI, P. IAQUANIELLO, G., CAPITANI, G. On the activity of bimetallic catalysts for ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38(16), p. 6633-6645, 2013.

PATEL, M., JINDAL, T. K., PANT, K. K. Kinetic Study of Steam Reforming of Ethanol on Ni-Based Ceria–Zirconia Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52(45), 15763–15771, 2013.

PRADO, A. G. S., FARIA, E. A., PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, 28(3), 544–547, 2005.

ROY, B., ARTYUSHKOVA, K., PHAM, H. N., LI, L., DATYE, A. K., LECLERC, C. A. Effect of preparation method on the performance of the Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase reforming of ethanol: Part II-characterization. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37(24), 18815–18826, 2012.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores - aplicação na Engenharia Química**. 2ª ed, Editora Synergia, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

SOYKAL, I. I., BAYRAM, B., SOHN, H., GAWADE, P., MILLER, J. T., OZKAN, S. General Ethanol steam reforming over Co / CeO₂ catalysts : Investigation of the effect of ceria morphology. **Applied Catalysis A, General**, 449, 47–58, 2012.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7ª ed., Ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2007.

SUN, J., QIU, X., WU, F., ZHU, W. H₂ From Steam Reforming of Ethanol At Low Temperature Over , and Catalysts for Fuel-Cell Application. **International Journal of Hydrogen Energy**, 30(4), 437–445, 2005.

TOUNSI, H.; MSEDDEI, S.; DJEMEL, S. Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. **Physics Procedia**, v.2: p.1065–1074, 2009.

VAIDYA, P. D., RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, 117(1), 39–49, 2006.

WANG, F., LI, Y., CAI, W., ZHAN, E., MU, X., SHEN, W. Ethanol steam reforming over Ni and Ni–Cu catalysts. **Catalysis Today**, 146(1-2), 31–36, 2009.

WEITKAMP, J.; PUPPE, L. **Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications**, New York. Springer-Berlag Berlin Heidelberg, 1999.