

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

ARIELLE CRISTINA FORNARI

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SOL-GEL DESTINADOS À
REFORMA A VAPOR DE METANOL**

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2015

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

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SOL-GEL DESTINADOS À
REFORMA A VAPOR DE METANOL**

Arielle Cristina Fornari

Engenheira Química, UNIOESTE, 2012

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge

Co-orientadora: Prof. Dr^a. Giane Gonçalves Lenzi

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2015

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

F727s Fornari, Arielle Cristina
 Síntese e avaliação de catalisadores sol-gel
 destinados à reforma a vapor de metanol / Arielle
 Cristina Fornari. -- Maringá, 2015.
 xv, 114 f. : figs., tabs.

 Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.
 Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2015.

 1. Hidrogênio - Produção. 2. Células a
combustível. 3. Metanol - Reforma a vapor. 4.
Catalisadores - Sol-gel. 5. Método sol-gel. 6.
Catalisadores (cobre-zinco-alumina). I. Jorge, Luiz
Mario de Matos, orient. II. Lenzi, Giane Gonçalves,
coorient. III. Universidade Estadual de Maringá.
Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia
Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. III. Título.

CDD 21.ed. 665.81

GVS-002670

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 Arielle Cristina Fornari perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 24 de fevereiro de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



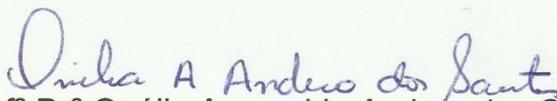
Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Márcio Eduardo Berezuk
Membro



Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
Membro



Prof^a Dr^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Membro



Dr. Valmir Calsavara
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação ao meu noivo, Jean Halison de Oliveira e aos meus pais, Ibanez Antônio Fornari e Inês Terezinha Zielinski Fornari.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Jesus, o maior homem de toda a história.

Ao meu noivo, Jean, por todo o amor, suporte e carinho e por ter dado sentido à minha vida.

À minha família, em especial aos meus pais, Inês e Ibanez, por terem me educado e feito o que sou hoje.

À minha querida avó Josefina[†], cuja presença sempre será lembrada.

Ao meu orientador, Luiz Mario de Matos Jorge, por ter sido também um amigo nessa jornada.

À minha co-orientadora Giane Gonçalves Lenzi, pela dedicação.

À Tatiane Caroline Ferrari, Raphael Menechini Neto, Isabela Dancini Pontes, Fernando Alves da Silva e todos os colegas de pós-graduação pela colaboração e amizade durante este trabalho.

À Regina Maria de Matos Jorge (UFPR) pelas análises de MEV e TG.

Ao Valmir (DEQ-UEM) por toda a ajuda no laboratório e pelas análises de DRX.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

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

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – HIDROGÊNIO	3
2.2 – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	4
2.3 – AS REAÇÕES DE REFORMA	9
2.3.1 – Reforma a Vapor do Etanol	10
2.3.2 – Reforma do Metano	13
2.3.3 – Reforma do Metanol	16
2.3.3.1 – Reforma a Vapor do Metanol (RVMOH)	17
2.4 – SÍNTESE SOL-GEL.....	22
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1 – SÍNTESE DOS CATALISADORES SOL-GEL.....	26
3.2 – CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	29
3.2.1 – Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial	30
3.2.2 – Espectroscopia de Absorção Atômica	31
3.2.3 – Medidas de adsorção/dessorção de N₂: análise textural	32
3.2.4 – Difração de raios X (DRX)	33
3.2.5 – Redução à Temperatura Programada (RTP)	34
3.2.6 – Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH₃)	35
3.2.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.3 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA	37
3.3.1 – Módulo Experimental e Aspectos Operacionais	38
3.3.2 – Ensaio reacionais	41
3.3.2.1 – Carga no reator.....	41
3.3.2.2 – Secagem <i>in situ</i> e Ativação do Catalisador	42
3.3.2.3 – Calibração da bomba.....	43

3.3.2.4 – Reação.....	44
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 – CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	45
4.1.1 – Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial	45
4.1.2 – Espectroscopia de Absorção Atômica	48
4.1.3 – Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	49
4.1.3.1 – Influência da temperatura de calcinação na área específica.....	51
4.1.3.2 – Isotermas de adsorção/dessorção.....	52
4.1.4 – Difração de Raios X (DRX)	57
4.1.5 – Redução à Temperatura Programada (RTP).....	63
4.1.6 – Dessorção à Temperatura Programada de NH ₃ (DTP).....	67
4.1.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
4.2 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA	77
4.2.1 – Cálculo das frações molares dos comp. na saída do reator	77
4.2.2 – Cálculo da conversão	85
4.2.3 – Frequência de Turnover (TOF).....	87
5 – CONCLUSÕES.....	90
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO A.....	106
ANEXO B.....	107
ANEXO C.....	112
ANEXO D.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de células a combustível	6
Tabela 2 – Áreas de aplicação das células a combustível.....	6
Tabela 3 – Quantidade de células a combustível comercializadas, por tipo.....	7
Tabela 4 – Exemplos de literatura envolvendo as reações de reforma	10
Tabela 5 – Conversão de metanol e distribuição dos produtos para a RVMOH sobre os catalisadores Al_2O_3 , xCu10Al, xZn10Al, 5%Zn5Cu10Al e 5%Cu5Zn10Al.....	20
Tabela 6 – Literatura envolvendo catalisadores sol-gel e suas aplicações	24
Tabela 7 – Massas dos reagentes utilizadas na síntese de cada catalisador	27
Tabela 8 – Composição mássica desejada nos catalisadores finais	27
Tabela 9 – Características das amostras utilizadas nas caracterizações.....	30
Tabela 10 – Condições de operação do cromatógrafo para as análises	40
Tabela 11 – Condições experimentais utilizadas por alguns pesquisadores para a reforma a vapor de metanol, com catalisadores $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$	42
Tabela 12 – Vazões das correntes de alimentação do reator para cada teste catalítico.....	43
Tabela 13 – Razões molares da corrente de alimentação do reator, para o teste catalítico de cada catalisador	44
Tabela 14 – Composição molar do gás utilizado como padrão cromatográfico.....	44
Tabela 15 – Faixas de temperatura e perdas de massa percentuais observadas nos perfis de TG/DTG dos catalisadores A1 e A2.....	46
Tabela 16 – Composições reais dos catalisadores, na forma mássica	48
Tabela 17 – Razões molares entre os metais nos catalisadores.....	49
Tabela 18 – Análise textural dos catalisadores calcinados a 400 °C	49
Tabela 19 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A1	58
Tabela 20 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A2	58
Tabela 21 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A3	59

Tabela 22 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A4	60
Tabela 23 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A5	61
Tabela 24 – Dados de Difração de Raios X do catalisador HiFUEL R120.	63
Tabela 25 – Temperaturas dos picos de redução dos catalisadores.....	66
Tabela 26 – Quantidades de óxidos redutíveis presentes nos catalisadores	66
Tabela 27 – Resultados da acidez dos catalisadores por meio do DTP-NH ₃	69
Tabela 28 – Conversões obtidas ao final da reação para cada catalisador e características dos catalisadores.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio.....	5
Figura 2 – Uso das células a combustível por aplicação, entre 2009 e 2013.....	7
Figura 3 – Ilustração simplificada da operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC	8
Figura 4 – Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel	23
Figura 5 – Esquema do rota-evaporador	28
Figura 6 – Linha de vácuo utilizada na secagem dos catalisadores.....	29
Figura 7 – Esquema da Redução à Temperatura Programada (RTP)	34
Figura 8 – Módulo experimental utilizado na avaliação catalítica.....	38
Figura 9 – Representação esquemática do módulo experimental utilizado na avaliação catalítica.....	39
Figura 10 – Representação da carga no reator	41
Figura 11 – TG/DTG do catalisador A1 não calcinado	45
Figura 12 – TG/DTG do catalisador A2 não calcinado	46
Figura 13 – DSC (fluxo de calor) dos catalisadores A1 e A2 não calcinados.....	47
Figura 14 – Área específica dos catalisadores sol-gel em função da temperatura de calcinação.....	51
Figura 15 – Esquema dos seis tipos de isotermas de adsorção	53
Figura 16 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A1.....	54
Figura 17 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A2.....	54
Figura 18 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A3.....	55
Figura 19 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A4.....	55
Figura 20 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A5.....	56
Figura 21 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador HiFUEL R120.....	56
Figura 22 – Difratoograma de Raios X do catalisador A1	57

Figura 23 – Difratoograma de Raios X do catalisador A2.....	58
Figura 24 – Difratoograma de Raios X do catalisador A3.....	59
Figura 25 – Difratoograma de Raios X do catalisador A4.....	60
Figura 26 – Difratoograma de Raios X do catalisador A5.....	61
Figura 27 – Difratoograma de Raios X do catalisador HiFUEL R120.....	63
Figura 28 – Perfis de redução para os catalisadores sol-gel calcinados e para o catalisador comercial	64
Figura 29 – Perfis de dessorção de NH ₃ dos catalisadores em função do tempo....	67
Figura 30 – Perfis de dessorção de NH ₃ dos catalisadores em função da temperatura.....	68
Figura 31 – Micrografias do catalisador A1 calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes e (b) 2000 vezes	70
Figura 32 – Micrografias do catalisador A2 calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes; (b) 2000 vezes e (c) 5000 vezes	71
Figura 33 – Micrografias do catalisador A3 não calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes; (b) 2000 vezes e (c) 5000 vezes	72
Figura 34 – Micrografias do catalisador A3 calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes; (b) 2000 vezes e (c) 5000 vezes	73
Figura 35 – Micrografia do catalisador A4 não calcinado, com aumento de 1000 vezes.....	74
Figura 36 – Micrografias do catalisador A5 não calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes e (b) 2000 vezes.....	75
Figura 37 – Micrografias do catalisador A5 calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes	75
Figura 38 – Micrografias do catalisador HiFUEL R120. Aumento de (a) 1000 vezes e (b) 2000 vezes	76
Figura 39 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A1, em função do tempo de reação	79

Figura 40 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A1, em função do tempo de reação	79
Figura 41 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A2, em função do tempo de reação	80
Figura 42 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A2, em função do tempo de reação	80
Figura 43 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A3, em função do tempo de reação	81
Figura 44 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A3, em função do tempo de reação	81
Figura 45 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A4, em função do tempo de reação	82
Figura 46 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A4, em função do tempo de reação	82
Figura 47 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A5, em função do tempo de reação	83
Figura 48 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A5, em função do tempo de reação	83
Figura 49 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador HiFUEL R120, em função do tempo de reação	84
Figura 50 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador HiFUEL R120, em função do tempo de reação	84
Figura 51 – Conversão de metanol em função do tempo de reação para todos os catalisadores.....	85
Figura 52 – Frequência de Turnover (TOF) para os catalisadores, em função do tempo de reação	88

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SOL-GEL DESTINADOS À REFORMA A VAPOR DE METANOL

AUTORA: ARIELLE CRISTINA FORNARI

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

CO-ORIENTADORA: PROF. DR^a. GIANE GONÇALVES LENZI

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Avenida Colombo, 5790, Bloco E46 SI 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 24 de fevereiro de 2015.

RESUMO

Esta dissertação tem por objetivo avaliar a atividade e desempenho de catalisadores CuO-ZnO-Al₂O₃ preparados pelo método sol-gel aplicados na reação de reforma a vapor de metanol para a produção de hidrogênio.

Para tal, foram sintetizados cinco catalisadores com diferentes teores de Cu e Zn, levando-se em conta a composição do catalisador comercial HiFUEL R120 fornecido pela Alfa Aesar[®]. Estes foram denominados da seguinte forma: A1 (9% Cu), A2 (17% Cu), A3 (23% Cu), A4 (41% Cu) e A5 (48% Cu).

Os catalisadores foram previamente caracterizados por Termogravimetria (TG), área específica (BET) e volume total de poros, Difração de Raios X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP), Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH₃) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os resultados das caracterizações (texturais e estruturais) mostraram grandes diferenças entre os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel e o comercial. Além disso, foram verificadas mudanças nas propriedades dos catalisadores sol-gel com a variação da sua composição, principalmente com relação à dispersão metálica, que diminuiu com o aumento da quantidade de Cu e Zn.

Com relação à avaliação catalítica, todos os catalisadores sintetizados foram testados para a reação de reforma a vapor de metanol a 300 °C. Nas condições experimentais utilizadas, não se observou a formação de CO, indicando que esta reação é muito interessante para a produção de hidrogênio.

Nos testes catalíticos, o catalisador que apresentou a maior conversão foi o HiFUEL R120, seguido do A4 sol-gel. Todos os catalisadores sofreram desativação

no decorrer da reação, possivelmente devido à sinterização e coalescência dos cristais de Cu. Os catalisadores A2 e A3 apresentaram praticamente o mesmo comportamento catalítico.

Comparando-se os catalisadores sol-gel, verificou-se que a atividade catalítica aumentou com a porcentagem da fase ativa (Cu), mesmo com a diminuição da área específica e da dispersão metálica. Entretanto, esse comportamento ocorreu somente até o catalisador A4. Para o catalisador A5, mesmo a quantidade de cobre sendo maior, a conversão foi a menor encontrada, ou seja, o efeito da drástica diminuição da dispersão metálica foi maior que o efeito da porcentagem de Cu, e a dispersão passou a controlar a atividade.

O catalisador comercial (HiFUEL R120) apresentou a maior atividade devido à sua combinação de alta porcentagem de fase ativa e alta área específica. Uma justificativa para o fato de nenhum catalisador sol-gel ter sido mais ativo que o comercial é que o método sol-gel produz materiais extremamente homogêneos, ou seja, a fase ativa não fica distribuída somente na superfície disponível para a reação, mas também dentro da matriz do suporte (alumina), onde é inacessível para os reagentes. Em contrapartida, a síntese sol-gel tende a produzir materiais altamente porosos e com áreas específicas maiores do que os produzidos por outros métodos mais clássicos.

Os catalisadores que apresentaram a maior frequência de Turnover (TOF) foram o A1 e o A2. Em questão de atividade catalítica por sítio ativo de catalisador, o TOF decresceu com o aumento da quantidade de Cu. Isto ocorre pois, para menores quantidades de cobre, este se encontra mais disperso na superfície do catalisador, ficando os sítios ativos mais disponíveis para a reação. Assim, o catalisador A1 apresentou a maior conversão por quantidade de fase ativa, devido à sua melhor dispersão e maior área específica.

Em conclusão, verificou-se que o catalisador A1 apresentou a maior dispersão metálica e a melhor frequência de reação (TOF) e que o HiFUEL R120 produziu a maior conversão, seguido do A4 sol-gel, que se mostrou o catalisador sol-gel mais ativo, e também o mais semelhante ao comercial.

Palavras-chave: Hidrogênio. Células a combustível. Reforma a vapor de metanol. Catalisadores CuO-ZnO-Al₂O₃. Método sol-gel.

SYNTHESIS AND EVALUATION OF SOL-GEL CATALYSTS FOR THE METHANOL STEAM REFORMING

AUTHOR: ARIELLE CRISTINA FORNARI

SUPERVISOR: PROF. DR. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

CO-SUPERVISOR: PROF. DR^a. GIANE GONÇALVES LENZI

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 SI 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on February 2015.

ABSTRACT

This work aims to evaluate the activity and performance of catalysts CuO-ZnO-Al₂O₃ prepared by the sol-gel method applied in methanol steam reforming reaction for hydrogen production.

To this end, five catalysts with different concentrations of Cu and Zn were synthesized, taking into account the composition of the commercial catalyst HiFUEL R120 supplied by Alfa Aesar[®]. They were denominated as follows: A1 (9% Cu), A2 (17% Cu), A3 (23% Cu), A4 (41% Cu) and A5 (48% Cu).

The catalysts were previously characterized by Thermogravimetric Analysis (TG), specific surface area (BET) and total pore volume, X-ray Diffraction (XRD), Temperature Programmed Reduction (TPR), Temperature Programmed Desorption of Ammonia (TPD-NH₃) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The results of the characterizations (structural and textural) showed significant differences between the catalysts synthesized by the sol-gel method and the commercial. In addition, the properties of the sol-gel catalysts changed with the variation of their composition, especially with respect to the metal dispersion, which decreased with increasing the amount of Cu and Zn.

With respect to the catalytic evaluation, all catalysts were tested for the methanol steam reforming reaction at 300 °C. Under the experimental conditions used, there was no formation of CO, indicating that this reaction is interesting for the hydrogen production.

In the catalytic tests, the HiFUEL R120 showed the highest conversion, followed by the catalyst A4 sol-gel. All catalysts showed deactivation during the reaction, due to sintering and coalescence of the Cu crystallites. The A2 and A3 catalysts presented the same catalytic behavior.

Comparing the sol-gel catalysts, it was found that the catalytic activity increased with the active phase (Cu) content, even with the reduction of surface area and metal dispersion. However, this behavior occurred only up to catalyst A4. For the catalyst A5, which had the highest amount of copper, the conversion was the lowest found, that is, the effect of drastic reduction of the metal dispersion was greater than the effect of the Cu percentage, and the dispersion became the activity controller.

The commercial catalyst showed the highest conversion due to its combination of high active phase content and high specific area. One explanation for the fact that no sol-gel catalyst was more active than the commercial is that the sol-gel method produces extremely homogeneous materials, namely, the active phase is not distributed only on the surface available for reaction, but also in support matrix (alumina), where is inaccessible to the reactants. In contrast, the sol-gel synthesis tends to produce highly porous materials with specific areas larger than those produced by more traditional methods.

The catalysts A1 and A2 showed the highest Turnover Frequency (TOF). In a matter of catalytic activity by active site, the TOF decreased with increasing the amount of Cu. This is because, for smaller quantities of copper, it is more dispersed on the catalyst surface, and the active sites become more available for reaction. Thus, the catalyst A1 showed the highest conversion by active phase amount, due to its better dispersion and higher specific area.

In conclusion, it was found that the catalyst A1 had the highest metal dispersion and the better reaction frequency (TOF), and that the HiFUEL R120 produced the highest conversion, followed by the A4 sol-gel, which proved to be the most active sol-gel catalyst.

Keywords: Hydrogen. Fuel cells. Methanol steam reforming. CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts. Sol-gel method.

1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, métodos alternativos e autossustentáveis de geração de energia, como as energias hidrelétrica, eólica, solar e combustíveis alternativos, têm sido vastamente estudados para reduzir a demanda pelos combustíveis fósseis. O hidrogênio entra nesta equação como um dos combustíveis alternativos mais promissores, sendo considerado por muitos o combustível do futuro.

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo. Entretanto, existe pouco hidrogênio livre na Terra, porque suas moléculas são muito leves e tendem a escapar da gravidade do planeta. Com isso, são necessários átomos mais pesados para “segurá-lo” no planeta, formando com ele compostos de diversas naturezas. A maior parte do H₂ da Terra está na forma de água, mas ele também é encontrado juntamente com compostos orgânicos na forma de combustíveis: petróleo, carvão, etanol (ATKINS e JONES, 2012).

A combustão do hidrogênio gera como único produto a água, portanto ele não polui o meio ambiente. Entretanto, um dos grandes desafios com relação à sua utilização é a sua própria produção, pois é necessário que seu potencial como combustível seja maior do que a energia gasta para produzi-lo.

É neste contexto que entra a catálise heterogênea. O hidrogênio pode ser obtido, além da eletrólise da água, pelas chamadas reações de reforma, a partir de compostos (geralmente orgânicos) que o tenham em sua composição. Os catalisadores heterogêneos aumentam a velocidade e a seletividade destas reações, tornando o processo muito mais vantajoso.

Uma aplicação interessante deste combustível é nas chamadas células a combustível, que podem ser acopladas a equipamentos, carros e residências para a geração de energia. Contudo, a maior desvantagem da utilização do H₂ é seu difícil armazenamento, o que torna sua produção *in situ* muito mais viável.

Um composto que tem recebido bastante destaque para a produção de hidrogênio é o metanol, através da reação de reforma a vapor. Sua reforma é interessante pois produz grandes quantidades de hidrogênio com baixo teor de monóxido de carbono, que é um veneno para as células a combustível.

A produção *in situ* do hidrogênio deve contar com catalisadores de alto desempenho para tornar o processo atrativo. Em estudos recentes, verifica-se que o modo de preparo de um catalisador influencia fortemente nas suas propriedades

catalíticas. Uma rota de síntese que vem sendo destacada por diversos autores (COLPINI et al., 2013; SANTOS, 1999; XIA et al., 2012) é o método sol-gel (ou da mistura química), que conduz a catalisadores de elevada área específica e dispersão da fase ativa, conferindo-lhes uma alta atividade.

Desta forma, como o catalisador comercial à base de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ utilizado para a reforma a vapor de metanol possui alto teor de Cu e Zn, e o método sol-gel se mostra um método de síntese promissor, este trabalho possui por objetivo principal avaliar o comportamento de catalisadores sol-gel com vários teores metálicos de Cu e Zn perante esta reação. Neste contexto, apresentam-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar catalisadores $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, com diferentes cargas metálicas de cobre e zinco, pelo método sol-gel;
- Caracterizar texturalmente e estruturalmente todos os catalisadores produzidos, a fim de relacionar seu comportamento catalítico com as suas propriedades;
- Avaliar o comportamento destes catalisadores em um microrreator de leito fixo, com relação à atividade e ao desempenho catalítico e comparar com o desempenho do catalisador industrial;
- Analisar os resultados à luz da viabilidade de utilização dos catalisadores com um teor metálico diferente do industrial.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo e o décimo mais abundante em massa na Terra, onde ele é encontrado em minerais, nos oceanos e em todos os organismos vivos (SHRIVER et al., 2008). Entretanto, o hidrogênio elementar (em sua forma pura) é relativamente raro na Terra, devido à sua extrema volatilidade e baixa densidade.

A forma estável do hidrogênio elementar nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão) é o gás H_2 (na sua forma molecular diatômica). Como possui poucos elétrons, as forças entre as moléculas de H_2 são fracas, e a 1 atm o gás somente condensa em um líquido quando resfriado a 20 K (SHRIVER et al., 2008).

O hidrogênio é produzido em grandes quantidades para satisfazer necessidades industriais, a partir de reações de compostos orgânicos (hidrocarbonetos, álcoois, ésteres) ou a partir da eletrólise da água. Sua produção é frequentemente integrada em processos químicos que o requerem como matéria-prima.

O principal uso do H_2 é na combinação direta com N_2 para produzir amônia (NH_3), a fonte primária dos compostos contendo nitrogênio (plásticos e fertilizantes), pela síntese de Haber-Bosch (processo desenvolvido por Fritz Haber e Carl Bosch em 1908 e patenteado em 1910) (LIU, 2014).

Um outro produto químico importante, o metanol, é produzido pela combinação catalítica do H_2 com CO. O H_2 também é utilizado como um agente hidrogenizante, particularmente no aumento do nível de saturação de gorduras insaturadas e óleos (encontrado em itens como margarinas).

Devido à sua grande entalpia específica (aproximadamente três vezes a dos hidrocarbonetos típicos), o hidrogênio é um excelente combustível para os grandes foguetes. O uso do hidrogênio como combustível vem sendo analisado seriamente desde o início dos anos 70, quando o preço do petróleo subiu violentamente (SHRIVER et al., 2008). Foi assim que surgiram as chamadas células a combustível, nas quais o H_2 seria o combustível primário para a geração de energia.

2.2 – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Atualmente, a humanidade tem convivido com a perspectiva de um futuro com reservas escassas de combustíveis fósseis, enquanto que a demanda por energia só tende a crescer. Aliado a isso, é imprescindível que a emissão de gases do efeito estufa associada à produção de energia seja substancialmente reduzida para diminuir os efeitos da mudança climática e da poluição ambiental.

Neste cenário, a busca por combustíveis alternativos nunca foi tão destacada ou estudada como agora. As células a combustível (CaC) foram recentemente identificadas como uma alternativa interessante a motores de combustão interna que operam com derivados de petróleo. Isto é devido à sua capacidade de produzir energia elétrica com pouca ou nenhuma emissão de poluentes nocivos como CO ou CO₂, dependendo da técnica de produção de hidrogênio (HAWKES et al., 2009).

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que utilizam a combinação de hidrogênio e oxigênio para gerar energia, calor e água. Consistem em uma opção atrativa para aplicações residenciais devido a sua alta eficiência elétrica, baixas emissões, operação silenciosa e flexibilidade no combustível utilizado (ELMER et al., 2015). Além disso, elas produzem calor enquanto geram eletricidade, sendo, portanto, interessantes para aplicações de combinação entre calor e potência (FONG e LEE, 2014).

Devido à variedade de tipos de CaC e sua modularidade, elas possuem a habilidade de suprir desde habitações residenciais até hospitais inteiros. Elas possuem uma tecnologia superior aos geradores por combustão, e, como resultado, sua maior aplicação se dá na geração de energia para imóveis (casas, apartamentos, prédios) (KAZEMPOOR et al., 2011).

A **Figura 1** mostra o esquema simplificado de uma célula a combustível. Seu funcionamento se dá da seguinte forma: o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação 1:



No eletrodo oposto, também de difusão gasosa, ocorre a reação 2:



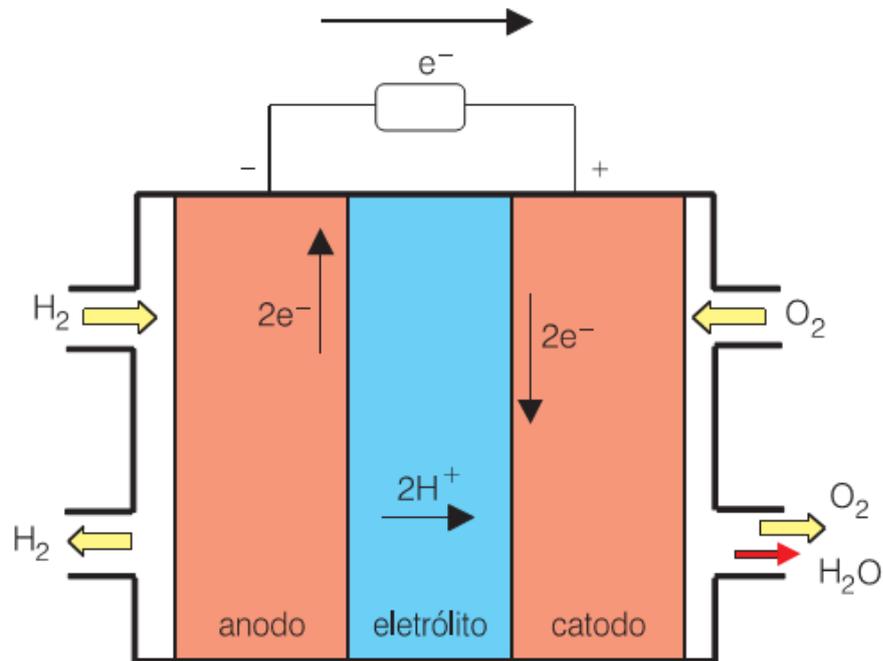


Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio. FONTE: VILLULLAS et al., 2002.

A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:



Eletrodos de difusão gasosa são condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes e são separados um do outro por um eletrólito (condutor iônico), de modo que os gases não se misturem. O eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions, saturado com um líquido, ou um sólido (óxido de zircônio) (WENDT et al., 2000).

Geralmente, classificam-se os vários tipos de CaC pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. Na **Tabela 1** estão representados os diferentes tipos de células a combustível, bem como suas principais características.

De acordo com o seu uso, as CaC podem ser classificadas em três grandes áreas, definidas na **Tabela 2**. A **Figura 2** mostra o mercado das células a combustível, por área de aplicação, no período de 2009 a 2013. As remessas por aplicação (portátil, estacionária ou para transporte) consistem na quantidade de unidades comercializadas, e os Megawatts por aplicação na quantidade de energia gerada por estas células a combustível.

Tabela 1 – Tipos de células a combustível.¹

Tipo	Eletrólito (espécie transportadora)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	Alta eficiência (83% teórica)	Sensível a CO ₂ ; Gases ultra puros, sem reforma do combustível	Espaçonaves; Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 – 90	Operação flexível	Custo da membrana; Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores; Espaçonaves; Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 – 200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo; Sensibilidade a CO; Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW); cogeração de eletricidade e calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 – 700	Tolerância a CO/CO ₂ ; Eletrodos à base de Ni	Problemas de materiais; Necessidade da reciclagem de CO ₂ ; Interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW; cogeração de eletricidade e calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	Alta eficiência (cinética favorável); a reforma do combustível pode ser feita na célula.	Expansão térmica; necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW; cogeração de eletricidade e calor

¹FONTE: WENDT et al., 2000.

Tabela 2 – Áreas de aplicação das células a combustível.¹

Tipo de aplicação	Portátil	Estacionária	Transporte
Definição	Unidades que são incorporadas ou carregadas, produtos que podem ser movidos, incluindo unidades auxiliares de potência.	Unidades que fornecem eletricidade (e algumas vezes calor) mas não podem ser movidas.	Unidades que fornecem potência propulsiva ou ampliação da potência para um veículo.
Faixa de potência típica	5 W a 20 kW	0,5 kW a 400 kW	1 kW a 100 kW
Tecnologia típica	PEMFC, DMFC	MCFC, PAFC, PEMFC, SOFC	PEMFC, DMFC
Exemplos	- Unidades de potência auxiliares não motrizes (barcos, luzes); - Aplicações militares (geradores montados em chassis, transmissões portáteis); - Produtos portáteis (lâmpadas, carregadores de baterias), eletrônicos pessoais (MP3 <i>players</i> , câmeras, celulares).	- Suprimentos de potência ininterruptos; - Pequenas e grandes combinações de calor e potência.	- Veículos de manuseamento de materiais; - Veículos elétricos de células a combustível; - Caminhões e ônibus.

¹FONTE: FCT, 2013.

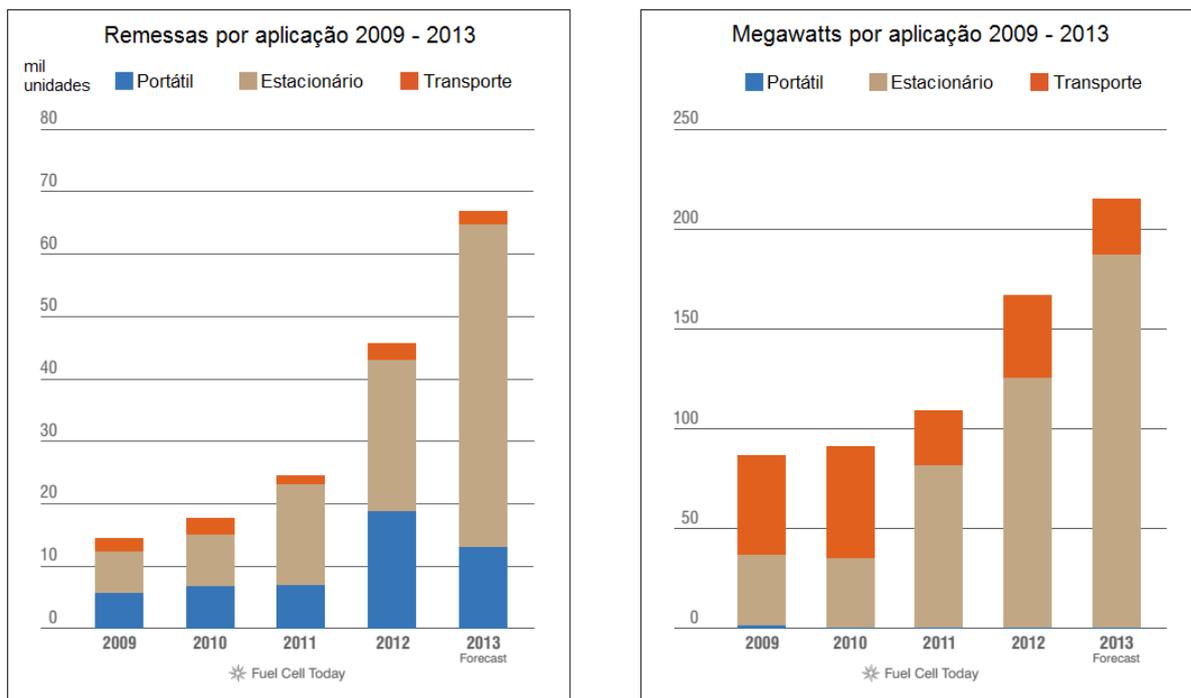


Figura 2 – Uso das células a combustível por aplicação, entre 2009 e 2013. FONTE: Adaptado de: FCT, 2013.

As CaC do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – Célula a Combustível de Membrana de Troca de Prótons) são o tipo mais popular de células a combustível, devido à sua vasta aplicação em todas as áreas, conforme visto na **Tabela 2**, e devido à sua aptidão para uso tanto em pequenas quanto em grandes escalas (FCT, 2013). Para fins de comparação, a **Tabela 3** mostra a quantidade de células a combustível comercializadas, no período de 2009 a 2012, de acordo com seu tipo.

Tabela 3 – Quantidade de células a combustível comercializadas, por tipo.¹

Tipo de CaC	Quantidade (em mil unidades)			
	2009	2010	2011	2012
PEMFC	8.5	10.9	20.4	40.4
DMFC	5.8	6.7	3.6	3.0
PAFC	0.0	0.0	0.0	0.0
SOFC	0.1	0.1	0.6	2.3
MCFC	0.0	0.0	0.0	0.0
AFC	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	14.4	17.7	24.6	45.7

¹FONTE: FCT, 2013.

Conforme pode ser visto na **Figura 2** e na **Tabela 3**, a quantidade de células a combustível comercializadas tem aumentado bastante nos últimos anos, em especial as PEMFCs. Enquanto um motor de combustão interna possui uma eficiência elétrica de 20 a 30%, a das CaC do tipo PEMFC varia de 30 a 40%. Além disso, são silenciosas e possuem a mesma capacidade elétrica do que os motores de combustão interna (ELMER et al., 2015).

A PEMFC, também chamada de *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* (Célula a Combustível de Membrana Polimérica Eletrolítica), utiliza uma membrana polimérica ácida à base de água como eletrólito e eletrodos à base de platina. Devido à sua baixa temperatura de operação e ao uso de eletrodos de metais preciosos, estas células devem operar com hidrogênio puro, pois elas são muito sensíveis a qualquer tipo de contaminação, principalmente CO, enxofre e NH₃ (GENCOGLU e URAL, 2009).

A DMFC citada nas **Tabelas 2** e **3** refere-se à Célula a Combustível Direta de Metanol (*Direct Methanol Fuel Cell*), que consiste numa PEMFC convencional acoplada a um processador que reforma o metanol para a produção de hidrogênio. Esta tecnologia não é adequada para aplicações em larga escala, mas é muito popular em sistemas de energia secundários utilizados por empresas de telecomunicações.

A **Figura 3** mostra uma ilustração simplificada da operação de uma PEMFC.

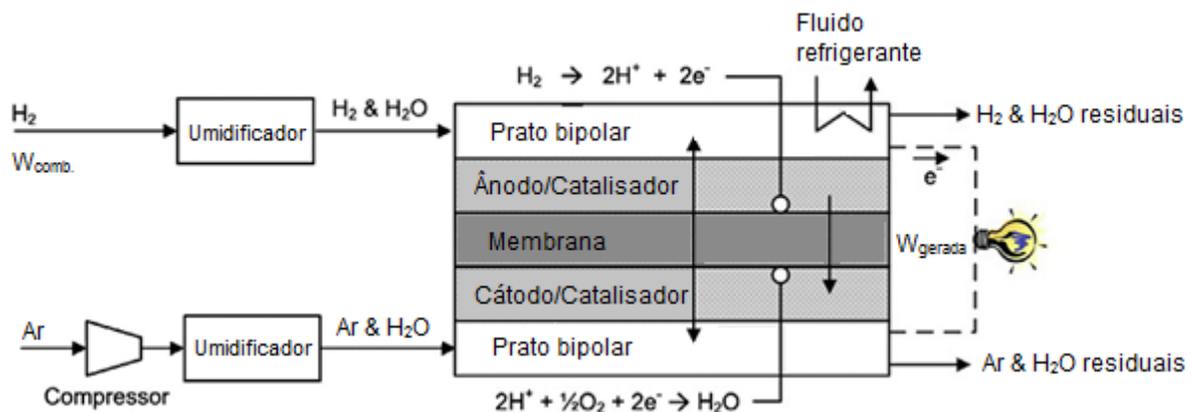


Figura 3 – Ilustração simplificada da operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC. FONTE: Adaptado de: ADAM et al., 2015.

Um dos grandes fatores que dificultou o amplo uso das PEMFCs (que surgiram aproximadamente 30 anos atrás) foi o seu custo (CHEN et al., 2015).

Entretanto, estudos que prolongam sua vida útil e diminuem seu custo de produção e operação vêm conseguindo progressos consideráveis nos últimos anos (AVASARALA e HALDAR, 2013; MARQUIS e COPPENS, 2013; NIKOLIC et al., 2013; WANG et al., 2011).

Em conclusão, é evidente que as CaC possuem muitas vantagens operacionais, principalmente quando operam em ambientes residenciais. Porém, o fato de sua tecnologia ser relativamente nova tem limitado sua aplicação num mercado mais amplo e, por isso, sempre serão necessários estudos para se desenvolver e baratear os custos de produção e operação das células a combustível.

2.3 – AS REAÇÕES DE REFORMA

Um dos grandes problemas enfrentados na utilização das CaC é com relação ao suprimento de hidrogênio. O armazenamento deste combustível como líquido ou gás pressurizado em um veículo motor é inviável, devido à sua baixa massa molar e alta reatividade. Com isso, é preferível possuir uma fonte de hidrogênio na forma líquida, que o produza quando este é requerido (JONES et al., 2008).

As atuais tecnologias para a produção de H₂ consistem em reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial e eletrólise da água. Dentre estas, a reforma a vapor é a mais utilizada. Ela é baseada na conversão de hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados em uma mistura de H₂, CO₂ e CO, chamada de gás de síntese (BYRD et al., 2007).

Existem diversos trabalhos que estudam as reações de reforma para a produção de hidrogênio, sendo que estas reações utilizam, em sua maioria, catalisadores heterogêneos. Neste caso, as fontes de hidrogênio mais utilizadas são os álcoois (metanol, etanol), hidrocarbonetos (metano) e outros compostos orgânicos (dimetil-éter, glicerina, gasolina). Os três compostos que possuem maior destaque na literatura são o metano, o etanol e o metanol. A **Tabela 4** cita algumas referências das reações de reforma, sendo as três principais reformas discutidas a seguir.

Tabela 4 – Exemplos de literatura envolvendo as reações de reforma.

Composto reformado	Referências
Metano	BAUDOUIIN et al. (2013); BHAVANI et al. (2013); CHANBURANASIRI et al. (2011); DUARTE et al. (2012); FOO et al. (2010); GONÇALVES (2004); O'CONNOR e ROSS (1998); TANG et al. (2000).
Etanol	ALONSO et al. (2009); BISWAS e KUNZRU (2007); BYRD et al. (2007); GUNDUZ e DOGU (2012); LIGURAS et al. (2003); LLORCA et al. (2008).
Metanol	AVGOUROPOULOS et al. (2014); BREEN e ROSS (1999); FRANK et al. (2007); JIANG et al. (1993); JONES et al. (2008); KAWAMURA et al. (2008); MRAD et al. (2011); PEPPLEY et al. (1999).
Dimetil-éter	EREÑA et al. (2013); FAUNGNAWAKIJ et al. (2008); GAYUBO et al. (2014); LEDESMA e LLORCA (2011); PARK et al. (2008); SOBYANIN et al. (2000).
Biodiesel	KECHAGIOPOULOS et al. (2006); MARTIN et al. (2015); NAHAR et al. (2015); SHIRATORI et al. (2013).
Glicerina	DOUETTE et al. (2007); LUO et al. (2010); ÖZGÜR e UYSAL (2011).
Nafta	JAHEL et al. (2010); RAHIMPOUR (2009).
Gasolina	AL-MUSA et al. (2014); JUNG et al. (2013); WANG et al., (2006).

2.3.1 – Reforma a Vapor do Etanol

Os métodos mais convencionais de produção de hidrogênio são baseados na reforma de gasolina ou gás natural. Dentre as diferentes matérias-primas disponíveis, os álcoois são candidatos promissores porque são facilmente decompostos em presença de água e geram uma mistura rica em hidrogênio a temperaturas relativamente baixas (BISWAS e KUNZRU, 2007).

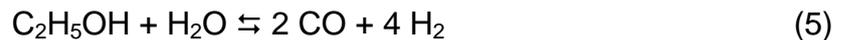
A reforma a vapor do etanol (RVE) é muito atrativa pois este existe em abundância na biomassa, é um combustível renovável, de fácil armazenamento e é pouco tóxico (LLORCA et al., 2008). O etanol já é produzido a partir da cana-de-açúcar e do milho para uso como combustível ou aditivo nos automóveis. Mas se ele

fosse utilizado para produzir hidrogênio para uma célula a combustível, o processo como um todo seria mais eficiente energeticamente (BYRD et al., 2007).

A princípio, poderiam ser produzidos 6 mols de H₂ por mol de etanol pela reação 4:



Entretanto, não é fácil atingir tal seletividade em H₂, devido à ocorrência de reações secundárias, formação de coque e limitações termodinâmicas. Duas reações importantes que ocorrem neste sistema são a reação de reforma que produz gás de síntese (mistura de H₂ e CO), e a reação de deslocamento água-gás (*water-gas shift reaction*, WGS) (GUNDUZ e DOGU, 2012), dadas pelas reações 5 e 6, respectivamente.



A presença de CO na corrente de produtos e a formação de CH₄, acetaldeído e etileno pelo craqueamento, desidrogenação e desidratação do etanol, respectivamente, causam um decréscimo no rendimento de hidrogênio (GUNDUZ e DOGU, 2012). Estas reações são dadas, respectivamente, por:



Além disso, pode haver a formação de coque pela reação de Boudouard:



A RVE é extensivamente estudada por vários pesquisadores, que utilizam catalisadores de Ni, Co, Ni/Cu, Rh, Ru, Pt, Pd, suportados em Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZrO₂, CeO₂, SiO₂, entre outros.

ALONSO et al. (2009), por exemplo, estudaram a RVE utilizando catalisadores Cu/Nb₂O₅ com promotores Pd e Ru, sintetizados pelo método da impregnação úmida. Foram sintetizados cinco catalisadores: Nb₂O₅, 5,4%Cu/Nb₂O₅,

1,1%Pd-5,6%Cu/Nb₂O₅, 1,1%Ru-5,6%Cu/Nb₂O₅ e 0,5%Pd-0,4%Ru-5,6%Cu/Nb₂O₅, com a composição na forma mássica. Os testes catalíticos foram realizados a 300 °C e com uma razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH de 10/1. O catalisador Cu/Nb₂O₅ dopado com Pd e Ru foi o que apresentou a maior conversão de etanol e a menor desativação até 8 h de reação. Os autores atribuíram a perda de atividade dos catalisadores com o tempo de reação à formação de coque na sua superfície. Com a ocorrência de reações paralelas à RVE, para todos os catalisadores, foi verificada a produção de vários componentes: H₂, CO₂, CH₄, CO, C₂H₄ (eteno), C₂H₆ (etano), C₂H₄O (acetaldeído) e (C₂H₅)₂O (dietiléter). Por meio dos resultados de seletividade, os autores constataram que a produção de hidrogênio ocorreu primariamente a partir da desidrogenação do etanol e secundariamente, a partir da reforma a vapor e da decomposição do etanol. Por fim, concluíram que o catalisador trimetálico (Pd-Ru-Cu/Nb₂O₅) foi o mais promissor para a produção de H₂ devido à sua seletividade e menor desativação dentre todos os testados.

A performance catalítica com catalisadores suportados à base de metais nobres (Rh, Ru, Pt e Pd) para a RVE foi investigada por LIGURAS et al. (2003) na faixa de temperatura de 600-850 °C. Eles estudaram o efeito da natureza do suporte (Al₂O₃, MgO, TiO₂) e da carga metálica (0-5%) nas reações. Seus resultados indicaram que, para baixos teores metálicos, o Rh foi significativamente mais ativo e seletivo em relação à formação de hidrogênio do que os outros metais, que apresentaram comportamentos parecidos. As performances catalíticas do Rh e do Ru melhoraram com o aumento da quantidade de fase ativa, levando a altas conversões de etanol e altas seletividades de hidrogênio. Para cargas metálicas maiores, a atividade e seletividade dos catalisadores de Ru eram parecidas com as do Rh e, portanto, o Ru foi posteriormente investigado como uma alternativa mais barata ao Rh. Com relação ao suporte, o que se apresentou melhor para a reação foi a Al₂O₃. Nas condições experimentais utilizadas pelos autores, todos os catalisadores avaliados apresentaram formação de H₂, CO e CO₂, em maiores quantidades, e de acetaldeído (CH₃CHO), eteno (C₂H₄) e metano (CH₄), em menores quantidades.

BISWAS e KUNZRU (2007) também investigaram o efeito do suporte e da quantidade de fase ativa na RVE, utilizando catalisadores Ni/CeO₂-ZrO₂, numa faixa de temperatura de 400-650 °C. O catalisador mais ativo e mais seletivo para o hidrogênio foi Ni/Ce_{0,74}Zr_{0,26}O₂ com 30% em massa de metais, numa temperatura de

600 °C. Para a maioria dos catalisadores, os principais produtos formados foram H₂, CO, CH₄ e CO₂. Menores quantidades de subprodutos, tais como CH₃CHO (acetaldeído), C₂H₄ (eteno), C₂H₆ (etano) e CH₃COCH₃ (propanona), também foram observadas para alguns catalisadores; sua concentração exibiu uma forte dependência com a temperatura de reação, sendo que a seletividade para o hidrogênio aumentou com o aumento da temperatura e a formação de subprodutos diminuiu com este.

2.3.2 – Reforma do Metano

Outro tipo de reforma, a reforma do metano envolve reações do CH₄ com vapor d'água (reforma a vapor) ou outro oxidante (reforma a seco) sob altas temperaturas e pressões na presença de catalisadores metálicos que são propensos à sinterização e desativação sob condições operacionais mais rigorosas. A formação de carbono sólido (coque) na superfície do catalisador durante a reação é a causa mais comum de desativação. Essa deposição de carbono é atribuída a duas principais reações: decomposição do CH₄ e desproporcionamento do CO (BHAVANI et al., 2013).

A reforma a vapor do metano (RVM) consiste basicamente na reação endotérmica entre o metano e o vapor de água, produzindo hidrogênio, CO e CO₂, por meio da reforma propriamente dita (RVM, reação 11) e da reação WGS (12), que ocorrem simultaneamente (CHANBURANASIRI et al., 2011):



A temperatura de operação da maioria das unidades de RVM é igual ou superior a 800 °C, o que requer o uso de materiais mais caros tanto na fabricação do catalisador quanto na construção dos equipamentos reacionais.

Todos os metais do grupo VIII possuem atividade para as reações de reforma (a vapor e a seco). Embora o Ru e o Rh possuam melhores performances, prefere-se o Ni para a preparação dos catalisadores por motivos econômicos. Como suportes, MgO e γ -Al₂O₃ são tipicamente utilizados devido a sua estabilidade

perante as condições operacionais, isto é, altas temperaturas ($> 850\text{ }^{\circ}\text{C}$) e presença de vapor (BAUDOUIN et al., 2013).

CHANBURANASIRI et al. (2011), por exemplo, utilizaram um catalisador de Ni/CaO para a reação de RVM, com a remoção *in situ* do CO_2 produzido, técnica que desloca o equilíbrio da reação para a formação de mais produtos e aumenta o rendimento do processo. Neste caso, um material combinado com propriedades de catalisador e de adsorvente (catalisador multifuncional) de Ni/CaO foi utilizado. Os autores também realizaram testes com Ni/ Al_2O_3 e Ni/MG30-K (hidrotalcita promovida com K_2CO_3). Os testes catalíticos (a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3/1$) indicaram que o Ni/CaO, no começo da reação, apresentou maior atividade que os outros dois catalisadores, devido à adsorção do CO_2 . Entretanto, enquanto o Ni/CaO ia se saturando com CO_2 (perdendo sua propriedade adsorvente), sua atividade ia diminuindo e, após aproximadamente 40 min, passou a apresentar a menor conversão de CH_4 . Depois desse tempo, até o final da reação (em 300 min), o Ni/MG30-K foi o catalisador mais ativo e seletivo para o hidrogênio, pois possuía a maior dispersão da fase ativa (Ni) dentre todos.

DUARTE et al. (2012) investigaram o efeito dos promotores Sm_2O_3 e CeO_2 nas propriedades estruturais e no comportamento catalítico de catalisadores Rh/ $x\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $y\text{CeO}_2$ - Al_2O_3 durante a RVM. Os catalisadores com os promotores apresentaram maior atividade e estabilidade comparados ao Rh/ Al_2O_3 . De acordo com os autores, a sinterização da fase ativa foi a principal causa da desativação encontrada.

Além da reforma a vapor, há a reforma a seco do metano (RSM), que possui algumas vantagens sobre a RVM. Ela apresenta custos operacionais e de investimento menores, além de produzir gás de síntese com menor razão H_2/CO , que é mais adequado à reação de Fischer-Tropsch e a outros processos industriais (GONÇALVES, 2004).

Similarmente à RVM, a RSM é uma reação endotérmica e seu catalisador convencional à base de Ni sofre desativação devido à alta formação de coque. Metais nobres tais como Ru, Rh, Pt, Pd e Ir têm se mostrado altamente ativos para a reação, apresentando baixa formação de coque. Entretanto, devido aos seus altos custos e sua limitada disponibilidade, se torna mais prático desenvolver catalisadores à base de Ni (FOO et al., 2010).

A reação principal de RSM é dada pela reação 13:



Dependendo das condições operacionais podem ocorrer reações paralelas à 13. Dentre elas, encontram-se a reação de craqueamento do metano (14), a reação de Boudouard (15) e a reação reversa de deslocamento água-gás (*reverse water-gas shift reaction* – RWGS) (16).



Assim como outras reações de reforma, os efeitos de suporte e de aditivos têm sido vastamente investigados para a RSM. TANG et al. (2000), por exemplo, investigaram a influência do método de preparação de catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ na sua atividade. Os catalisadores foram preparados pela impregnação convencional da γ -Al₂O₃ comercial e da γ -Al₂O₃ preparada pelo método sol-gel e também pela síntese sol-gel completa. Embora os três catalisadores tenham apresentado atividades semelhantes, houve uma grande diferença na sua resistência à formação de coque. O catalisador que apresentou uma deposição de coque maior e mais rápida foi aquele preparado pelo método de impregnação convencional (utilizando o suporte comercial). Portanto, o método sol-gel se mostrou um interessante meio de preparo de catalisadores para esta reação.

Segundo O'CONNOR e ROSS (1998) a adição de oxigênio à reforma do metano com CO₂ permite reduzir a deposição de carbono sobre a superfície catalítica, além de aumentar a conversão de CH₄, embora provoque também uma redução na seletividade do processo.

BAUDOUIN et al. (2013) estudaram a influência do tamanho de partícula na performance catalítica de catalisadores Ni/SiO₂ para a RSM. Os autores verificaram que quanto maior o tamanho de partícula de Ni, menor foi a atividade, embora a seletividade seja independente deste. Também houve desativação nos catalisadores, que os autores atribuíram ao bloqueio físico da superfície de níquel (formação de coque e SiO_x) e à formação de espécies inativas de níquel (NiC_x, NiO_x).

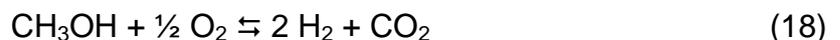
2.3.3 – Reforma do Metanol

A reforma a vapor do metanol (RVMOH) tem sido muito investigada nos últimos anos para a produção de hidrogênio com baixo teor de monóxido de carbono para células a combustível (VADLAMUDI e PALANKI, 2011). O metanol tem sido um ótimo candidato para a produção de hidrogênio pois possui uma alta proporção Hidrogênio/Carbono e pode ser reformado a temperaturas relativamente baixas (JONES et al., 2008). Além disso, ele pode ser produzido tanto a partir de fontes fósseis tais como o gás natural, petróleo e carvão, como pode ser extraído a partir de fontes renováveis como a biomassa, além de ser biodegradável (JACOBS e DAVIS, 2005; YONG et al., 2013).

O hidrogênio pode ser produzido por quatro diferentes tipos de reforma do metanol: decomposição térmica, oxidação parcial, reforma a vapor e reforma oxidativa a vapor (YONG et al., 2013). A decomposição do metanol (JANG et al., 2011; MIHAYLOV et al., 2011; SPASSOVA et al., 2012; TSONCHEVA et al., 2012), que é o processo mais simples para a produção do gás de síntese, possui como reação principal a reação 17, com $\Delta H^0 = +128$ kJ/mol.



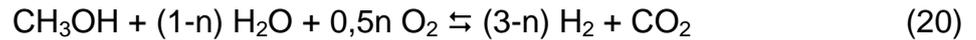
A oxidação parcial (reação 18) (CHEN et al., 2007; KAMARUDIN et al., 2004; KAPRAN et al., 2010; LI e LIN, 2010; LI et al., 2011; VELU et al., 2000b) requer um volume reacional menor e possui início e resposta rápidos, com $\Delta H^0 = -192,2$ kJ/mol.



A reforma a vapor (reação 19) é a que produz a maior quantidade de H_2 por mol de metanol reagido, possuindo $\Delta H^0 = +49,4$ kJ/mol (EDWARDS et al., 1998; TANG et al., 2009; YAAKOB et al., 2010).



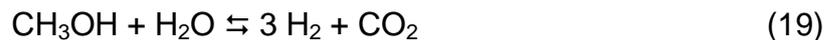
A reforma oxidativa a vapor tem atraído bastante atenção nos últimos anos pois possui vantagens da oxidação parcial e da reforma a vapor (CHEN e SYU, 2011; CHOI et al., 2008; VELU et al., 2000a; YONG et al., 2004; YOON et al., 2008). Ela é dada pela reação 20, e possui $\Delta H^0 = 49 - 242.n$ kJ/mol, com $0 < n < 1$.



Os catalisadores utilizados para qualquer uma destas quatro reações são semelhantes aos utilizados na síntese do metanol, devido à similaridade das reações intermediárias que ocorrem nestes sistemas. Catalisadores à base de cobre têm se mostrado ativos para essas reações, favorecendo a produção de H₂ com alta seletividade em relação ao CO (CHEN e SYU, 2011).

2.3.3.1 – Reforma a Vapor do Metanol (RVMOH)

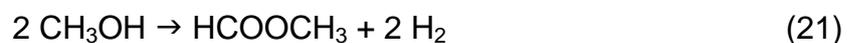
A RVMOH é um ótimo processo para a produção *in situ* do hidrogênio para células a combustível pois resulta na maior razão H₂/CO. A temperaturas acima de 200 °C, esta reação (reação 19) é irreversível. Devido ao fato de ela ser endotérmica, o reator deve ser aquecido (FRANK et al., 2007).



Entretanto, reações secundárias também podem ocorrer na RVMOH: a decomposição do metanol e a reação de deslocamento gás-água (WGS). A decomposição (reação 17) é praticamente irreversível a temperaturas acima de 200 °C. A WGS (reação 12) é favorecida no sentido de formação de CO₂ nas temperaturas reacionais típicas, e possui um calor de reação de $\Delta H^0 = -41,1 \text{ kJ/mol}$.



Um quarto caminho de reação, que produz formato de metila, composta por três reações em série (reações 21, 22 e 23), tem sido sugerida por alguns pesquisadores para a RVMOH. Primeiramente, o metanol é desidrogenado para produzir formato de metila (reação 21). Depois, o formato de metila é hidrolisado, formando ácido fórmico (reação 22). A decomposição do ácido fórmico produz CO₂ e H₂ como principais produtos do sistema (reação 23) (BREEN e ROSS, 1999; JIANG et al., 1993).





Diversos trabalhos têm estudado a reforma a vapor do metanol para a produção de hidrogênio, utilizando vários tipos de catalisadores: monolitos (GONZO, 2008), membrana de Pd-Ag (ISRANI e HAROLD, 2011), Pd-Zn/CeO₂ (ILINICH et al., 2013), Pt/CeO₂ (JACOBS e DAVIS, 2005), Cu/ZnO/Al₂O₃ (JIANG et al., 1993; KAWAMURA et al., 2008).

Catalisadores à base de Cu-ZnO têm ganhado considerável interesse industrial devido à alta atividade para a RVMOH, WGS e síntese de metanol. O Cu reduzido exerce o papel principal de sítio ativo para as reações (MRAD et al., 2011). O catalisador binário é muito mais ativo do que cada componente separado, sendo que o ZnO promove a redutibilidade do Cu.

MATTER et al. (2004) realizaram uma análise de redução à temperatura programada (RTP) e reportaram que os catalisadores que continham ZnO puderam ser reduzidos a temperaturas cerca de 100 °C menores do que aquelas observadas para o CuO puro. Este efeito promotor pode ser atribuído ao papel do ZnO como reservatório para átomos de H, o que aumenta o espalhamento (*spillover*) desses átomos sobre a superfície (BURCH et al., 1990a, 1990b). Além disso, o óxido de zinco melhora a dispersão do metal ativo e reduz a micro-tensão na superfície do catalisador, devido ao íntimo contato entre o Cu e o ZnO.

Entretanto, os catalisadores à base de Cu-ZnO são mais suscetíveis à sinterização térmica do que os catalisadores de outros metais, devido à baixa estabilidade e baixo ponto de fusão do Cu em relação a outros metais, como o Fe e o Ni (SPENCER, 1986). Portanto, este tipo de catalisador é restrito a operações que utilizam temperaturas relativamente mais baixas, que usualmente não ultrapassam os 300 °C.

Devido a isso, a maior parte dos catalisadores de Cu/ZnO contém estabilizadores ou promotores, tais como alumina, óxidos alcalinos e outros óxidos (YONG et al., 2013). A presença de Al, por exemplo, desempenha um importante papel na estabilização do catalisador, que, contudo, não dura muito quando o sistema reacional opera por períodos muito longos.

O catalisador mais comum para a reforma do metanol é o Cu/ZnO/Al₂O₃. A alumina, além de oferecer um efeito estabilizador (que permite ao catalisador ter seu tempo de vida útil prolongado) é utilizada como suporte para fornecer uma alta área

específica para a reação, aumentando a dispersão metálica e a taxa de reação. Vários trabalhos relatam a utilização deste catalisador e estudam o mecanismo e a cinética da reação (JONES et al., 2008; PEPPEY et al., 1999; PURNAMA et al., 2004).

JIANG et al. (1993) sintetizaram catalisadores CuO/ZnO e CuO/ γ -Al₂O₃ por coprecipitação e impregnação e compararam seu rendimento com dois catalisadores comerciais, BASF S3-85 (CuO-ZnO-Al₂O₃) e Harshaw Cu-0203-T (Cu/cromita), para a RVMOH. Os autores encontraram que o catalisador BASF S3-85 produziu as maiores conversões e que os únicos produtos formados na reação foram CO₂ e H₂. Não houve, portanto, a formação de formato de metila ou de dimetil-éter nas temperaturas utilizadas (de 170 a 260 °C).

Para a RVMOH, MRAD et al. (2011) prepararam o suporte (Al₂O₃) pelo método sol-gel, e depois realizaram impregnações com Cu e Zn para obter diferentes tipos de catalisadores: xCu10Al, xZn10Al (x = 1, 3 e 5), 5%Zn5Cu10Al (impregnado primeiramente com Cu e depois com Zn) e 5%Cu5Zn10Al (impregnado primeiramente com Zn e depois com Cu), em que os números representam as razões molares de cada elemento. Os autores utilizaram uma temperatura de reação de 350 °C com uma razão molar H₂O/CH₃OH = 2, uma vazão de reagentes de 0,8 cm³/h e 0,2 cm³ de catalisador. Foi verificado que a seletividade dos produtos foi fortemente influenciada pelo estado de redução do cobre e sua dispersão sobre o suporte. A **Tabela 5** mostra os principais resultados experimentais encontrados pelos autores.

Conforme pode ser visto na **Tabela 5**, o catalisador ZnAl favoreceu a reação RWGS, enquanto que o CuAl favoreceu a RVMOH. Dentre todos os catalisadores testados, o que mostrou a melhor performance foi o 5%Cu5Zn10Al. Essa alta atividade foi atribuída à presença de espécies de ZnAl₂O₄, responsáveis por estabilizar os átomos de Cu⁺, sendo estes as espécies mais ativas para RVMOH. A formação de metano para alguns catalisadores é, segundo os autores, devido à reação entre CO e H₂ (reação 24):



Tabela 5 – Conversão de metanol e distribuição dos produtos para a RVMOH sobre os catalisadores Al_2O_3 , xCu10Al, xZn10Al, 5%Zn5Cu10Al e 5%Cu5Zn10Al.*

Catalisador	Conversão de metanol (%)	Composição dos produtos gasosos (% em mol)				Formação de coque (%)
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	
Al ₂ O ₃	76	92,9	5,1	2,0	0,0	74
1Cu10Al	91	74,9	24,9	0,1	0,1	18
3Cu10Al	92	75,0	24,9	0,1	0,0	1
5Cu10Al	97	75,0	24,9	0,1	0,0	1
5%Zn5Cu10Al	96	74,4	24,8	0,8	0,0	11
1Zn10Al	79	75,4	24,0	0,4	0,2	37
3Zn10Al	78	73,7	25,0	0,3	0,9	46
5Zn10Al	81	72,3	24,4	0,2	3,1	56
5%Cu5Zn10Al	98	75,1	24,9	0,0	0,0	1

*FONTE: MRAD et al., 2011.

A última coluna da **Tabela 5** indica a quantidade de carbono que ficou adsorvida no catalisador, na forma de subprodutos ou de coque. Por meio de algumas caracterizações os autores verificaram a presença de coque, formaldeído e formato de metila adsorvidos na superfície dos catalisadores após as reações. Estes dois últimos foram formados devido à ocorrência de reações secundárias à reforma a vapor do metanol.

Portanto, segundo o estudo de MRAD et al. (2011), fica claro que o catalisador bimetálico (Cu-Zn-Al₂O₃) foi o mais ativo e seletivo para o H₂ e CO₂ na RVMOH. A alumina apresentou baixa conversão e alta formação de coque e CO, indicando que a alta concentração de H₂ no produto é “mascarada” e que a fase ativa para a reação é realmente o Cu. Além disso, para os catalisadores que só continham Zn e Al, os autores observaram, além do CO, a formação de metano, o que diminuiu o rendimento de H₂.

CHOI e STENGER (2002), por sua vez, estudaram a decomposição do metanol em um catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ comercial (EX-2248, Sud-Chemie) na presença e na ausência de água (reação de reforma a vapor). Seus resultados mostraram que subprodutos tais como metano, formato de metila e dimetil-éter são

significativamente detectados na reação de decomposição (na ausência de água). Entretanto, nenhum formato de metila foi produzido quando a alimentação continha 43% em mol de água ou mais. Não houve formação de dimetil-éter quando a mistura reagente possuía mais de 24% em mol de água e o metano não foi detectado com a presença de 8,6% em mol de água na corrente de alimentação.

Para a RVMOH destaca-se o catalisador comercial fornecido pela Alfa Aesar[®] com alta carga metálica de cobre e zinco (HiFUEL R120).

AVGOUROPOULOS et al. (2014), LO e WONG (2011, 2012), MEI et al. (2012) estudaram a aplicação do HiFUEL R120 nas PEMFCs, realizando modelagens para a cinética da reação. AVGOUROPOULOS et al. (2014) conseguiram obter experimentalmente conversões de metanol de 100%, dependendo das condições operacionais (temperatura, vazão). Houve uma pequena produção de CO, que diminuiu com a diminuição da temperatura reacional. MONTESANO et al. (2014) utilizaram este catalisador para sintetizar metanol e dimetil-éter a partir de H₂ e CO.

KHZOUZ et al. (2013) compararam dois catalisadores comerciais, HiFUEL R120 (50% Cu - 25% ZnO - 25% Al₂O₃) e HiFUEL R110 (40%Ni/Al₂O₃), ambos fornecidos pela Alfa Aesar[®], com um catalisador Ni-Cu/Al₂O₃ (5% Ni e 5% Cu) sintetizado em laboratório. Os autores realizaram a reforma a vapor de metanol e também a reforma a vapor de metano com estes catalisadores. O catalisador sintetizado apresentou seletividades para o H₂ de 99% para a RVM e de 89% para a RVMOH. A RVMOH, por outro lado, foi realizada em temperaturas muito menores (275 – 325 °C) do que a RVM (600 – 800 °C). Para ambas as reações, o catalisador que apresentou maior formação de coque foi o HiFUEL R110, seguido do Ni-Cu/Al₂O₃ sintetizado. O catalisador HiFUEL R120 foi o que apresentou menor coqueificação.

Portanto, a RVMOH é uma alternativa interessante para a produção de hidrogênio para as células a combustível, pois, dependendo das condições operacionais e do tipo de catalisador utilizado, a produção de CO é quase nula ou nula, além de haver pouca ou nenhuma formação de coque.

2.4 – SÍNTESE SOL-GEL

Um fator relevante que atua diretamente na atividade de um catalisador é o seu método de preparo, pois influencia fortemente seu estado, forma e dispersão final. Um dos métodos de preparo que está atualmente em evidência, sendo recentemente destacado por vários autores, é o método sol-gel, que permite obter altas áreas superficiais, além de uma melhor dispersão das fases ativas no suporte (GONÇALVES et al., 2006; PEARSON et al., 1983; SANTOS, 1999; TANG et al., 2000).

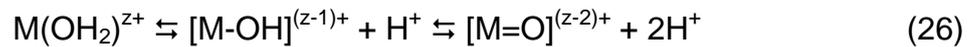
Sol é um coloide ou dispersão em que o meio de dispersão é líquido e a fase dispersa é um sólido. Gel também é uma dispersão, mas na qual o meio dispersante é sólido e a fase dispersa é líquida. O processo sol-gel ou pectização refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel (ALFAYA e KUBOTA, 2002). É uma técnica amplamente utilizada na síntese de materiais inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos. As reações de hidrólise e condensação do precursor permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel) (DISLICH, 1984).

A transição sol-gel, também chamada “gelatinização”, começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol), que resultam da polimerização de um monômero. Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais e regiões de microgel. O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel. A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (RIZZATO, 1999).

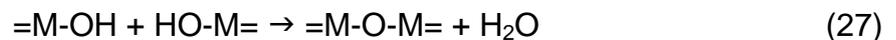
Duas reações importantes ocorrem com os precursores durante a síntese sol-gel: hidrólise e condensação. Quando precursores, tais como cátions metálicos (M^{z+}) ou alcóxidos, são dissolvidos em água pura, eles são solvatados pelas moléculas de água de acordo com a reação 25:



Então, ocorre transferência de carga de orbitais de ligação $3s^1$ da água para orbitais vazios d do metal de transição, causando um aumento da carga parcial sobre o H, tornando a molécula de água mais ácida (BRINKER e SCHERER, 1990). Dependendo desta acidez e da intensidade da transferência de carga, o equilíbrio é estabelecido, o qual é definido como hidrólise (reação 26):



Simultaneamente à hidrólise ocorre a reação de policondensação (reação 27), que leva inicialmente à formação do sol e, eventualmente, à formação do gel:



Após a formação do gel, geralmente realiza-se uma etapa de secagem para a obtenção de diversos tipos de materiais. A secagem por evaporação normal da suspensão coloidal provoca o surgimento de uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede do gel. Isto resulta na formação do xerogel, que é um gel que foi seco sob condições normais de temperatura e pressão. Quando a secagem é feita acima de uma pressão crítica, obtém-se o aerogel, que mantém a forma tridimensional do gel intacta, conforme pode ser visto na **Figura 4** (BRINKER e SCHERER, 1990).

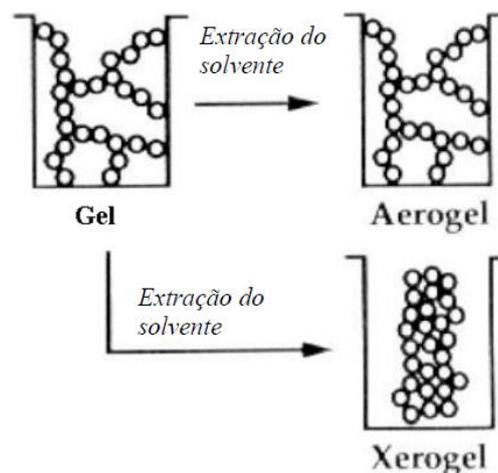


Figura 4 – Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel. FONTE: BRINKER e SCHERER, 1990.

O processo sol-gel tem sido utilizado para preparar catalisadores metálicos suportados e suportes com alta estabilidade térmica e alta resistência à desativação,

pois permite uma melhor flexibilidade no controle de propriedades como tamanho de partícula, área específica e distribuição de tamanho de poros (GONÇALVES, 2006). Muitos autores reportam a rota sol-gel como a melhor forma de dispersar metais catalíticos em géis de fina textura (ESCOBAR et al., 2003). Por outro lado, a síntese sol-gel possui poucas desvantagens perante os outros métodos; entre elas pode-se citar a grande contração do material durante o processo de secagem e um tempo prolongado para a conclusão do processo (BRINKER e SCHERER, 1990).

A **Tabela 6** ilustra alguns trabalhos que utilizaram catalisadores preparados pelo método sol-gel e os principais resultados encontrados.

Tabela 6 – Literatura envolvendo catalisadores sol-gel e suas aplicações.

Autores	Catalisador	Reação	Principais resultados
ALI e NAJMY, 2013	NiO-SiO ₂ sol-gel	Degradação fotocatalítica do azul de metileno	Eficiência fotônica aumentou com o aumento da temperatura de calcinação do catalisador, até 600 °C, quando passou a diminuir com esta.
COLPINI et al., 2013	V ₂ O ₅ /SiO ₂ , V ₂ O ₅ /TiO ₂ e V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ sol-gel	Redução catalítica seletiva do NO com propano	V ₂ O ₅ /TiO ₂ apresentou a maior eficiência na conversão de NO em N ₂ , comportamento este provavelmente associado à alta dispersão do vanádio no suporte, se comparado com os demais sistemas estudados.
GONÇALVES et al., 2013	Ni/SiO ₂ sol-gel e impregnado	Reforma a seco do metano	Resultados indicaram alta área específica para o catalisador sol-gel, que apresentou a maior conversão de metano, melhor atividade catalítica e mesma formação de coque que o catalisador impregnado.
LENZI et al., 2011	TiO ₂ (comercial sol-gel) e Ag/TiO ₂ (sol-gel e impregnado)	Redução fotocatalítica do Hg (II)	A presença de Ag na superfície da TiO ₂ aumentou a eficiência fotocatalítica, ou seja, Hg ²⁺ foi reduzido a Hg ⁰ ; os catalisadores TiO ₂ sol-gel foram mais eficientes do que o comercial; já os catalisadores Ag/TiO ₂ sol-gel apresentaram menor atividade do que os impregnados, provavelmente devido à alta distribuição da Ag dentro do suporte: a Ag não está totalmente depositada na superfície da TiO ₂ , mas sim formando <i>clusters</i> com esta.

Autores	Catalisador	Reação	Principais resultados
LENZI et al., 2010	Ni/Al ₂ O ₃ industrial (75% NiO) e Ni/Al ₂ O ₃ sol-gel (8% Ni)	Reforma a vapor de metano para produção de gás de síntese	O catalisador industrial favoreceu a reação de deslocamento água-gás (WGS), aumentando a produção de CO ₂ . Entre as temperaturas de 500 e 700 °C o rendimento de H ₂ foi maior para o catalisador sol-gel, resultado que os autores atribuíram às diferentes características entre os catalisadores, tais como área específica e temperatura de redução.
MARTÍNEZ et al., 2005	Ni/ZrO ₂ e Pd/ZrO ₂ , sol-gel e impregnados	Oxidação do diclorometano	Catalisadores preparados por impregnação apresentaram melhores resultados do que pelo método sol-gel; os autores atribuíram isso ao fato de a gelatinização produzir catalisadores cujo metal (fase ativa) está distribuído na totalidade mássica do catalisador, ficando uma parte oclusa entre as partículas do suporte. Nos catalisadores impregnados, todo o metal encontra-se na superfície, estando mais disponível para a reação.
WATSON e OZCAN, 2003	Pd/TiO ₂ e Gd-Pd/TiO ₂ , sol-gel	Redução de NO com CH ₄ na presença de SO ₂	Os catalisadores sol-gel são efetivos na redução de NO com CH ₄ na presença de oxigênio e água; os catalisadores contendo Gd possuíram maior resistência à desativação por SO ₂ do que os sem Gd.
MENDES et al., 2001	Sol-gel: Ru-Al ₂ O ₃ , Sn-Al ₂ O ₃ e Ru-Sn-Al ₂ O ₃ Impregnados: Ru/TiO ₂ , Sn/TiO ₂ e Ru-Sn/TiO ₂	Hidrogenação seletiva do ácido oleico a álcoois insaturados	Ru/TiO ₂ foi mais ativo e seletivo para a hidrogenação do ácido oleico a álcoois saturados do que o Ru-Al ₂ O ₃ , mas nenhum produziu álcoois insaturados (a hidrogenação levou primariamente ao ácido esteárico e depois ao álcool estearílico). Os catalisadores bimetálicos Ru-Sn (sol-gel e impregnado) foram adequados para a produção de álcoois insaturados, sendo que o Ru-Sn/TiO ₂ impregnado se mostrou mais ativo e seletivo para os álcoois insaturados do que o Ru-Sn-Al ₂ O ₃ sol-gel.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – SÍNTESE DOS CATALISADORES SOL-GEL

Os catalisadores foram sintetizados seguindo a metodologia proposta por PEARSON et al. (1983) e modificada por SANTOS (1999). SANTOS (1999) preparou catalisadores de Ru/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃, Ru-Sn/Al₂O₃ e Ru-Fe/Al₂O₃ utilizando 3 etapas de hidrólise; a etapa de secagem e retirada dos solventes foi feita em um rota-evaporador, seguida de destilação à vácuo e depois secagem numa linha de alto vácuo. Para este trabalho, realizou-se somente uma etapa de hidrólise e a destilação à vácuo foi substituída por uma secagem em estufa.

Foram preparados cinco catalisadores CuO-ZnO-Al₂O₃ pelo método sol-gel, com diferentes composições de cobre, zinco e alumina, mantendo constante a proporção mássica cobre/zinco do catalisador comercial utilizado para a reforma a vapor do metanol (HiFUEL R120, Alfa Aesar[®], Johnson Matthey, Cu/Zn: 1,66). Embora o controle do pH na síntese sol-gel seja muito importante, este não foi medido pois não houve a adição de nenhum ácido ou base.

Os reagentes utilizados nas sínteses foram:

- Álcool etílico anidro, da Nuclear, pureza > 99,5%;
- Nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂.3H₂O), Sigma-Aldrich, pureza > 99%;
- Nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O), Sigma-Aldrich, pureza > 99%;
- Hexilenoglicol (C₆H₁₄O₂), Sigma-Aldrich, pureza = 99%;
- Isopropóxido de alumínio (C₉H₂₁AlO₃), Sigma-Aldrich, pureza > 98%;
- Água destilada e desionizada.

As massas dos reagentes utilizados na síntese de cada catalisador são listadas na **Tabela 7**. Essas massas foram calculadas com base nas composições mássicas desejadas dos catalisadores (**Tabela 8**). A determinação das composições reais foi feita com a espectroscopia de absorção atômica, que será abordada no item **3.2.2**.

Tabela 7 – Massas dos reagentes utilizadas na síntese de cada catalisador.

Catalisador – nomenclatura	A1	A2	A3	A4	A5
Massa Cu(NO₃)₂·3H₂O (g)	6,00	12,01	18,19	30,60	36,04
Massa Zn(NO₃)₂·6H₂O (g)	4,30	8,65	13,05	21,59	25,87
Massa isopropóxido de alumínio (g)	53,10	43,01	32,88	12,67	2,53
Massa hexilenoglicol (g)	61,69	49,95	38,14	15,27	3,65

Tabela 8 – Composição mássica desejada nos catalisadores finais.

Catalisador	% CuO	% ZnO	% Al₂O₃	% Cu	% Zn	% Al
A1	10	6	84	8,0	4,8	44,5
A2	20	12	68	16,0	9,6	36,0
A3	30	18	52	24,0	14,5	27,5
A4	50	30	20	39,9	24,1	10,6
A5	60	36	4	47,9	28,9	2,1

Na síntese dos catalisadores sol-gel, foi utilizado o seguinte procedimento:

Em um béquer com agitação magnética adicionou-se 10 mL de álcool etílico, ao qual foram adicionados nitrato de cobre trihidratado e nitrato de zinco hexahidratado nas proporções descritas na **Tabela 7**. A seguir adicionou-se álcool etílico suficiente para dissolver completamente os sais. Esta solução foi transferida para um balão de três bocas imerso em um banho de glicerina, ao qual foram acoplados um agitador mecânico, um condensador (através do qual passava água corrente à temperatura ambiente) e um funil de adição. O banho de glicerina estava sobre uma chapa de aquecimento e sua temperatura era controlada por meio de um termômetro digital.

A solução transferida ao balão de três bocas foi agitada por 15 min à temperatura ambiente. Ao ligar-se o aquecimento adicionou-se hexilenoglicol lentamente com o funil de adição. O hexilenoglicol serviu como solvente para o precursor da alumina, e foi adicionado na proporção mássica hexilenoglicol / isopropóxido de alumínio = 1,16. Quando o banho de glicerina atingiu 95 °C, deixou-se a mistura agitando por 30 min. A seguir, adicionou-se, com o auxílio de um funil, o isopropóxido de alumínio. Enxaguou-se o funil com 30 mL de etanol para lavar os

resquícios do isopropóxido para dentro do balão, a fim de diminuir a perda de massa nessa etapa. Deixou-se a mistura sob agitação a 95 °C por mais 4 h.

Posteriormente foi feita a etapa da hidrólise, adicionando-se lentamente uma solução 1:1 (v/v) de etanol e água (com o funil de adição), observando-se uma proporção molar água / isopropóxido de alumínio de 4,5. A mistura ficou sob agitação a 95 °C por mais 3 h, quando se desligou o aquecimento.

Depois de resfriado, o balão de três bocas foi deixado em repouso, para envelhecimento, fechado e em temperatura ambiente, por 85 h. Nesta etapa ocorre a organização e ordenamento das partículas e cristalitos da fase ativa no catalisador, devido ao contato com a solução-mãe. Após este período fez-se uma rota-evaporação a vácuo (no equipamento mostrado na **Figura 5**) por 90 min a 70 °C, para remover o álcool e um pouco da água residual. O catalisador (gel) foi seco numa estufa com circulação de ar, a 70 °C por 48 h, deixado no dessecador por 48 h e seco numa linha de vácuo (**Figura 6**) por 16 h (6 h a 70 °C, 6 h a 100 °C e 4 h a 150 °C). A secagem a vácuo foi realizada para a remoção do hexilenoglicol (que possui alto ponto de ebulição – 197,5 °C a 1 atm) e do produto da decomposição dos nitratos.



Figura 5 – Esquema do rota-evaporador.



Figura 6 – Linha de vácuo utilizada na secagem dos catalisadores.

Por fim, o pó obtido foi calcinado a 400 °C (temperatura determinada por meio dos resultados de TG-DSC) por 5 h (com uma rampa de aquecimento de 1,6 °C/min) para a obtenção do precursor final, e empastilhado com uma pressão de 147 kgf/cm². A calcinação tem por objetivo formar os óxidos metálicos em sua forma final e promover sua dispersão no catalisador. As pastilhas de catalisador foram então trituradas em um almofariz e peneiradas em peneiras Granutest Tyler 20 (0,85 mm) e Tyler 28 (0,6 mm), a fim de obter partículas na mesma faixa de granulometria para os testes posteriores.

3.2 – CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

A caracterização é de grande importância para explicar, prever e justificar algumas das principais propriedades dos catalisadores, tais como atividade, seletividade e estabilidade durante a reação química. Neste trabalho os catalisadores foram caracterizados por Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), Espectroscopia de Absorção Atômica, Análise Textural (área BET, volume total e diâmetro médio de poros), Difração de Raios X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP),

Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP – NH₃) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As caracterizações foram realizadas com partículas de diâmetro $0,6 \text{ mm} < d < 0,85 \text{ mm}$ e na forma de pós ($d < 0,6 \text{ mm}$). A **Tabela 9** mostra as características das amostras utilizadas nas caracterizações. As características das amostras utilizadas na análise textural são descritas no item **3.2.3**.

Tabela 9 – Características das amostras utilizadas nas caracterizações.

Caracterização	Calcinação		Empastilhamento		Granulometria (diâmetro)	
	Sim	Não	Sim	Não	< 0,6 mm	0,6 – 0,85 mm
TG-DSC		X		X	X	
Absorção atômica	X		X		X	
Análise textural	X		X	X	X	X
DRX	X		X		X	
RTP	X		X			X
DTP-NH ₃	X		X			X
MEV	X	X		X	X	

3.2.1 – Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

A Análise Termogravimétrica ou Termogravimetria (TG) se baseia na perda de massa da amostra quando submetida a um aumento gradual e constante de temperatura, em condição de atmosfera controlada. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma medida de fluxo de calor, que permite identificar mudanças de fase (mudanças estruturais, reações e transições sólido-sólido, cristalização, fusão, polimerização e reações catalíticas) que ocorrem na amostra com a variação de temperatura (HAINES, 2002).

Uma das aplicações desta técnica é determinar, por meio da obtenção dos perfis de TG, as melhores condições do processo de calcinação, que consiste na decomposição térmica dos sais metálicos presentes nos catalisadores preparados, acompanhada da retirada de resíduos orgânicos e compostos não redutíveis (GONÇALVES, 2004).

O equipamento utilizado no TG-DSC foi o analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®], da Universidade Federal do Paraná. A vazão do gás de tratamento (N₂) foi mantida em 20 mL/min. A taxa de aquecimento da amostra foi de 10 °C/min, e a temperatura variou desde a temperatura ambiente até 920 °C. Estas análises foram realizadas nas amostras A1 (m = 11,972 mg) e A2 (m = 9,987 mg) não calcinadas com o intuito de verificar a melhor temperatura de calcinação.

3.2.2 – Espectroscopia de Absorção Atômica

Todas as substâncias podem absorver energia radiante. A absorção das radiações ultravioletas, visíveis e infravermelhas depende da estrutura da molécula, característica para cada substância química.

Átomos no “estado fundamental” são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos (SKOOG et al., 2006).

Na espectroscopia de absorção atômica, uma fonte externa de radiação incide sobre o vapor de analito, e uma vez que a fonte de radiação externa for de frequência apropriada, poderá ser absorvida pelos elétrons dos átomos do analito e promovê-los a estados excitados. Desta forma, para a realização da detecção, a amostra deve ser volatilizada e decomposta de forma a produzir uma fase gasosa de átomos e íons (SKOOG et al., 2006).

As composições metálicas dos catalisadores foram obtidas por meio de espectroscopia de absorção atômica no equipamento *SpectrAA 50B* da VARIAN (DEQ / UEM), após a abertura (dissolução) das amostras. Os reagentes utilizados para a abertura das amostras foram:

- Ácido nítrico (HNO₃) a 65%, da Fmaia;
- Ácido clorídrico (HCl) a 37%, da Vetec;
- Ácido fluorídrico (HF) a 48%, da Dinâmica;

- Ácido bórico (H_3BO_3), da Biotec, pureza = 99,5%.

A abertura das amostras seguiu o seguinte procedimento:

- 1) Em um recipiente de teflon, pesou-se 200 mg de amostra;
- 2) Adicionou-se à amostra 0,5 mL de água régia ($HNO_3:HCl$ a 1:3 em volume) e 3 mL de ácido fluorídrico;
- 3) O recipiente foi aquecido em chapa de aquecimento até o volume do líquido diminuir significativamente;
- 4) Após resfriado adicionou-se 10 mL de água deionizada, 5 mL de H_3BO_3 a 4% e 1 mL de HCl concentrado;
- 5) Aqueceu-se a solução novamente na chapa de aquecimento até tornar-se límpida;
- 6) Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL já com um pouco de água desionizada e então o volume foi completado.

Após essa digestão as amostras foram submetidas à análise de espectroscopia de absorção atômica para os metais Cu, Zn e Al.

3.2.3 – Medidas de adsorção/dessorção de N_2 : análise textural

A obtenção das isotermas de adsorção, da área específica, do volume de poros e do diâmetro médio de poros é muito importante pois estes parâmetros estão relacionados com a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos da superfície do catalisador.

A área específica das amostras foi determinada pelo método BET, proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER et al., 1938), utilizando os dados de adsorção do N_2 entre $0,05 < P/P_0 < 0,3$. O volume e o diâmetro médio de poros são calculados com base na área BET e nas propriedades do adsorbato utilizado na adsorção física.

Estas análises foram realizadas em equipamento NOVA 1000 *series* da QUANTACHROME (DEQ / UEM), e analisadas no programa NovaWin versão 10.01, através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (White Martins; 99,996%) a 77 K, para todos os catalisadores.

A análise textural completa dos materiais (isotermas de adsorção/dessorção, área BET, volume e diâmetro médio de poros) foi realizada nas amostras calcinadas a 400 °C, empastilhadas e não empastilhadas, na faixa de granulometria

0,6 mm < d < 0,85 mm. Estas amostras foram previamente tratadas (ativadas) a 300 °C e vácuo por 5 h para eliminar a água adsorvida e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos. Adicionalmente, foi determinada a influência da temperatura de calcinação na área específica dos catalisadores, utilizando-se amostras calcinadas a diferentes temperaturas (com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min), não empastilhadas e com d < 0,6 mm, que foram ativadas a 300 °C por 3 h antes da realização das análises.

3.2.4 – Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é utilizada frequentemente para fazer a identificação de fases em amostra de material desconhecido, para análise quantitativa de fases, para a determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011).

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de grandeza de 1 Angstrom (1 Å). Essa é a mesma ordem de grandeza das ligações entre os átomos nos materiais líquidos ou sólidos. Assim, a matéria condensada serve como uma espécie de rede de difração para os raios X (SCHMAL, 2011).

Na técnica de difração de pó, um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra que é pulverizada e espalhada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico da amostra de material e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. A técnica também pode ser utilizada para identificar o tamanho e o tipo da célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração (ATKINS e JONES, 2012). A equação básica usada na análise dos resultados é a equação de Bragg, eq. 28:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (28)$$

A equação de Bragg (BRAGG, 1913) relaciona os ângulos θ nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda λ , com o espaçamento d das camadas de átomos da amostra. Para cada tipo de cristal presente na amostra, há uma interferência em um ângulo diferente. O resultado da técnica é dado em difratogramas, que expressam em gráficos a intensidade dos

raios difratados em função do ângulo de inclinação do detector. Portanto, cada pico registrado no difratograma é característico de determinada fase ou composto.

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um Difratômetro D8 Advance da BRUKER (COMCAP/UEM), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($V = 40 \text{ kV}$, $I = 35 \text{ mA}$), e comparados com o conjunto de dados de difração do *Joint Committee of Powders Diffraction Standards (JCPDS)*.

3.2.5 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Redução à Temperatura Programada (RTP) foi realizada num equipamento construído no Departamento de Engenharia Química da UEM (cujo esquema é mostrado na **Figura 7**), utilizando como detector da diferença de potencial um Multímetro (Minipa ET-2702).

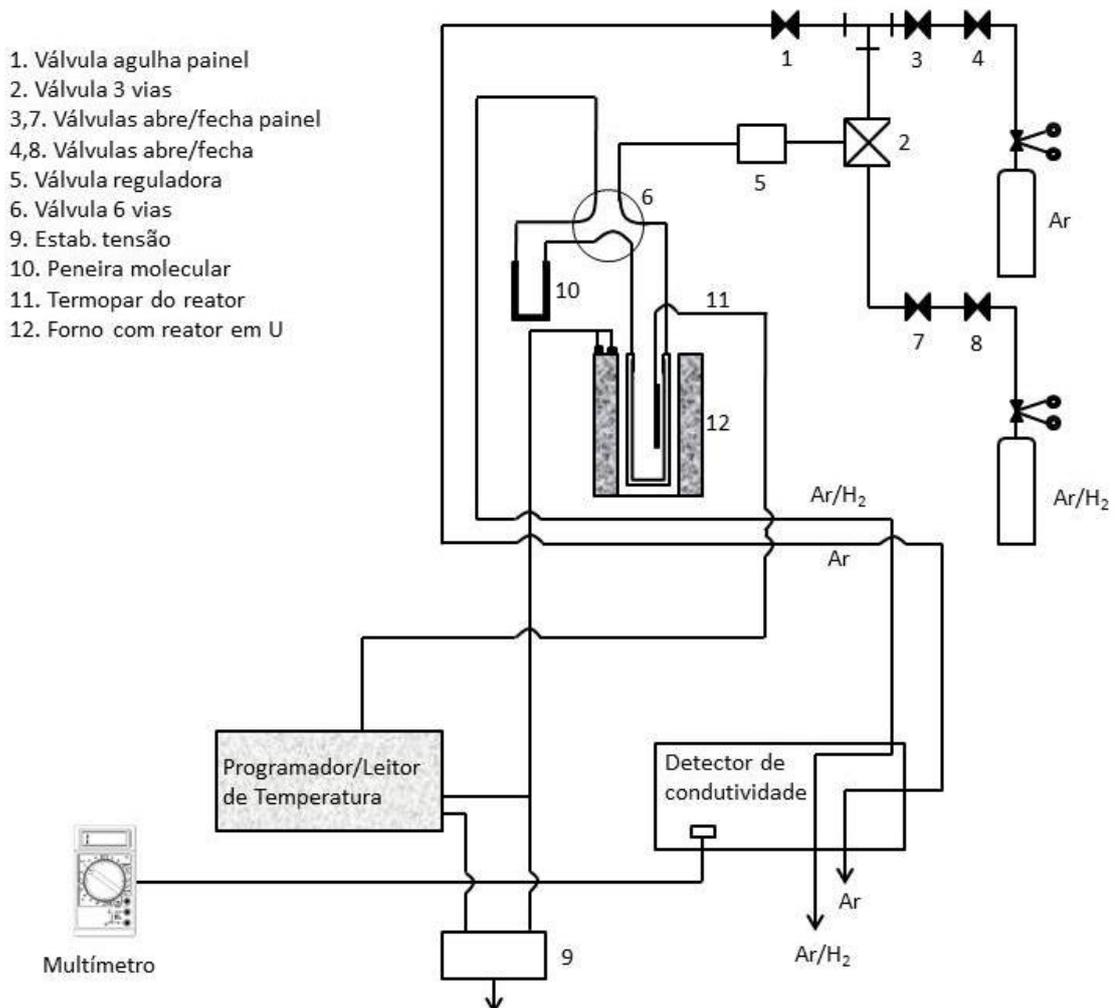


Figura 7 – Esquema da Redução à Temperatura Programada (RTP).

A análise de RTP identifica qualitativamente e quantitativamente as fases redutíveis presentes nos catalisadores (precursores catalíticos), por meio da redução dos óxidos do catalisador pela passagem de uma corrente gasosa redutora com um aumento programado da temperatura. A velocidade de redução é medida pelo monitoramento da composição do gás na saída do reator (dada pela diferença de potencial registrada no multímetro).

O resultado desta análise é expresso em um gráfico chamado de perfil de redução, que ilustra o consumo de hidrogênio em função do tempo ou temperatura. Os perfis de redução podem possuir um ou mais picos de consumo de hidrogênio, sendo que cada pico representa o processo de redução de um componente químico distinto do catalisador. As variações nas formas e temperaturas dos picos se dão devido às características dos óxidos metálicos (interações metal-metal, metal-suporte ou formação de ligas no catalisador).

Os perfis de RTP indicam, além da quantidade das fases redutíveis presentes na amostra, a temperatura em que ocorrerá a máxima redução destas fases, determinando, portanto, a temperatura de ativação (redução) do precursor no leito catalítico, necessária para a realização da reação química. O catalisador com as fases ativas em sua forma óxida é geralmente chamado de precursor catalítico, enquanto que o material com as fases ativas em sua forma reduzida dentro do reator é o catalisador propriamente dito.

Nos ensaios de RTP, uma massa correspondente a aproximadamente 10 mg de fase ativa de cada catalisador foi introduzida em um reator de quartzo em forma de U, através do qual passou-se uma corrente gasosa de argônio (Linde, 99,999%), a 30 mL/min, para a determinação da linha de base do detector, e após uma corrente gasosa redutora de H₂/Argônio (White Martins, 1,754% em mol de H₂), a 30 mL/min, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Após obtidos os perfis de redução foram diminuídas as linhas de base do detector e calculadas as quantidades redutíveis presentes em cada amostra.

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

Este método consiste na quimissorção da amônia gasosa até a saturação no catalisador, com posterior dessorção devido a um aumento programado de

temperatura, com a finalidade de quantificar os sítios ácidos presentes em uma amostra (a amônia, sendo básica, se quimissorve nesses sítios).

Os sólidos ácidos agem como catalisadores devido à coexistência de diferentes sítios ácidos, como os de Brønsted e os de Lewis. A amônia é utilizada como adsorvato devido a sua pequena dimensão, o que favorece o acesso aos microporos. Além disso, pelo fato da adsorção poder ocorrer nas formas de NH_3 e NH_4^+ , identifica tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brønsted. No entanto, essa técnica permite a diferenciação dos sítios somente em relação à força ácida, não podendo diferenciá-los em relação ao seu tipo.

A Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP- NH_3) foi feita em um Chembet-3000 TPR/TPD da QUANTACHROME, do Laboratório de Catálise do DEQ-UEM, utilizando como gás inerte o nitrogênio (Linde, 99,997%). Previamente à quimissorção, as amostras (colocadas em um reator de quartzo em forma de U) foram secas e ativadas com o fluxo de N_2 a 300 °C por 1 h e depois reduzidas com a passagem de uma corrente gasosa de H_2 (White Martins, 99,995%), aquecida de 25 °C até 505 °C, a uma taxa de 10 °C/min, e mantida a essa temperatura até a completa redução do catalisador. Após o resfriamento, fez-se a quimissorção da amônia (mistura gasosa de NH_3/N_2 , 5% em mol de NH_3 , White Martins) no catalisador a 100 °C por 30 min para sua completa saturação (ligação em todos os sítios ácidos presentes na superfície do material). Após a saturação passou-se novamente uma corrente de N_2 para remoção de NH_3 adsorvida fisicamente. A dessorção da amônia dos catalisadores ocorreu com um aumento programado de temperatura, analisando-se a composição do gás de saída por meio de um detector de condutividade. O DTP foi feito de 100 °C até 700 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Obtidos os perfis de dessorção (quantidade de amônia dessorvida em função do tempo ou temperatura), foram diminuídas as linhas de base do detector e calculadas as quantidades de sítios ácidos presentes em cada amostra.

3.2.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento que permite a observação de amostras sólidas com um aumento da ordem de centenas de milhares de vezes. Seu princípio de funcionamento é análogo ao de um microscópio

óptico tradicional, porém substituindo a luz e as lentes de vidro por um feixe de elétrons e lentes eletromagnéticas. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

A técnica consiste em utilizar um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo (DEDAVID et al., 2007).

Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, ou seja, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo (DEDAVID et al., 2007).

Com relação à caracterização de catalisadores, as interações mais importantes entre o feixe de elétrons primário e a espécie sólida são aquelas que produzem informações sobre a topografia da superfície, proporcionando um contraste fotográfico que permite estudar os baixos relevos do material (GONÇALVES, 2004).

Os catalisadores calcinados e não calcinados foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura em um TESCAN VEGA3 LMU existente na UFPR de Curitiba.

3.3 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Todos os catalisadores calcinados tiveram seu desempenho avaliado para a reação de reforma a vapor de metanol.

3.3.1 – Módulo Experimental e Aspectos Operacionais

O módulo experimental empregado para a reforma a vapor de metanol, construído no Laboratório de Catálise do DEQ / UEM, é mostrado nas **Figuras 8 e 9**. A descrição de seus componentes é dada a seguir.



Figura 8 – Módulo experimental utilizado na avaliação catalítica.

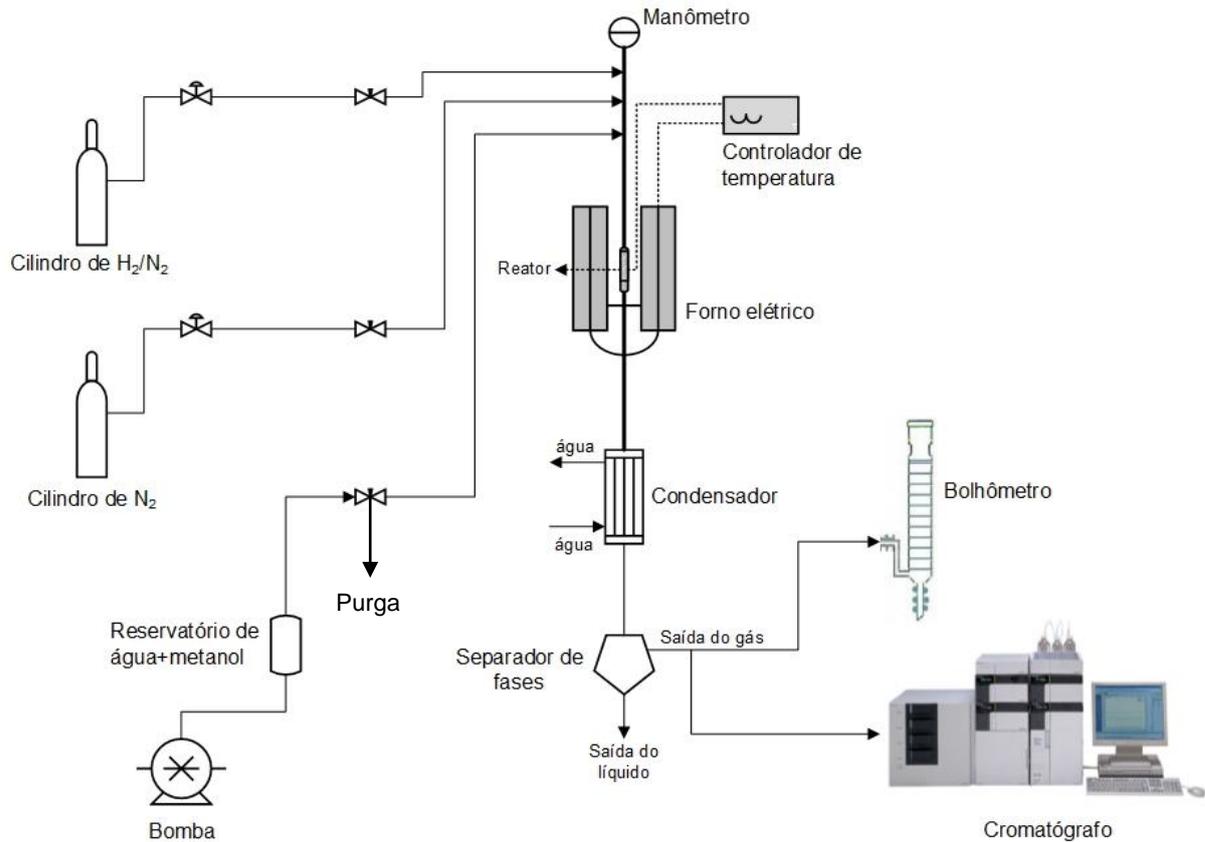


Figura 9 – Representação esquemática do módulo experimental utilizado na avaliação catalítica.

a) Sistema de Alimentação dos Gases e Reagentes: Os gases utilizados encontravam-se armazenados em cilindros de alta pressão acoplados a válvulas reguladoras de pressão. O nitrogênio (99,996%, White Martins) era utilizado para a purga e secagem do sistema e para a diluição da corrente de alimentação (reagentes). O hidrogênio (mistura de H₂+N₂, 5% em mol de H₂, White Martins) era utilizado na redução e ativação *in situ* do catalisador. A vazão volumétrica dos gases era medida na saída do sistema por meio de um bolhometro (fluxímetro de bolhas).

Os reagentes, água destilada e desionizada e metanol (Anidrol, pureza > 99,8%), eram armazenados, como solução, no reservatório de uma bomba de deslocamento positivo (BUFALO, com controlador de rotação WEG CFW 10). A vazão mássica desejada dos reagentes era calibrada de acordo com a rotação da bomba e medida por uma linha de purga, mostrada na **Figura 9**, que não passava pelo reator. Quando a reação estava ocorrendo, esta purga ficava fechada enquanto que a tubulação de alimentação do reator ficava aberta, por meio de uma válvula de 3 vias.

b) Reator: Os testes reacionais foram realizados em um micro-reator de aço inoxidável, de 4 mm de diâmetro interno, situado dentro de um forno elétrico. O forno elétrico possuía como função o aquecimento do sistema reacional e a manutenção da temperatura desejada por meio de um controlador (FE50RP da FLYEVER). Ao controlador de temperatura do forno eram ligados dois termopares: um situado na parte interna do forno e outro acoplado ao reator, na altura do leito catalítico.

c) Condensador e separador de fases: Após a reação, a corrente gasosa efluente era enviada a um condensador para a condensação do metanol e da água não reagidos. O efluente, agora composto por uma fase líquida e uma fase gasosa (N_2 e produtos da reação), passava por um separador de fases de vidro, onde a fase líquida ficava retida e era retirada, por meio de uma válvula, a cada 60 min. A fase gasosa passava pelo bolhômetro, para a medição de sua vazão.

d) Sistema de análise: A cada 30 min, aproximadamente, o gás que saía do separador de fases era recolhido em uma seringa de vidro (Hamilton, de 2,5 mL) e imediatamente injetado em um cromatógrafo VARIAN 3300 para sua análise. Com as áreas dos picos dos cromatogramas obtidos neste aparelho e o cromatograma de uma mistura gasosa padrão, determinava-se a fração molar de cada componente presente na amostra.

O líquido coletado do separador de fases, ao final de cada reação, era injetado no mesmo cromatógrafo (com uma seringa de vidro Hamilton, de 5 μ L) e analisado para se verificar a presença de outros compostos que não fossem a água e o metanol não reagidos.

Na **Tabela 10** constam as condições de operação do cromatógrafo para as análises do gás e do líquido efluentes do reator. A coluna utilizada em ambas foi uma Carboxen[®] 1004 e o gás de arraste foi o argônio (White Martins, 99,998%).

Tabela 10 – Condições de operação do cromatógrafo para as análises.

Análise	Gás	Líquido
Quantidade injetada	0,4 mL	0,5 μ L
Vazão do gás de arraste (mL/min)	30	30
Controle a pressão constante (psi)	40	54
Temperatura do injetor ($^{\circ}$ C)	130	150
Temperatura do detector ($^{\circ}$ C)	150	150
Temperatura da coluna (inicial e final, em $^{\circ}$ C)	35 – 200	100 – 200
Taxa de aquecimento da coluna ($^{\circ}$ C/min)	25	25

3.3.2 – Ensaios reacionais

Para todos os ensaios experimentais realizados, a metodologia consistiu nas seguintes etapas:

3.3.2.1 – Carga no reator

Para que o catalisador fosse adicionado no reator foi necessária a utilização de uma tela de aço inoxidável para servir como suporte, conforme ilustra a **Figura 10**. O suporte soldado no lado de fora do reator serviu para fixar o termopar garantindo o acompanhamento da temperatura no leito catalítico durante todo o ensaio. Uma massa de 210 mg de catalisador, de granulometria entre 0,6 mm e 0,85 mm, era acondicionada por cima da tela, e após colocava-se uma camada de 8 cm de altura de esferas inertes de boro-silicato (Sigma-Aldrich, 1 mm de diâmetro), para homogeneizar o fluxo dos reagentes. O reator carregado era, então, acoplado ao sistema.

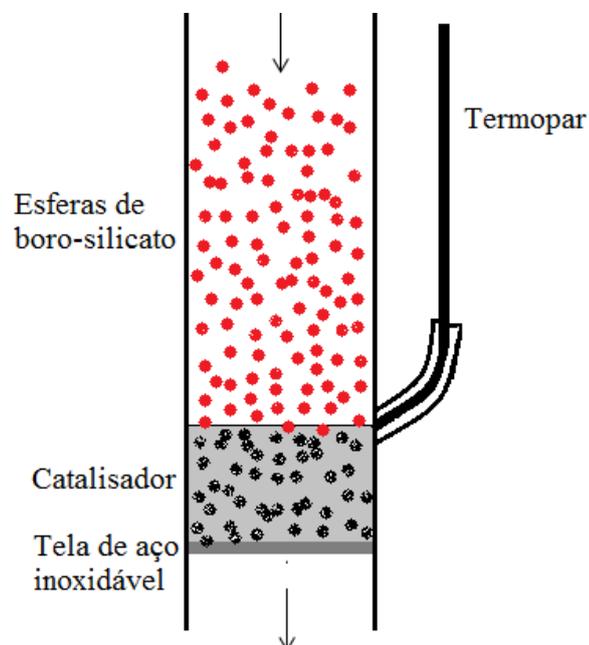


Figura 10 – Representação da carga no reator.

Para reatores de leito fixo, a limitação difusional no interior da partícula de catalisador é ausente quando se utiliza partículas de tamanho muito pequeno. Geralmente, o diâmetro do catalisador deve ser menor que 0,1 vezes o diâmetro

interno do reator (PURNAMA et al., 2004). Entretanto, o uso de partículas excessivamente pequenas de catalisador pode aumentar a perda de pressão dentro do reator e ocasionar seu entupimento. Por isso, o tamanho das partículas utilizadas neste trabalho foi determinado com base nas condições experimentais utilizadas por alguns pesquisadores para a reforma a vapor de metanol. Estas condições são mostradas na **Tabela 11**.

Tabela 11 – Condições experimentais utilizadas por alguns pesquisadores para a reforma a vapor de metanol, com catalisadores CuO-ZnO-Al₂O₃.

Pesquisadores	D_p^a(mm)	D_{in}^b (mm)	D_p/D_{in}
MRAD et al., 2011	0,35 < dp < 0,80	8	0,044 – 0,100
JONES et al., 2008	0,5 < dp < 1	11,81	0,042 – 0,085
KAWAMURA et al., 2008	0,5 < dp < 1	8	0,063 – 0,125
PURNAMA et al., 2004	0,71 < dp < 1	10	0,071 – 0,100
Este trabalho	0,6 < dp < 0,85	4	0,15 – 0,2125

^aDiâmetro das partículas de catalisador.

^bDiâmetro interno do reator.

3.3.2.2 – Secagem *in situ* e Ativação do Catalisador

Após o acoplamento do reator carregado no módulo, foi realizada uma secagem *in situ* do catalisador e do reator, com uma vazão contínua de N₂, a 50 mL/min (medido em temperatura ambiente), aquecido desde a temperatura ambiente até 200 °C (dentro do forno), a uma taxa de 5 °C/min. Após o reator atingir 200 °C, foi mantido a essa temperatura por 1 h, com fluxo constante de N₂.

Passados os 60 min, desligou-se o aquecimento e esperou-se a temperatura baixar até 100 °C. Ligou-se novamente o forno e, fechando-se a válvula do cilindro de nitrogênio, abriu-se simultaneamente a do cilindro da mistura redutora (H₂+N₂), regulando-se a vazão em 50 mL/min. Esperou-se atingir a temperatura de 200 °C (a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min) e depois manteve-se o sistema por 30 min a essa temperatura. Após, fez-se um novo aquecimento de 200 °C até 300 °C (a 5 °C/min) e manteve-se o reator a 300 °C sob o fluxo de H₂+N₂ por 1 h. Passada esta etapa de ativação e redução, o forno foi desligado e esperou-se atingir a temperatura ambiente sob fluxo de N₂.

Até começar a reação propriamente dita, o fluxo de N₂ era mantido, para garantir que não ocorresse a entrada do ar ambiente no meio reacional.

3.3.2.3 – Calibração da bomba

Previamente a cada reação foi feita a calibração da vazão mássica da bomba, pesando em um béquer a massa de líquido (água + metanol, numa razão molar de 3:1) que saía da purga em 2 min. Esse procedimento foi feito em triplicata. O nitrogênio foi utilizado como um diluente inerte para as reações, e sua vazão foi medida no bolhômetro, à temperatura ambiente. A **Tabela 12** mostra as vazões das correntes de alimentação utilizadas para o teste de cada catalisador. A vazão molar de nitrogênio foi calculada a partir de sua vazão volumétrica utilizando a lei dos gases ideais.

Tabela 12 – Vazões das correntes de alimentação do reator para cada teste catalítico.

Catalisador	Vazão N ₂ (mL/min)	Vazão N ₂ (mol/min)	Vazão H ₂ O + metanol (g/min)	Vazão H ₂ O (mol/min)	Vazão metanol (mol/min)
A1	102,25	0,0040	0,2526	0,0088	0,0029
A2	101,47	0,0040	0,2526	0,0088	0,0029
A3	103,03	0,0039	0,2605	0,0091	0,0030
A4	99,22	0,0039	0,2673	0,0093	0,0031
A5	96,62	0,0037	0,2581	0,0090	0,0030
HiFUEL R120	102,95	0,0040	0,2581	0,0090	0,0030

A **Tabela 13** contém as razões molares da corrente de alimentação do reator para cada teste catalítico.

Tabela 13 – Razões molares da corrente de alimentação do reator, para o teste catalítico de cada catalisador.

Catalisador	Razão molar		
	Metanol	H ₂ O	N ₂
A1	1	3	1,35
A2	1	3	1,35
A3	1	3	1,30
A4	1	3	1,24
A5	1	3	1,25
HiFUEL R120	1	3	1,34

3.3.2.4 – Reação

Os testes reacionais foram realizados em regime permanente, durante 10 h seguidas, com as vazões de alimentação descritas na **Tabela 12**, após a secagem e ativação do catalisador. Primeiramente, o forno foi aquecido até a temperatura de 300 °C (temperatura sugerida pelo fabricante do catalisador comercial), com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, sob o fluxo de N₂. Após a temperatura do forno atingir a estabilidade, iniciou-se a vazão dos reagentes líquidos. A cada 30 min, aproximadamente, mediu-se a vazão volumétrica no bolhômetro e coletou-se uma amostra do gás de saída para ser analisada no cromatógrafo. Simultaneamente, anotou-se as temperaturas do forno e do reator e a temperatura ambiente.

Previamente a cada reação, injetou-se no cromatógrafo uma amostra de gás de concentrações conhecidas (Mistura Gasosa Padrão, da Linde) como padrão cromatográfico, cujas composições molares estão descritas na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Composição molar do gás utilizado como padrão cromatográfico.

Componente	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Etano	Etileno
% molar	50	21	5	2	2	10	10

Durante as reações, não foi verificado entupimento do leito (o manômetro não indicava variação da pressão dentro deste). A duração dos testes catalíticos foi estipulada em 10 h para avaliar-se a desativação inicial dos catalisadores.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

4.1.1 – Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

Os resultados de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) dos catalisadores sol-gel A1 e A2 não calcinados são apresentados nas **Figuras 11** e **12**, respectivamente. Os dados de DTG foram calculados a partir da derivada numérica de cada ponto da curva de TG.

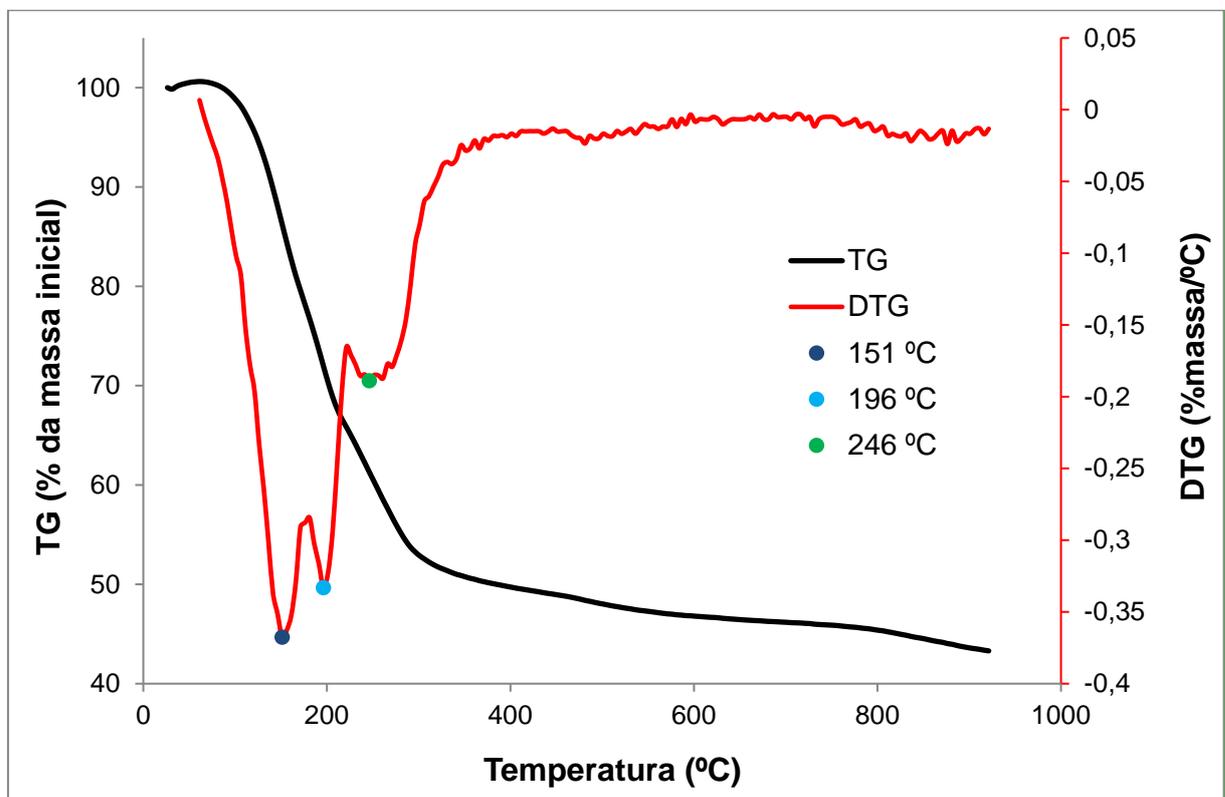


Figura 11 – TG/DTG do catalisador A1 não calcinado.

Como pode ser observado na **Figura 11**, o perfil de TG/DTG do catalisador A1 não calcinado apresentou basicamente três picos de perda de massa: em 151 °C, 196 °C e 246 °C. Para o catalisador A2 (pela **Figura 12**), também se observa três picos de perda de massa: 241 °C, 266 °C e 406 °C. As faixas de temperatura e suas perdas de massa percentuais, para os catalisadores A1 e A2, são dadas na **Tabela 15**.

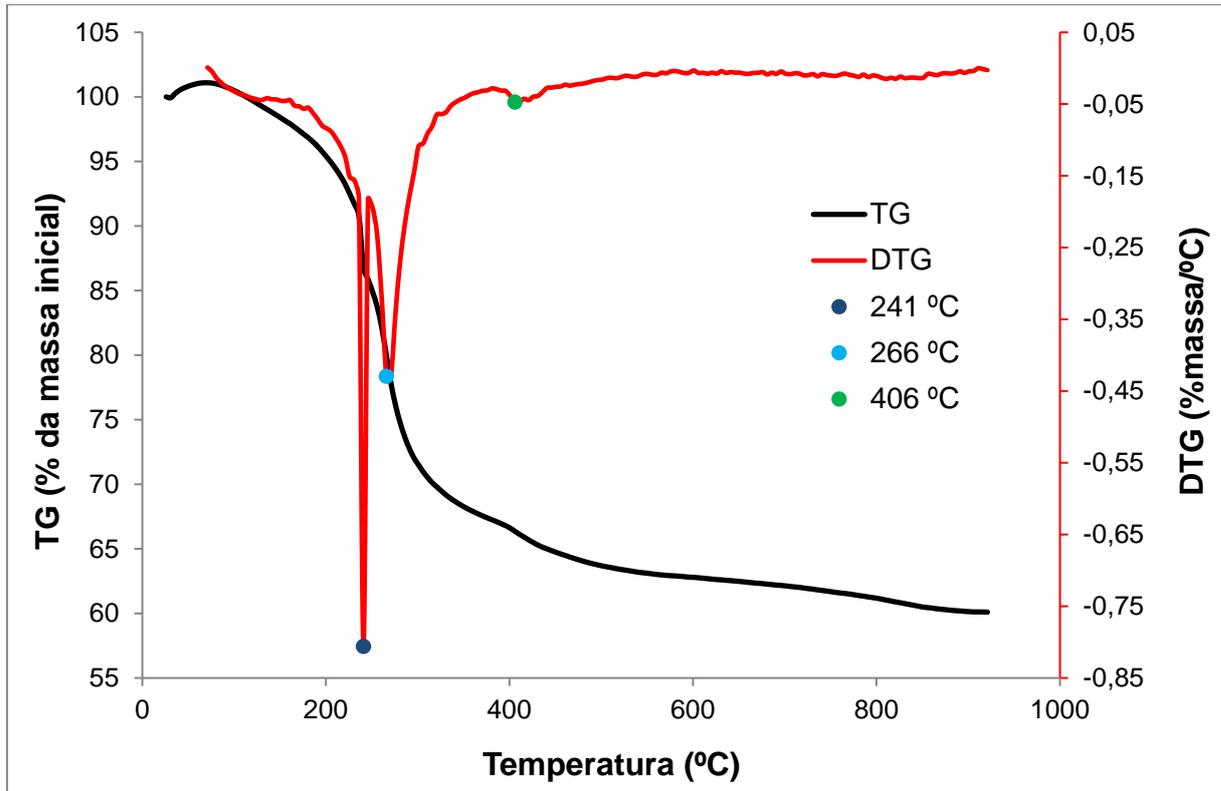


Figura 12 – TG/DTG do catalisador A2 não calcinado.

Tabela 15 – Faixas de temperatura e perdas de massa percentuais observadas nos perfis de TG/DTG dos catalisadores A1 e A2.

Catalisador	Faixa de temperatura	Pico de perda de massa (°C)	Perda de massa na faixa (%)
A1	61 °C – 181 °C	151	23,3
	181 °C – 221 °C	196	10,9
	221 °C – 346 °C	246	15
	346 °C – 921 °C	-	7,6
A2	71°C – 246 °C	241	14,1
	246 °C – 381 °C	266	18,6
	381 °C – 426 °C	406	1,8
	426 °C – 921 °C	-	5,4

As perdas de massa até as temperaturas de 346 °C e 426 °C para os catalisadores A1 e A2, respectivamente, podem ser atribuídas à decomposição do isopropóxido de alumínio e à eliminação de água adsorvida na superfície do sólido e

dentro dos poros, de grupos hidroxila e de resíduos orgânicos (produtos da decomposição de nitratos e hexilenoglicol residual).

Comparando-se as **Figuras 11 e 12**, verifica-se que o catalisador A1 apresentou maior perda de massa em relação ao catalisador A2 (considerando-se a variação até 921 °C). Isso ocorreu pois o catalisador A1 possuía maior quantidade de isopropóxido de alumínio, ou seja, maior massa para decomposição, do que o catalisador A2.

As curvas de DSC para ambos os catalisadores são mostradas na **Figura 13**.

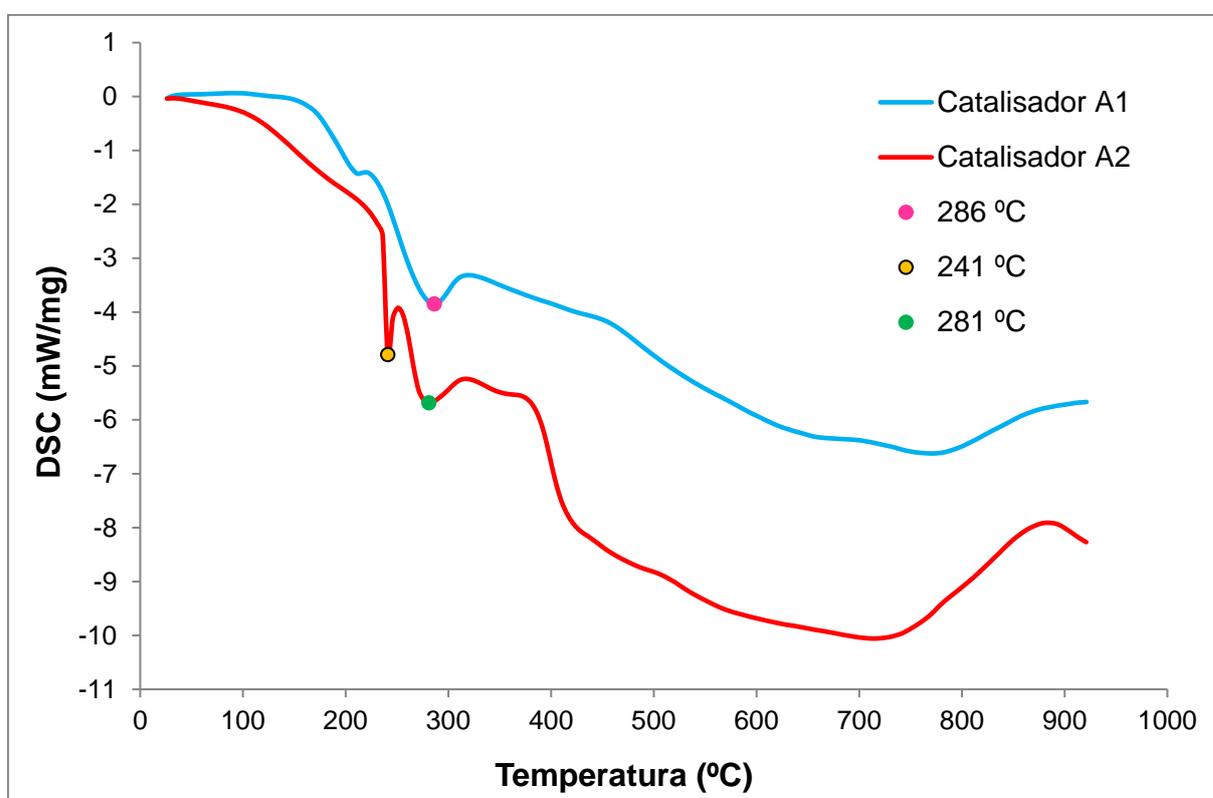


Figura 13 – DSC (fluxo de calor) dos catalisadores A1 e A2 não calcinados.

Nas curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), percebe-se a presença de um pico exotérmico para o catalisador A1 (a 286 °C) e dois picos exotérmicos para o catalisador A2 (241 °C e 281 °C). Estes picos de mínimo indicam a ocorrência de alguma reação exotérmica ou modificação na estrutura do material, provavelmente devido à decomposição dos precursores metálicos com o aumento da temperatura.

Com os resultados obtidos pelas análises de TG/DTG para estes dois catalisadores, decidiu-se calcinar todos os catalisadores a 400 °C, podendo-se dizer

que até esta temperatura a maior parte dos precursores metálicos já foi decomposta. Para a caracterização das estruturas presentes no catalisador final (obtido após a calcinação), foi feita a difração de Raios X, discutida no item 4.1.4.

4.1.2 – Espectroscopia de Absorção Atômica

Na **Tabela 16** são listados os cinco catalisadores sol-gel preparados e o catalisador comercial HiFUEL R120 e suas composições. As composições dos metais nos catalisadores foram obtidas por meio de espectroscopia de absorção atômica. No caso do catalisador comercial, a composição esperada é a fornecida na ficha técnica do produto e a composição real é a que consta na ficha de análise do lote utilizado em particular (lote L04Y006), que diferiram entre si. Os catalisadores sol-gel foram preparados levando-se em conta a composição do catalisador comercial que constava na ficha técnica do produto. As porcentagens e frações são expressas na forma mássica.

Tabela 16 – Composições reais dos catalisadores, na forma mássica.

Catalisador	A1	A2	A3	A4	A5	HiFUEL R120 [®] esperado ^a	HiFUEL R120 [®] real ^b
% Cu	8,9	17,3	23,4	40,6	48,4	39,9	51,2
% Zn	4,8	9,8	15,0	23,1	28,8	24,1	19,6
% Al	34,8	27,7	21,5	9,0	1,7	10,6	5,1
Razão Cu/Zn	1,85	1,77	1,57	1,76	1,68	1,66	2,61

^aComposição padrão do catalisador HiFUEL R120 fornecido pela Alfa Aesar[®].

^bComposição real do lote adquirido, fornecida pela empresa em uma ficha de análise.

Na **Tabela 17** são mostradas as razões molares entre os metais presentes nos catalisadores, calculadas com base nas composições mássicas da **Tabela 16**.

Pela **Tabela 17** verifica-se que nenhum catalisador sintetizado pelo método sol-gel apresentou composição parecida com a do comercial, pois foram sintetizados considerando-se a razão Cu/Zn padrão para o HiFUEL R120, sendo que este apresentou a maior quantidade de fase ativa (Cu) dentre todos.

Tabela 17 – Razões molares entre os metais nos catalisadores.

Catalisador	Razão molar		
	Cu	Zn	Al
A1	1,000	0,526	9,263
A2	1,000	0,549	3,776
A3	1,000	0,621	2,159
A4	1,000	0,553	0,521
A5	1,000	0,578	0,083
HiFUEL R120	1,000	0,372	0,236

4.1.3 – Medidas de adsorção/dessorção de N₂

Os resultados das caracterizações texturais dos catalisadores empastilhados (P) e não empastilhados (NP) (com granulometria $0,6 \text{ mm} < d < 0,85 \text{ mm}$) calcinados a 400 °C são mostrados na **Tabela 18**.

Tabela 18 – Análise textural dos catalisadores calcinados a 400 °C.

Catalisador	Área BET (m ² /g)		Volume total de poros (cm ³ /g)		Diâmetro médio de poros (Å)	
	P	NP	P	NP	P	NP
A1	287	358	0,373	0,803	54	90
A2	199	210	0,240	0,556	48	106
A3	125	155	0,123	0,785	39	202
A4	66	94	0,070	0,403	42	171
A5	13	13	0,014	0,040	44	128
HiFUEL R120	95		0,156		65	

Pode-se observar na **Tabela 18** que o empastilhamento dos catalisadores calcinados reduziu a área específica, o volume e o diâmetro dos poros. Isso se deve à compressão exercida sobre estes, que faz os átomos e moléculas se reorganizarem mais próximos uns dos outros.

Verifica-se também que todos os catalisadores apresentaram um comportamento decrescente da área e do volume total de poros com o aumento da

porcentagem de cobre e zinco e diminuição da porcentagem de alumínio. Com a redução da alumina (que atua como um “suporte” para a fase ativa), os cristalitos de cobre e zinco tendem a se aglomerar, resultando em uma menor área para o catalisador (a finalidade do suporte é justamente aumentar a área e melhorar a dispersão da fase ativa). A área específica da alumina pura preparada pelo método sol-gel foi obtida em experimentos realizados por GONÇALVES (2004), tendo um valor de 362 m²/g.

Ainda com relação à **Tabela 18**, observa-se que os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentaram elevadas áreas superficiais, pois este método favorece a interação entre a fase metálica e a fase óxida em sistemas metal-óxido por promover o contato íntimo entre estas duas fases, além de permitir modificações nas propriedades estruturais do catalisador (COLPINI et al., 2013; PEARSON et al., 1983; SANTOS, 1999; XIA et al., 2012). ABOUL-FOTOUH (2014), por exemplo, encontrou uma área específica de 149,7 m²/g para um catalisador CuO-ZnO-Al₂O₃ preparado pelo método da impregnação com 3% em massa de Cu e Zn e calcinado a 400 °C, portanto uma área inferior à obtida neste trabalho. Por outro lado, EREÑA et al. (2003) prepararam um catalisador 38% CuO / 38% ZnO / 24% Al₂O₃ pelo método de coprecipitação a gel com ácido oxálico em solução etanólica, encontrando uma área específica de 78,7 m²/g.

Como a área é extremamente dependente da porcentagem metálica, qualquer variação nesta produz variâncias significativas na textura do catalisador, fato comprovado pelas medidas acima. Portanto, como os catalisadores preparados pelo método sol-gel não apresentaram composição similar à composição real do catalisador industrial utilizado (informada pela empresa fabricante), comparações acerca da área específica entre estes não podem ser feitas. Além disso, não é informado o método de empastilhamento do catalisador comercial (qual a pressão a que é submetido ou se utiliza-se um agente aglutinante ou não), que pode influenciar na área específica dos catalisadores.

Possivelmente, o catalisador comercial foi empastilhado com um agente aglutinante, pois na sua abertura para leitura no espectrômetro de absorção atômica formou-se um resíduo indissolúvel, que provavelmente era carbono grafite (foi feito um teste com um pedaço de grafite e também verificou-se sua indissolubilidade na solução de abertura). Em adição a isso, o catalisador HiFUEL R120 apresentou contaminações de Fe e Na, além de 1,4% em massa de MgO (segundo o certificado

de análise fornecido pela empresa), enquanto que os catalisadores sol-gel preparados não apresentaram essas contaminações.

4.1.3.1 – Influência da temperatura de calcinação na área específica

Para verificar a influência da temperatura de calcinação na área específica dos catalisadores sol-gel, calcinou-se as amostras em 5 temperaturas diferentes (350, 400, 500, 600 e 700 °C), todas com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min e um patamar de calcinação de 5 h. Todas as medidas da área BET foram realizadas em duplicatas, em amostras de granulometria $d < 0,6$ mm, não empastilhadas. A **Figura 14** mostra os resultados da área específica em função da temperatura de calcinação dos catalisadores. Os valores numéricos deste gráfico constam no **Anexo A** (Tabela A.1).

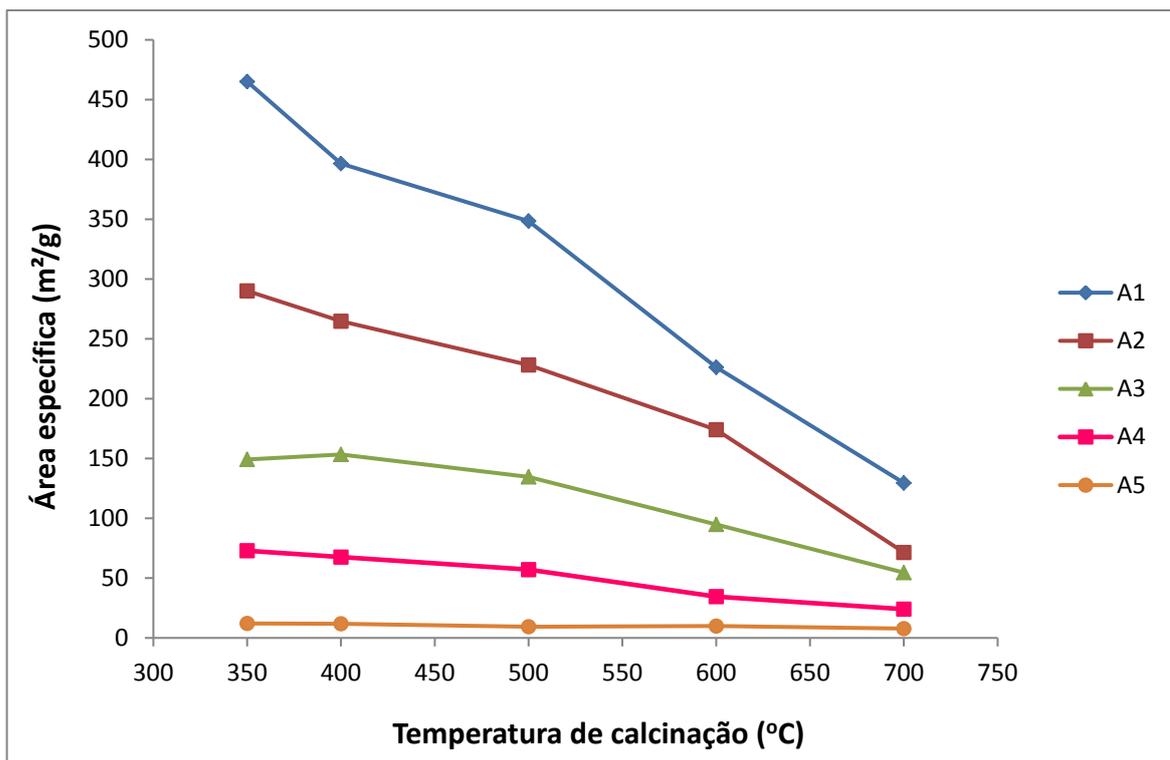


Figura 14 – Área específica dos catalisadores sol-gel em função da temperatura de calcinação.

Pela **Figura 14** nota-se que, para um mesmo catalisador, o aumento da temperatura de calcinação reduz a sua área específica. Isso ocorre pois a

temperatura favorece a coalescência dos metais, formando cristais de fase ativa cada vez maiores, que prejudicam a área específica bloqueando poros e diminuindo sua própria área específica devido à aglomeração. Esse processo é chamado de sinterização. Além disso, quanto menor é a proporção de Cu e Zn em relação à alumina (em ordem crescente do catalisador A1 ao A5), maior é a influência da temperatura de calcinação. Isso se justifica pelo fato de que nos catalisadores com menor proporção de fase ativa, esta se encontra melhor distribuída, sendo que o aumento de temperatura vai favorecendo sua aglomeração. Nos catalisadores com maior proporção de Cu e Zn, estes cristais já estão mais aglomerados, restando poucos cristais mais dispersos para ocorrer a coalescência.

As áreas dos catalisadores calcinados a 400 °C da **Figura 14** são diferentes das áreas dos catalisadores não empastilhados da **Tabela 18**, pois a granulometria utilizada nas análises foi diferente, assim como a rampa de aquecimento na calcinação (5 °C/min e 1,6 °C/min, respectivamente), o que corrobora o fato de a calcinação interferir nas propriedades texturais dos materiais.

Também se nota na **Figura 14** um comportamento convergente das áreas específicas dos diferentes catalisadores, que se tornam mais próximas quanto maior é a temperatura de calcinação dos materiais. Por essa análise, e levando-se em consideração os resultados de TG-DTG, decidiu-se calcinar todos os catalisadores a 400 °C, para não diminuir muito a área específica dos catalisadores, o que afeta o rendimento das reações.

4.1.3.2 – Isotermas de adsorção/dessorção

Nas isotermas de adsorção determina-se a quantidade de gás (N₂) adsorvido na amostra em função da pressão no sistema (ou da pressão relativa, P/P₀). Sua determinação é muito importante pois permite identificar as características dos sólidos porosos.

A **Figura 15** ilustra os principais tipos de isotermas de adsorção e sua classificação. Esses tipos estão enumerados de I até VI de acordo com a classificação desenvolvida por de Boer, codificada por BRUNAUER et al. (1940), suplementada por GREGG e SING (1982) e adotada pela IUPAC (SING et al., 1985).

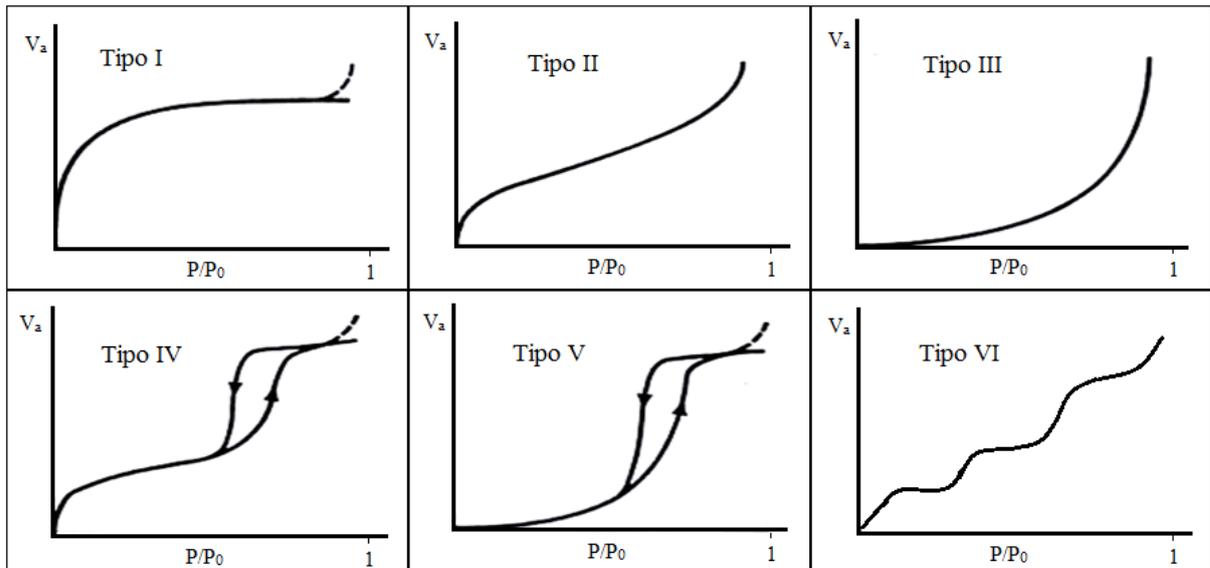


Figura 15 – Esquema dos seis tipos de isotermas de adsorção. FONTE: Adaptado de SING et al. (1985).

A isoterma do tipo I é característica tanto da quimissorção (sendo este o caso em que a subida final da curva a altas pressões não existe) quanto da fisissorção para materiais microporosos. A curva do tipo II é encontrada em estruturas não porosas ou macroporosas, que possuem alta energia de adsorção. A curva do tipo III é característica de um material não poroso ou macroporoso que possui forças de adsorção relativamente fracas.

A isoterma tipo IV é encontrada em grande parte dos materiais porosos. Ela é característica de um material mesoporoso que possui alta energia de adsorção. Para baixos valores de P/P_0 é similar à Tipo II, mas a adsorção aumenta significativamente para valores mais elevados de P/P_0 , quando ocorre a condensação capilar. Observa-se um efeito de histerese associado à condensação nos poros, causada por efeitos geométricos. Este fenômeno é atribuído à pressão capilar que impede o gás condensado dentro dos poros de se dessorver à mesma pressão em que ocorreu a adsorção, necessitando para isso uma menor pressão para a dessorção (SING et al., 1985).

A isoterma do tipo V é semelhante à do tipo III, mas ocorre condensação nos poros para valores elevados de P/P_0 . Assim como a curva tipo IV, é característica de um material mesoporoso, mas possui forças de adsorção fracas. A isoterma do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada (representada pela altura de cada degrau).

As isotermas de adsorção/dessorção para todos os catalisadores calcinados a 400°C e empastilhados são mostradas nas **Figuras 16 a 21**.

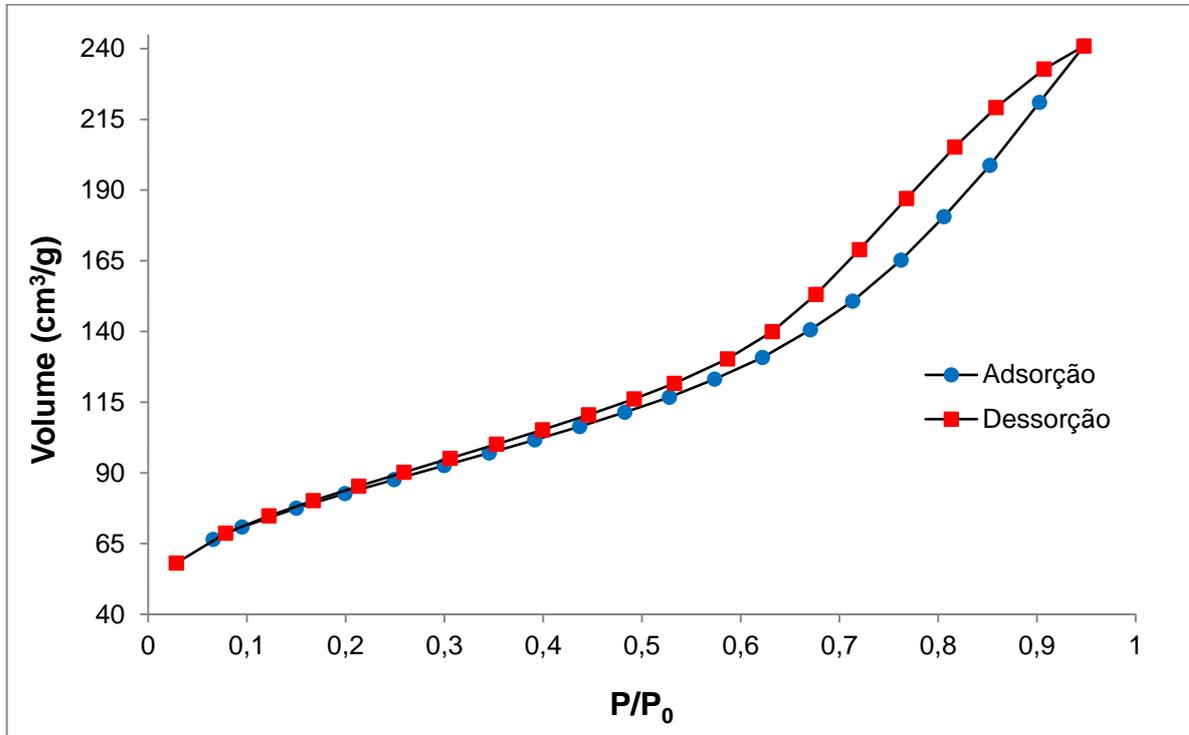


Figura 16 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A1.

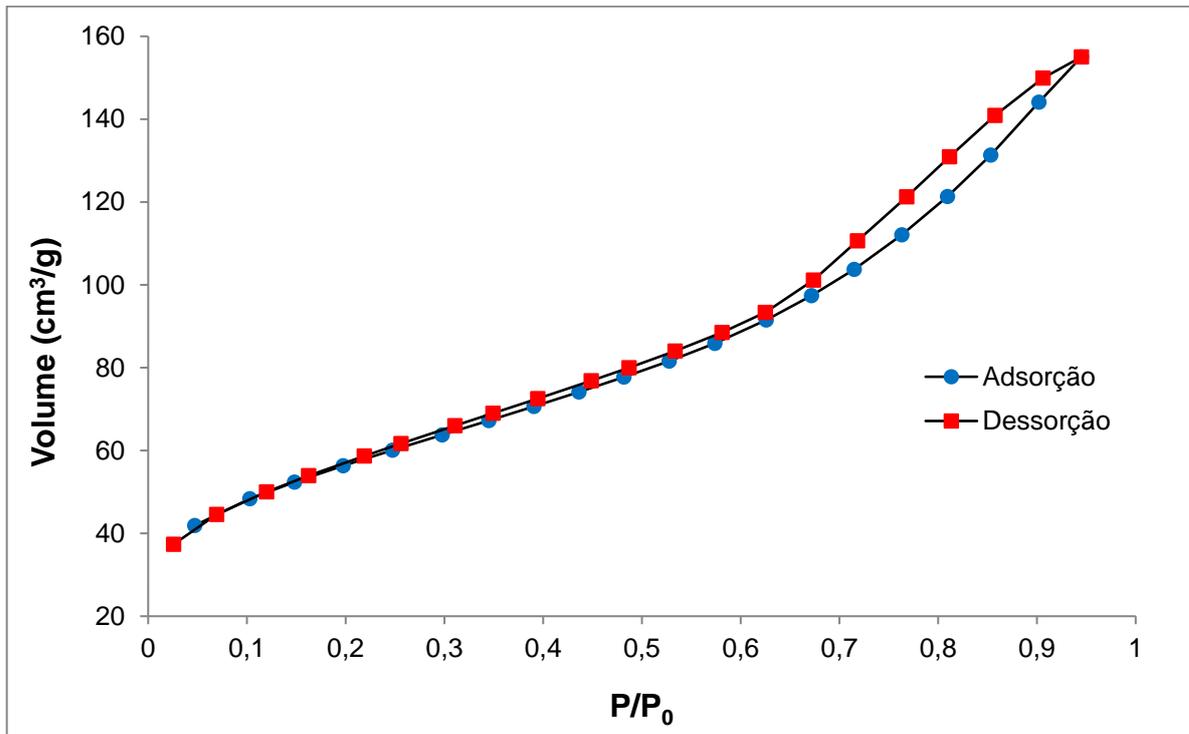


Figura 17 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A2.

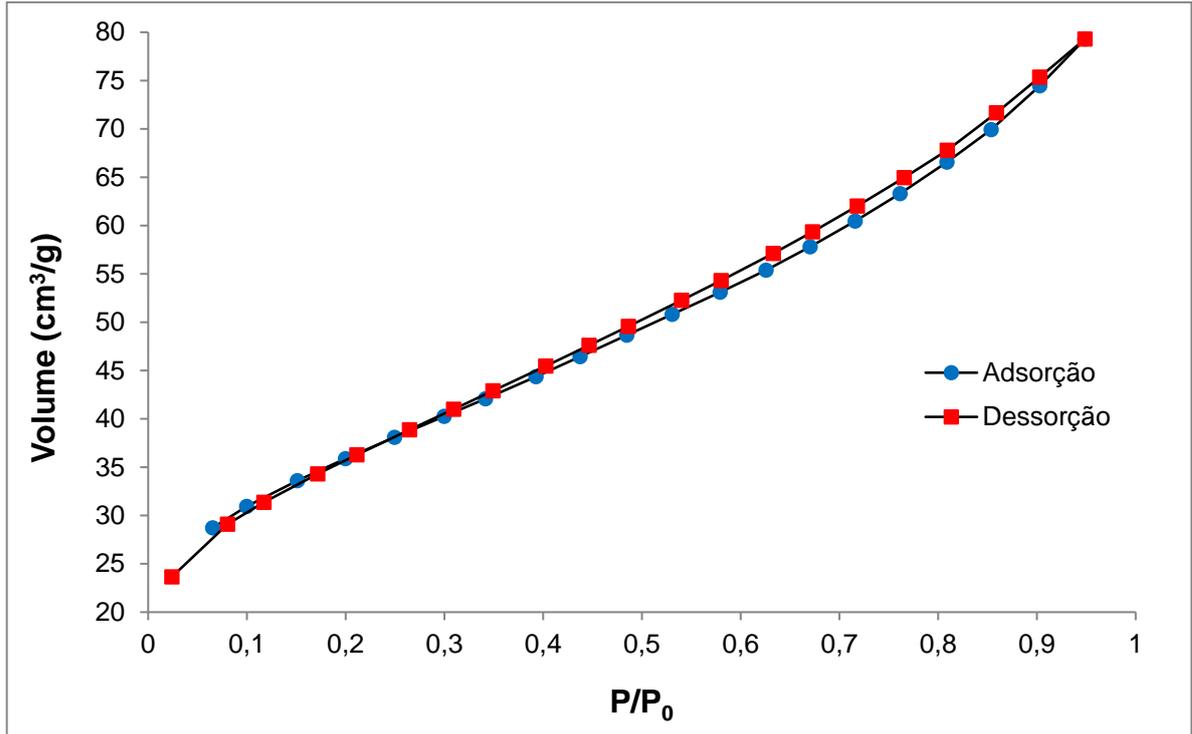


Figura 18 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A3.

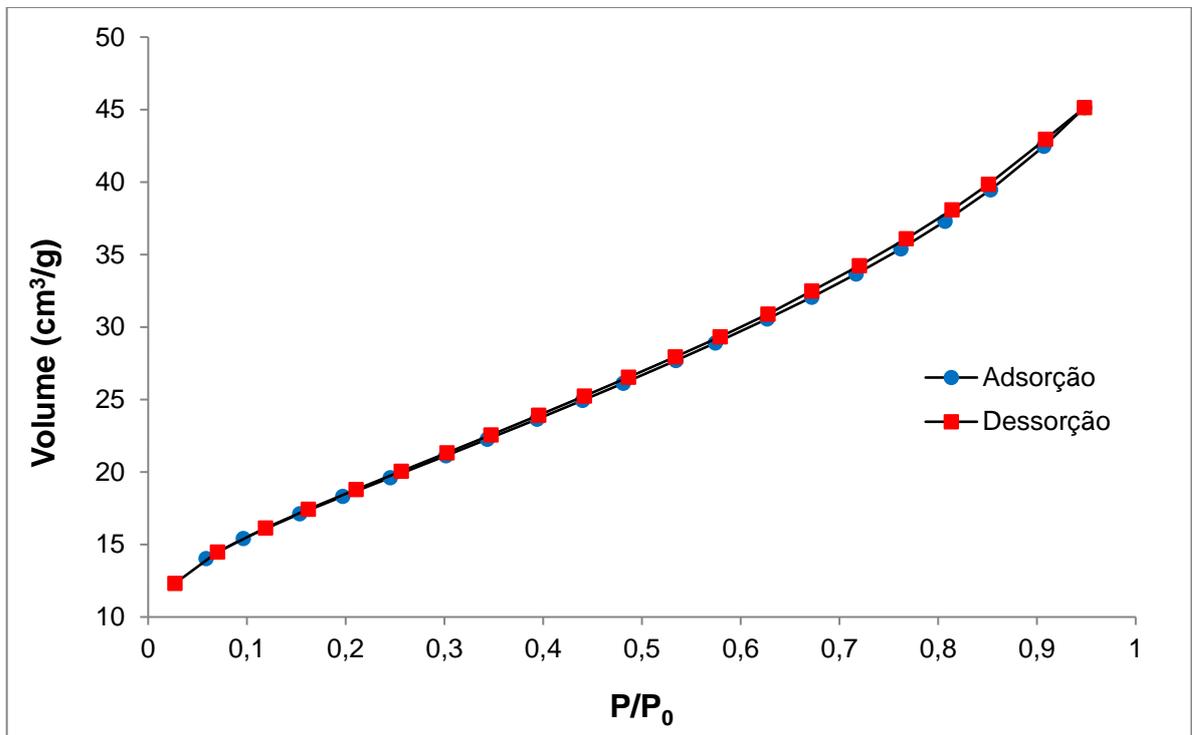


Figura 19 – Isoterma de adsorção/dessorção do catalisador A4.

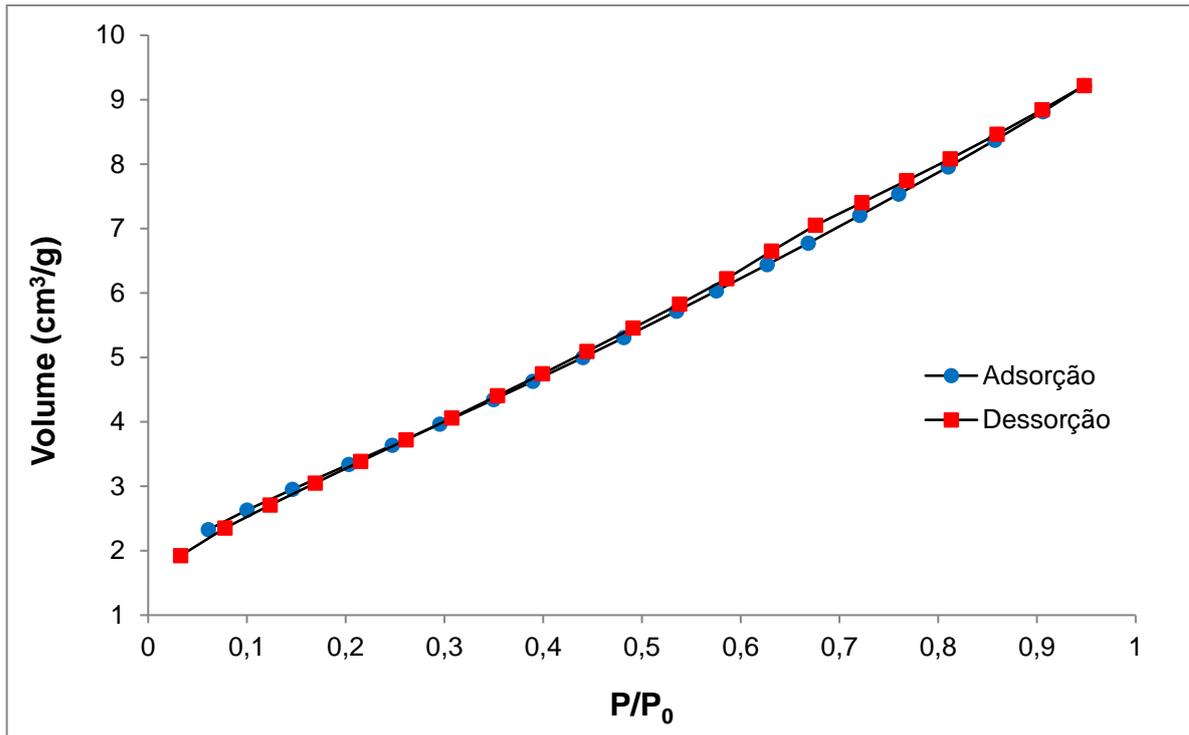


Figura 20 – Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador A5.

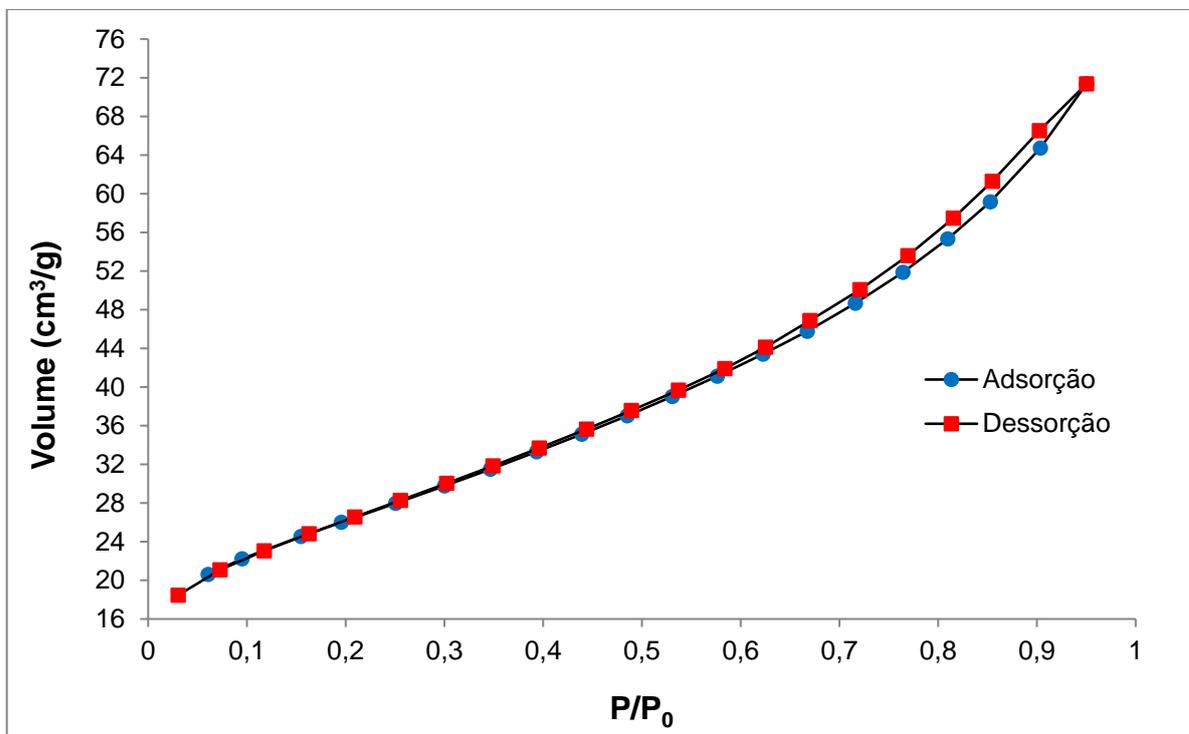


Figura 21 – Isotherma de adsorção/dessorção do catalisador HiFUEL R120.

Pelas figuras acima verifica-se que todos os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos (com poros de

diâmetro entre 20 e 500 Å). A mesoporosidade dos catalisadores pode ser comprovada pelos diâmetros médios apresentados na **Tabela 18**.

4.1.4 – Difração de Raios X (DRX)

O Difratoograma de Raios X do catalisador A1 encontra-se na **Figura 22**. Por esta Figura, pode-se observar que este material é praticamente amorfo, não apresentando picos distintos de cristalinidade, devido à maior percentagem de alumina. Entretanto, a não identificação de picos para este catalisador também pode ser sinal de cristalitos muito pequenos, não detectados pelo DRX.

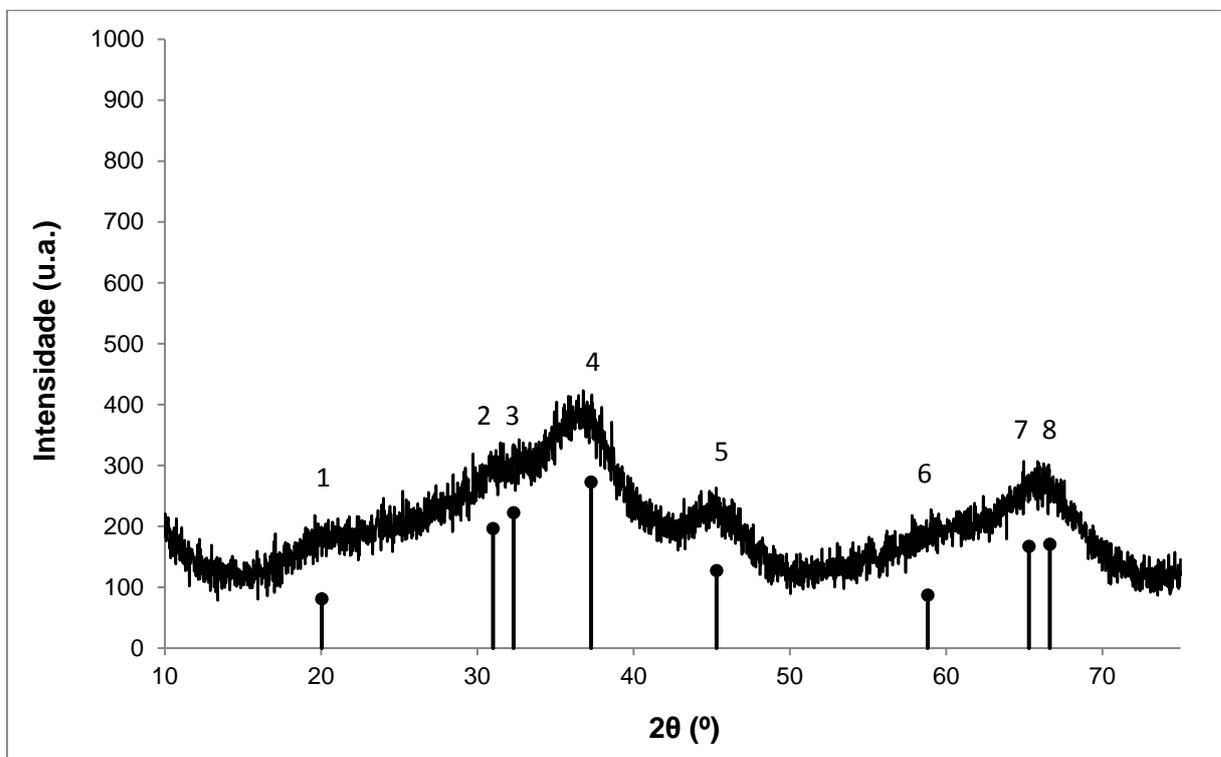


Figura 22 – Difratoograma de Raios X do catalisador A1.

Materiais preparados pelo método sol-gel com características amorfas também foram encontrados por DUMEIGNIL et al. (2003) (Al_2O_3), NATESAKHAWAT et al. (2005) (20%Ni-2%Yb/ Al_2O_3) e TANG et al. (2000) (Ni/ Al_2O_3).

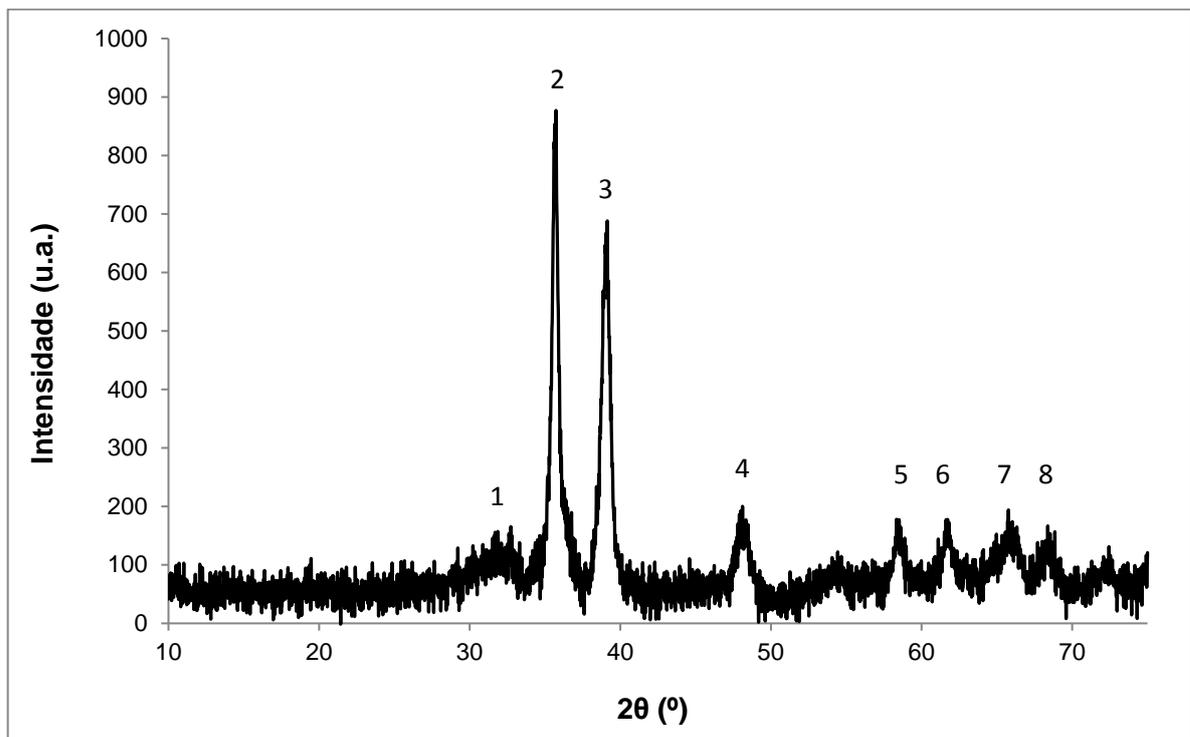
Na **Tabela 19** encontram-se os dados referentes aos principais picos obtidos com o DRX do catalisador A1. A coluna I/I_0 indica a intensidade relativa dos picos em comparação com o maior pico de difração.

Tabela 19 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A1.

Pico	2 θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição	Pico	2 θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição
1	20,04	30	α -Al ₂ O ₃	5	45,31	47	α -Al ₂ O ₃
2	31,00	72	ZnAl ₂ O ₄	6	58,82	32	ZnO
3	32,32	82	CuO	7	65,30	61	CuAlO ₂
4	37,28	100	α -Al ₂ O ₃	8	66,64	63	α -Al ₂ O ₃

Pela **Tabela 19**, pode-se verificar a presença de algumas fases cristalinas de alumina, juntamente com a tenorita (CuO), a zincita (ZnO) e algumas fases metálicas compostas, que indicam diferentes interações entre os metais e o suporte.

A **Figura 23** mostra o difratograma do catalisador A2, assim como a **Tabela 20**, na qual se encontram os dados de difração para este catalisador.

**Figura 23** – Difratograma de Raios X do catalisador A2.**Tabela 20** – Dados de Difração de Raios X do catalisador A2.

Pico	2 θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição	Pico	2 θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição
1	32,26	9	CuO	5	58,34	15	ZnO
2	35,73	100	CuO	6	61,73	15	CuAlO ₂
3	39,14	77	ZnO	7	65,77	17	CuO
4	48,11	18	α -Al ₂ O ₃	8	68,38	14	CuAl ₂ O ₄

Comparando-se as **Figuras 22 e 23**, pode-se perceber que a cristalinidade (tamanho e frequência dos picos) aumentou do catalisador A1 para o catalisador A2, pois a quantidade de Cu e Zn aumentou. Observando-se a **Tabela 20**, verifica-se uma maior presença de picos relativos aos cristalitos destes metais.

As **Figuras 24, 25 e 26** mostram os difratogramas dos catalisadores A3, A4 e A5, respectivamente, e nas **Tabelas 21, 22 e 23** encontram-se os dados de difração para estes catalisadores.

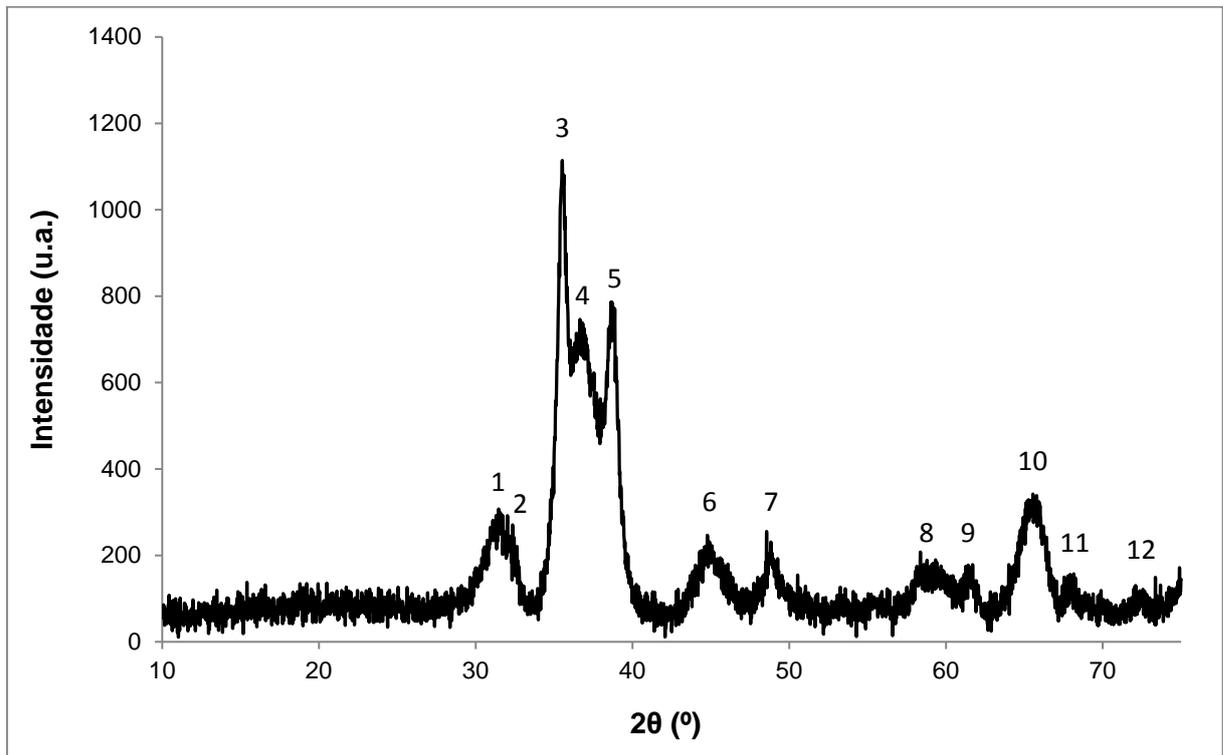


Figura 24 – Difratograma de Raios X do catalisador A3.

Tabela 21 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A3.

Pico	2θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição	Pico	2θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição
1	31,44	32	CuAl ₂ O ₄	7	48,83	15	CuAlO ₂
2	32,43	29	CuO	8	58,33	18	CuO/Al ₂ O ₃
3	35,45	100	CuO	9	61,59	18	CuAlO ₂
4	36,84	69	α-Al ₂ O ₃	10	65,89	33	CuO
5	38,80	68	ZnO	11	68,02	14	CuAl ₂ O ₄
6	45,04	17	ZnAl ₂ O ₄	12	72,28	5	CuO

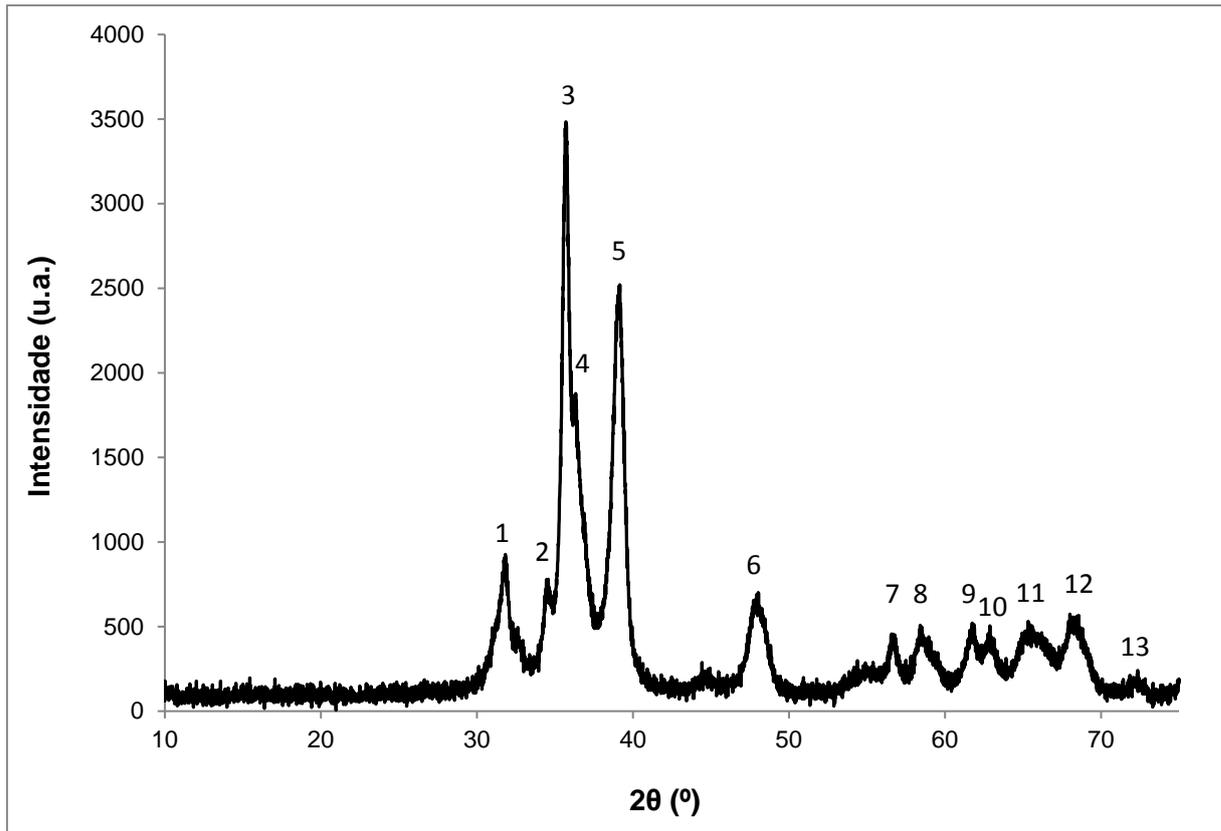


Figura 25 – Difratoograma de Raios X do catalisador A4.

Tabela 22 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A4.

Pico	2θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição
1	31,81	26	α-Al ₂ O ₃
2	34,42	19	α-Al ₂ O ₃
3	35,66	100	CuO
4	36,30	52	ZnO
5	39,13	73	CuO/Al ₂ O ₃
6	47,69	16	ZnO/Al ₂ O ₃
7	56,64	11	ZnO
8	58,45	12	CuO
9	61,74	12	CuO
10	62,91	10	ZnAl ₂ O ₄
11	65,36	12	CuAl ₂ O ₄
12	68,03	14	CuO.Al ₂ O ₃
13	72,37	3	CuO

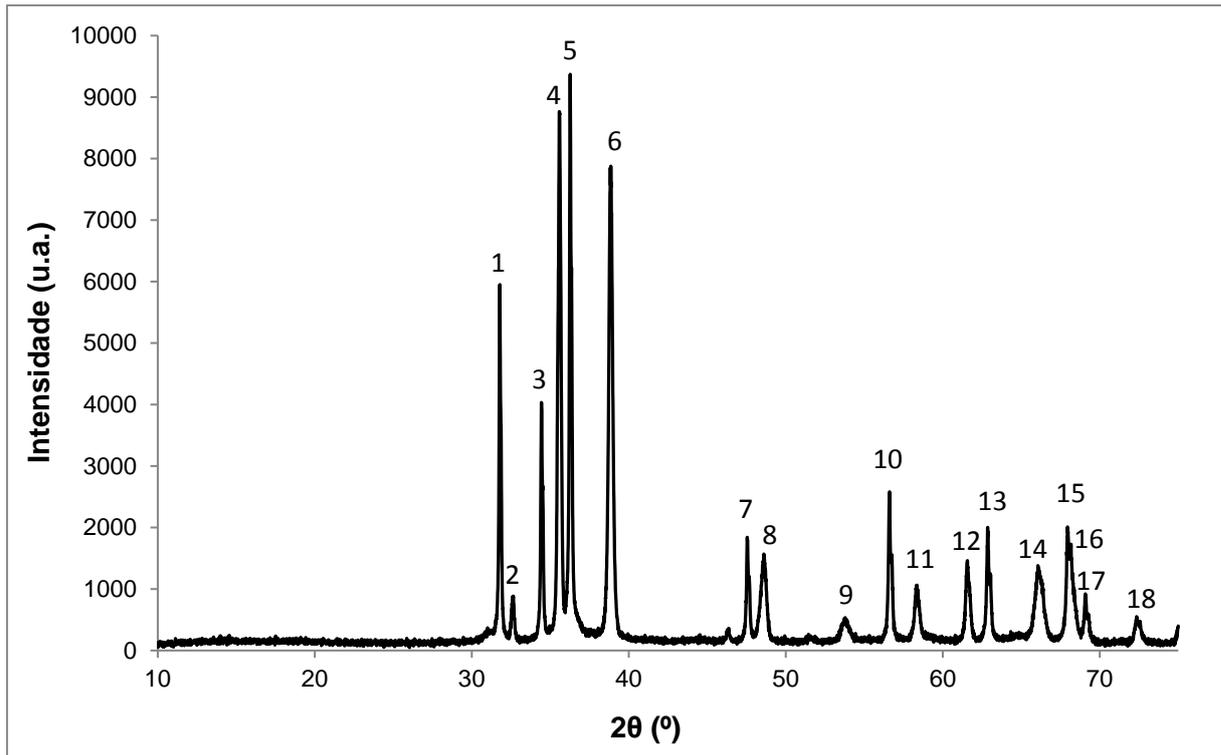


Figura 26 – Difratoograma de Raios X do catalisador A5.

Tabela 23 – Dados de Difração de Raios X do catalisador A5.

Pico	2θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição	Pico	2θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição
1	31,78	63	α-Al ₂ O ₃	10	56,61	27	ZnO
2	32,65	8	α-Al ₂ O ₃	11	58,32	10	CuO
3	34,44	42	ZnO	12	61,55	15	α-Al ₂ O ₃
4	35,58	93	CuO/Al ₂ O ₃	13	62,87	19	ZnO
5	36,27	100	ZnO	14	66,36	10	ZnO
6	38,82	80	CuO/Al ₂ O ₃	15	67,94	19	CuO
7	47,55	18	ZnO	16	68,15	18	ZnO
8	48,62	15	CuO/Al ₂ O ₃	17	69,09	9	CuO
9	53,72	4	CuO	18	72,35	5	CuO

Como pode ser observado nas **Figuras 24, 25 e 26**, a cristalinidade do material foi aumentando conforme aumentou-se a quantidade de cobre e zinco nos catalisadores (i.e. diminuindo-se a de alumina). O catalisador A5 se mostrou o mais cristalino, sendo as principais fases presentes a tenorita (CuO) monoclinica e a zincita (ZnO) hexagonal, também encontradas por KHOSHBIN et al. (2013) em seus nano-catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA).

Comparando-se as **Figuras 22 a 26**, verifica-se que aumentando-se a proporção de cobre e zinco, a intensidade e a quantidade dos picos dos

difratogramas aumentaram. Além disso, foi verificada a presença não só das fases esperadas (Al_2O_3 , CuO e ZnO), mas também de fases metálicas compostas (ZnAl_2O_4 , CuAl_2O_4 e CuAlO_2), indicando uma diferente interação suporte-fase ativa.

Também pode ser observado que os picos de difração de maior intensidade, para todos os catalisadores, encontraram-se entre os ângulos 2θ de 30 a 40°, mesmo resultado encontrado por outros pesquisadores (EREÑA et al., 2013; SIERRA et al., 2011).

Com relação à atribuição dos picos, EREÑA et al. (2003) verificaram para o catalisador CZA, preparado pelo método de coprecipitação, picos de CuO (com ângulos 2θ de 35.5, 38.7, 48.6, 53.4, 58.4, 61.5, 68.0), de ZnO (31.8, 34.3, 36.2, 47.5, 56.6, 62.8) e de Al_2O_3 (35.2, 37.8, 43.4, 46.2, 57.6, 66.6, 68.3), que algumas vezes se sobrepuseram. ABOUL-FOTOUH (2014) produziu catalisadores CZA por meio de impregnação úmida com irradiação ultrassônica e obteve picos nos difratogramas correspondentes à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. EREÑA et al. (2013) atribuíram alguns picos de difração do catalisador CZA preparado por coprecipitação a compostos de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\cdot(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuZn}_4\cdot(\text{OH})_6\cdot(\text{CO}_3)_2$, além de CuO e ZnO . TURCO et al. (2004) também encontraram aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) em seus catalisadores.

Portanto, os compostos encontrados pela análise dos difratogramas de Raios X dos catalisadores sol-gel calcinados estão de acordo com os encontrados na literatura para o catalisador $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$.

Para fins de comparação, também foi realizado o DRX do catalisador HiFUEL R120. O difratograma resultante é apresentado na **Figura 27**, e na **Tabela 24** constam os dados de difração para este catalisador.

Pela **Figura 27** pode-se observar que o catalisador comercial apresentou uma estrutura cristalina bem diferente da dos catalisadores sol-gel, sendo que os picos de maior intensidade se encontraram na faixa de 10 a 30°. Além disso, foi verificada a presença de MgO , Fe_2O_3 e Na_2O_2 , pois o HiFUEL R120 possui traços destes metais.

Com relação à cristalinidade (verificada pela intensidade e quantidade de picos), o catalisador comercial se apresentou mais cristalino que os catalisadores A1, A2 e A3 e menos cristalino que os catalisadores A4 e A5.

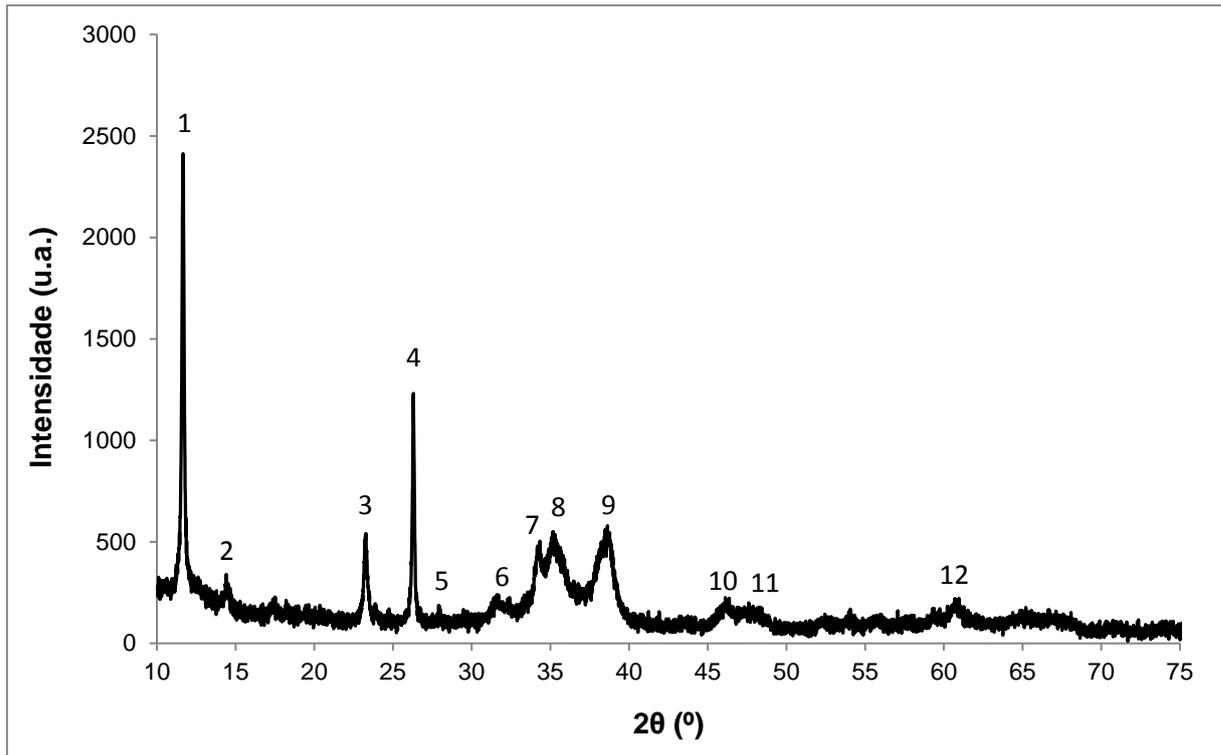


Figura 27 – Difratoograma de Raios X do catalisador HiFUEL R120.

Tabela 24 – Dados de Difração de Raios X do catalisador HiFUEL R120.

Pico	2θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição	Pico	2θ (°)	I/I ₀ (%)	Atribuição
1	11,66	100	CuO	7	34,34	15	Al ₂ O ₃
2	14,41	7	Fe ₂ O ₃	8	35,17	18	CuO
3	23,28	19	ZnO	9	38,63	20	ZnO
4	26,30	51	Al ₂ O ₃	10	46,12	6	CuO
5	27,90	3	Na ₂ O ₂	11	47,60	4	Al ₂ O ₃
6	31,40	4	CuAl ₂ O ₄	12	60,70	4	MgO

4.1.5 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

Os perfis de redução obtidos para todos os catalisadores encontram-se na **Figura 28**. As massas de cada catalisador utilizadas na análise constam no **Anexo A** (Tabela A.2).

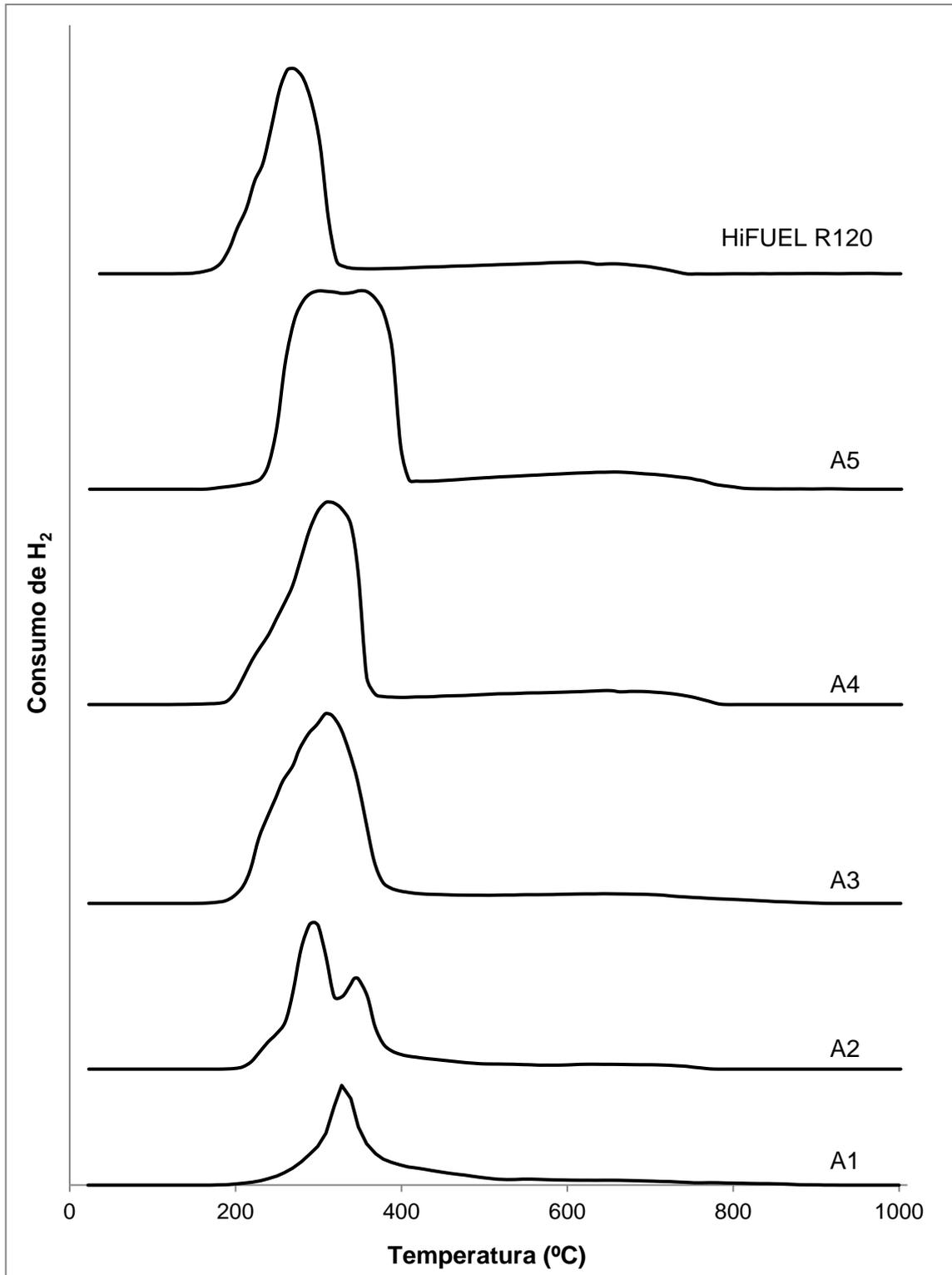


Figura 28 – Perfis de redução para os catalisadores sol-gel calcinados e para o catalisador comercial.

Pela **Figura 28** pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram picos de redução entre 200 °C e 450 °C. Estes picos são característicos da redução

do óxido de cobre ($\text{Cu}^{2+}\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$). Na literatura, reportam-se picos de redução em diferentes temperaturas para o óxido de cobre puro: 435 °C (SCHMAL, 2011); 295 °C (HORNÉS et al., 2009); 231 °C (FIERRO et al., 1996). Essas diferenças ocorrem pois os perfis de redução dependem do método de preparo dos catalisadores e das condições experimentais empregadas nas análises (vazão e composição da corrente redutora, tamanho e formato do reator, tamanho e forma das partículas de catalisador, rampa de aquecimento, entre outras). Portanto, não é possível comparar as temperaturas dos picos de redução com os da literatura.

Com a mudança da composição dos catalisadores, os picos e as formas dos perfis de redução também mudaram. Para os catalisadores A2 e A5, além da mudança na forma da curva, verificou-se a ocorrência de um segundo pico de redução. O primeiro pico pode ser atribuído a espécies de CuO altamente dispersas, enquanto que o segundo pico possui contribuições do CuO menos acessível e mais concentrado na matriz porosa. FIERRO et al. (1996) encontraram resultados semelhantes, verificando a ocorrência de dois picos de redução para catalisadores CuO-ZnO, dependendo da razão Cu/Zn. LUO et al. (2005) verificaram a presença de dois e três picos de redução para catalisadores CuO/Al₂O₃ somente variando-se a temperatura de calcinação, e atribuíram os picos a temperaturas mais altas ao CuAl₂O₄.

Pela **Figura 28** também se observa a formação de um pico mais largo, não definido, nos perfis de redução entre as temperaturas de 500 °C e 800 °C. Este “pico largo” pode ser atribuído à presença de interações mais fortes entre o cobre, o zinco e o suporte, conforme visto nos resultados de DRX, se tornando mais proeminente com o aumento da concentração de cobre e zinco no catalisador. Como a alumina e o óxido de zinco não se reduzem (FIERRO et al., 1996; GONÇALVES, 2004), pode-se considerar que os perfis da **Figura 28** correspondem à redução de compostos de cobre (a maior parte sendo CuO).

ZUO et al. (2013) encontraram dois picos de redução para o catalisador CuO-ZnO-Al₂O₃: um a 256 °C, atribuído ao CuO, e outro a 348 °C, atribuído a espécies de cobre com forte interação com o zinco ou óxido de alumínio. DURGA KUMARI et al. (2002) prepararam catalisadores CuO-ZnO-Al₂O₃ por coprecipitação e encontraram picos de redução entre 230 e 250 °C para estes. Portanto, os resultados encontrados estão dentro do esperado para estes materiais, sendo que o catalisador A4 apresentou o perfil mais parecido com o do HiFUEL R120.

A **Tabela 25** mostra as temperaturas de todos os picos de redução dos catalisadores, além das temperaturas dos respectivos “picos largos”.

Tabela 25 – Temperaturas dos picos de redução dos catalisadores.

Catalisador	Temperaturas (°C)		
	1º pico (CuO)	2º pico (CuO)	“pico largo” (Cu+Zn+Al)
A1	328	-	-
A2	295	343	633
A3	310	-	643
A4	313	-	644
A5	300	350	655
HiFUEL R120	267	-	617

Por meio dos picos de redução da **Figura 28** foram calculadas as quantidades de óxidos redutíveis presentes em cada catalisador. A demonstração desse cálculo é apresentada no **Anexo B**. Os resultados são mostrados na **Tabela 26**.

Tabela 26 – Quantidades de óxidos redutíveis presentes nos catalisadores.

Catalisador	Massa de Cu reduzida (mg)	Massa de Cu total da amostra (mg)	% do Cu reduzido
A1	4,1	5,3	77
A2	6,4	7,8	83
A3	9,7	11,1	87
A4	10,1	11,7	87
A5	12,9	13,6	95
HiFUEL R120	7,9	10,0	79

Pela **Tabela 26** verifica-se que as porcentagens dos óxidos reduzidos são altas, aumentando com a quantidade de Cu e Zn presentes na amostra. Isso pode ocorrer por duas razões: o zinco aumenta a dispersão da fase ativa redutível (Cu), tornando mais fácil sua redução; ou devido à inclusão de Cu na matriz sol-gel, o que dificulta a redução deste no catalisador com maior teor de alumina.

4.1.6 – Dessorção à Temperatura Programada de NH₃ (DTP)

Os perfis de dessorção de NH₃ para todos os catalisadores calcinados são apresentados nas **Figuras 29 e 30**, com as linhas de base já diminuídas.

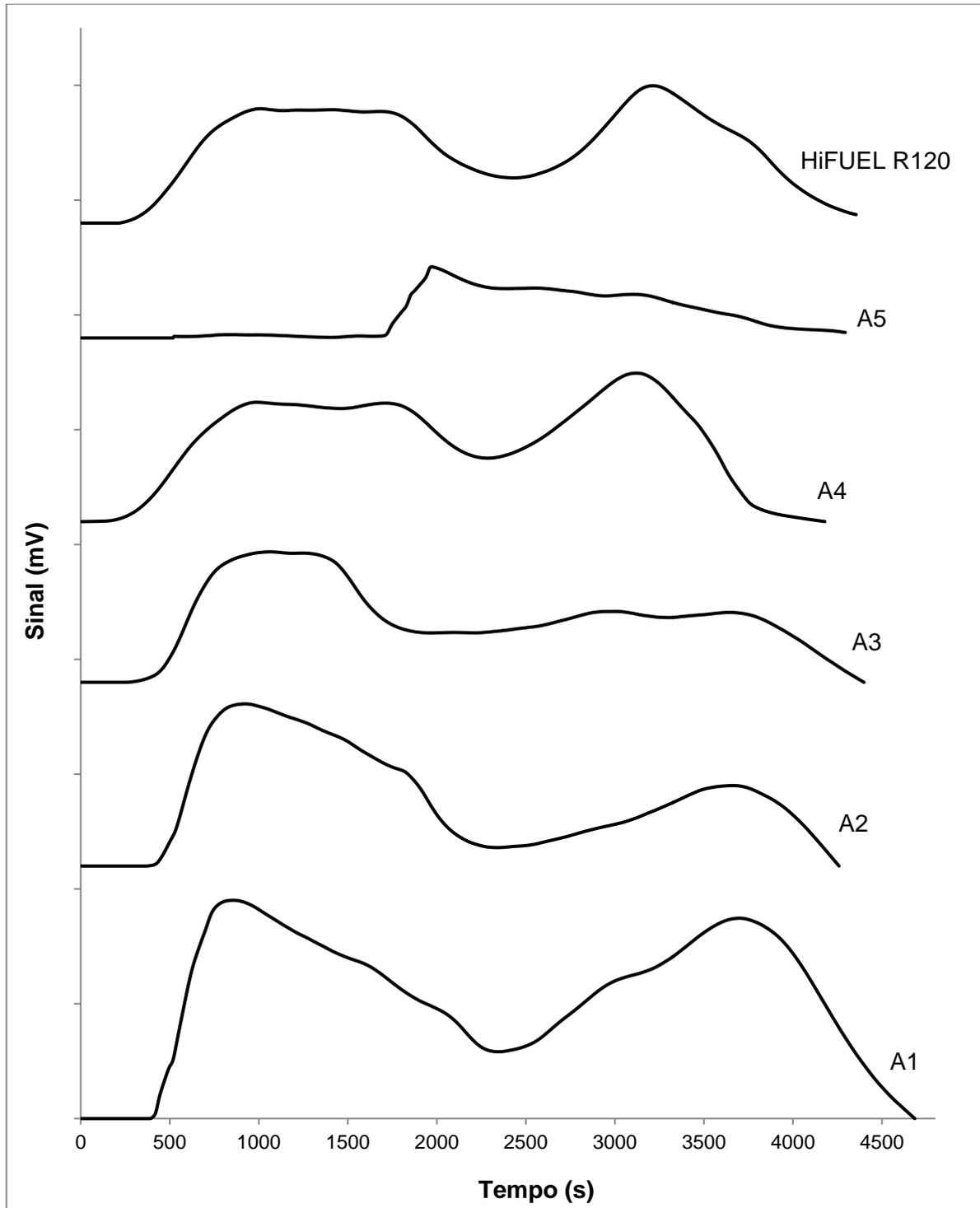


Figura 29 – Perfis de dessorção de NH₃ dos catalisadores em função do tempo.

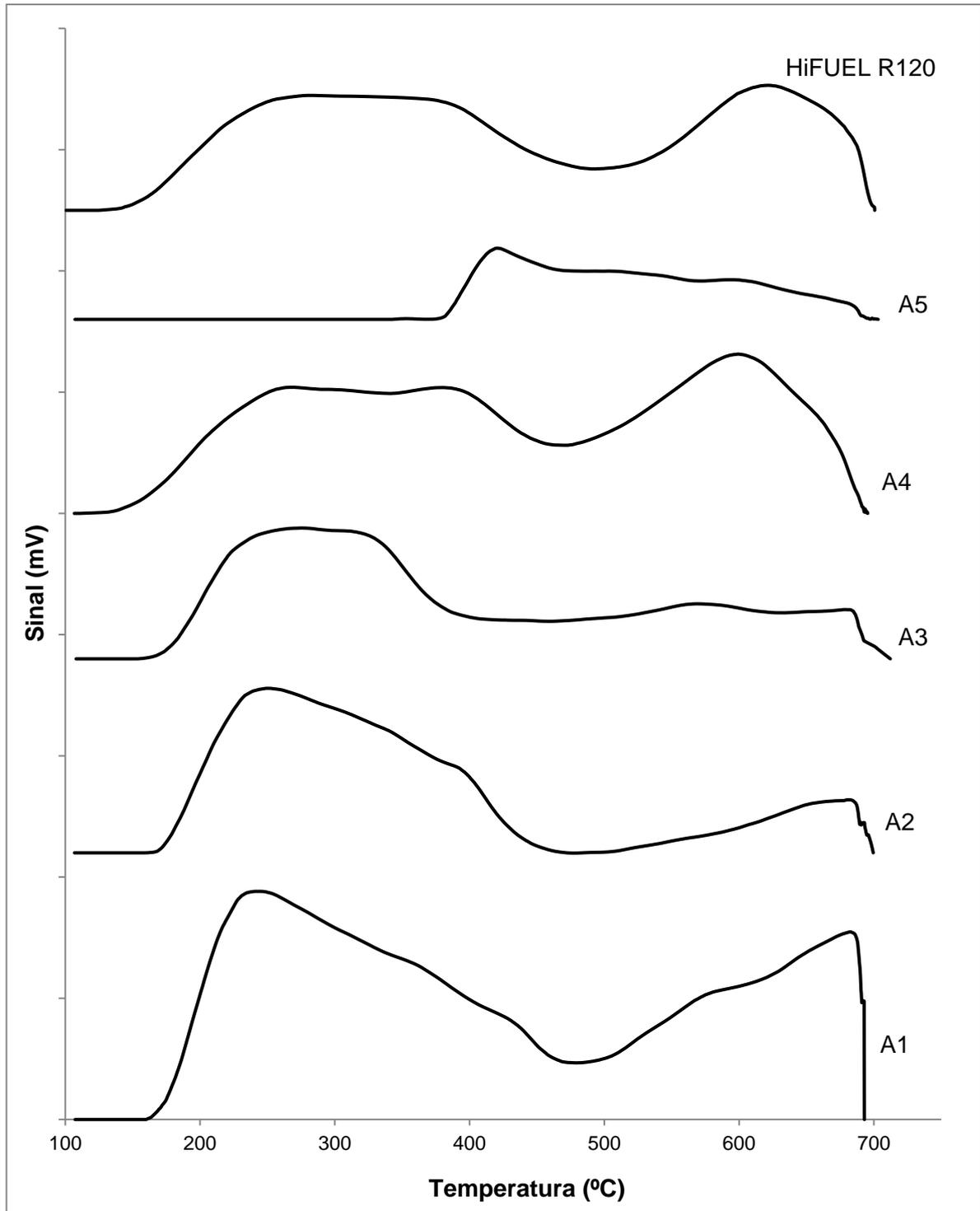


Figura 30 – Perfis de dessorção de NH₃ dos catalisadores em função da temperatura.

Conforme pode ser observado nas **Figuras 29 e 30**, os perfis de dessorção de amônia apresentaram, praticamente todos, dois picos principais de dessorção. O primeiro pico, a temperaturas mais baixas, é relativo aos sítios ácidos mais fracos e

o segundo, a temperaturas mais altas, relaciona-se com os sítios ácidos mais fortes (KHOSHBIN et al., 2013; WANG et al., 2014; ZHANG et al., 2011).

As curvas de dessorção podem, entretanto, apresentar mais que 2 picos, o que indicaria a presença de sítios de forças ácidas variáveis (TURCO et al., 2004; ZHANG et al., 2011). A longa cauda apresentada pelo catalisador A5 é indicativo de uma ampla distribuição de forças ácidas, com o prevailecimento da contribuição das espécies de Al_2O_3 (TURCO et al., 2004).

O perfil de dessorção do catalisador A4 foi o que mais se assemelhou ao do catalisador comercial (os dois apresentaram um formato bem parecido).

Por meio dos perfis de dessorção de NH_3 , foram calculadas as quantidades de sítios ácidos presentes nos catalisadores, conforme descrito no **Anexo C**. Os resultados são apresentados na **Tabela 27**.

Tabela 27 – Resultados da acidez dos catalisadores por meio do DTP- NH_3 .

Catalisador	Acidez (mmol $NH_3/g_{cat.}$)
A1	0,613
A2	0,305
A3	0,304
A4	0,351
A5	0,112
HiFUEL R120	0,373

Pela **Tabela 27** verifica-se que a acidez tende a diminuir com o aumento da quantidade de fase ativa, o que está de acordo com resultados obtidos por outros pesquisadores (FENG et al., 2011; KHOSHBIN et al., 2013). Pode-se verificar também que o catalisador A4 foi o que apresentou acidez mais parecida com a do catalisador comercial.

4.1.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A **Figura 31** mostra as micrografias do catalisador A1 calcinado. Para este catalisador, que possui a menor quantidade de cobre e zinco, observa-se uma estrutura porosa e uma superfície rugosa com elevações e rachaduras, de formas

não definidas, o que pode ser indicativo de uma hidrólise incompleta quando do preparo do catalisador.

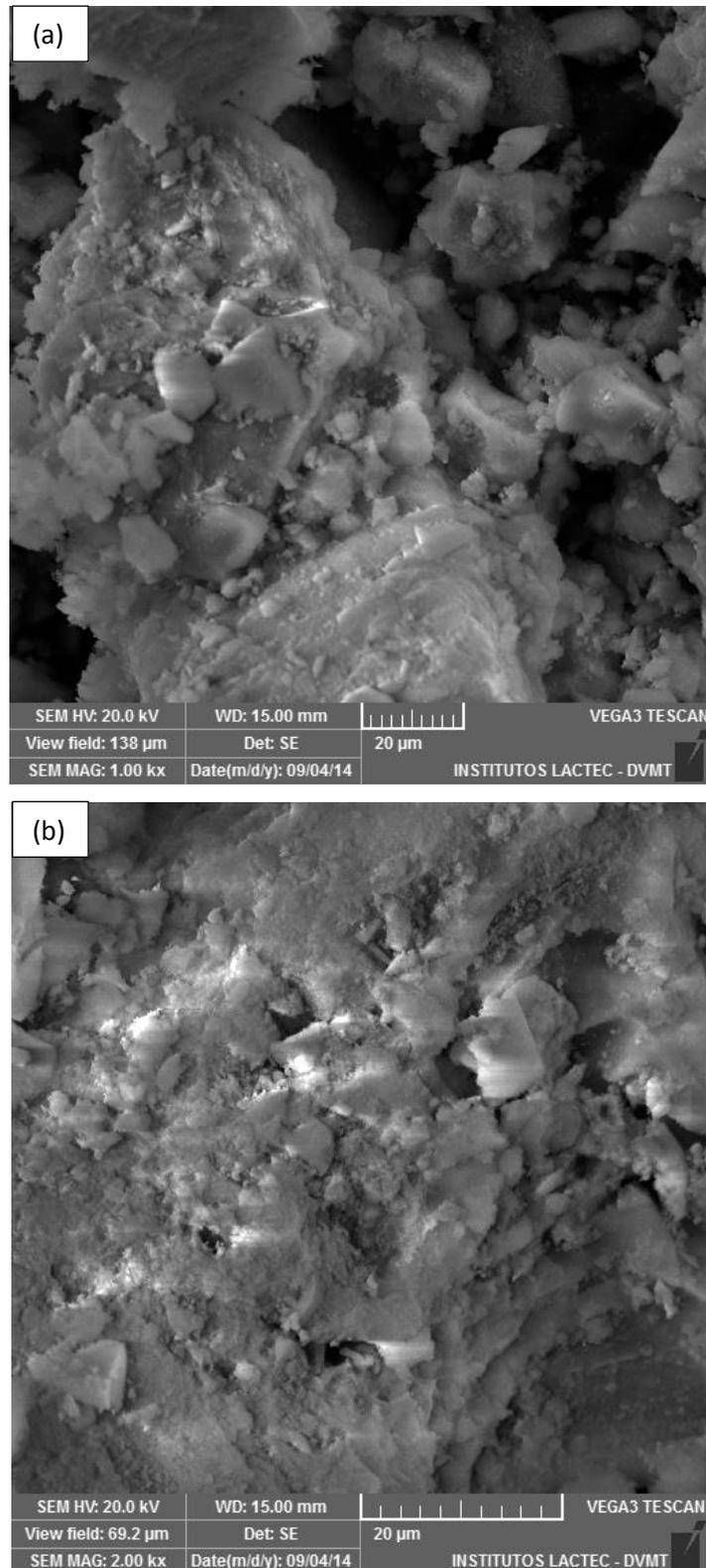


Figura 31 – Micrografias do catalisador A1 calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes e (b) 2000 vezes.

A **Figura 32** mostra as micrografias do catalisador A2 calcinado. Pode-se observar que este catalisador possui uma estrutura bem porosa e rugosa e com formas não regulares.

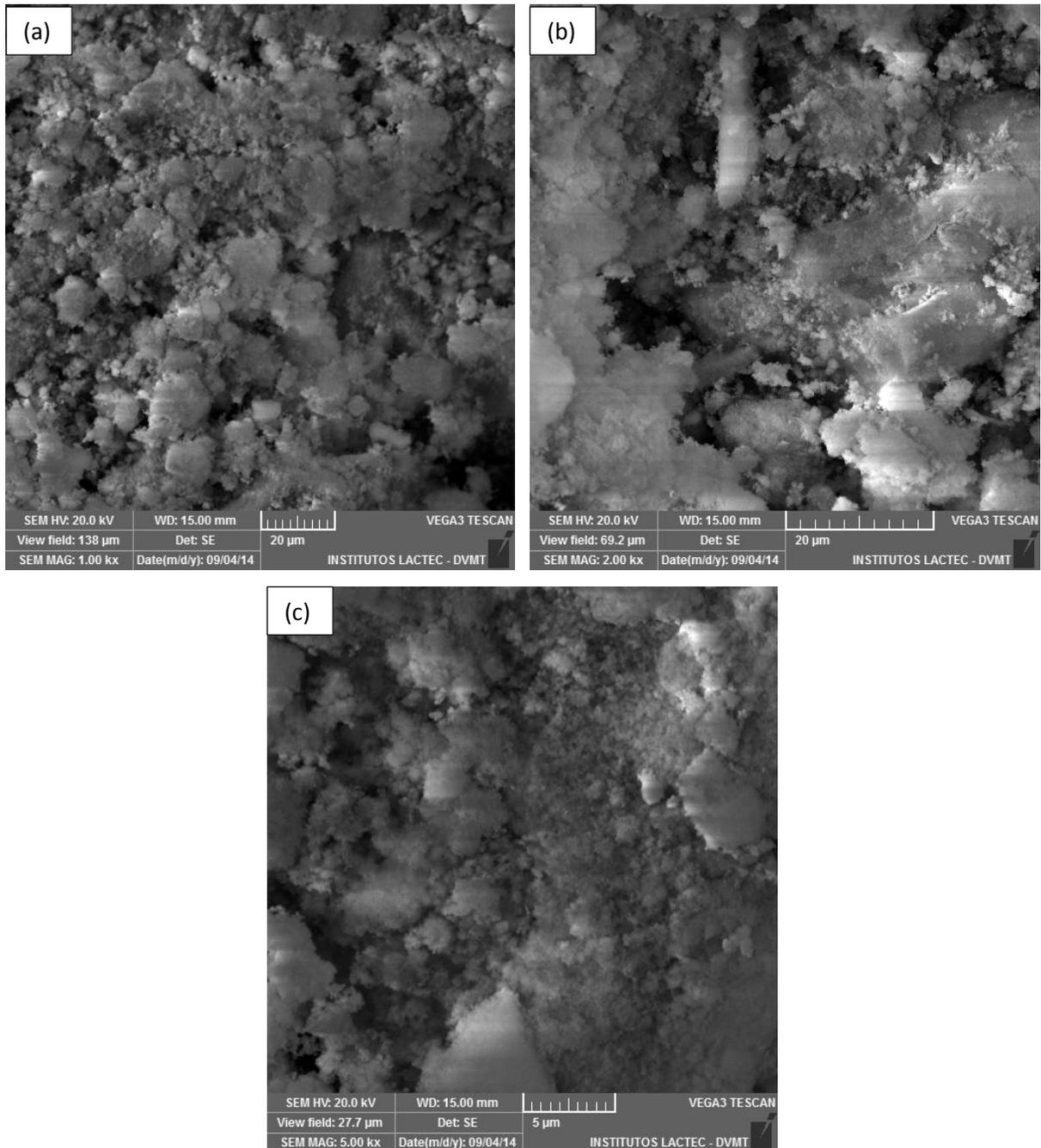


Figura 32 – Micrografias do catalisador A2 calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes; (b) 2000 vezes e (c) 5000 vezes.

As **Figuras 33** e **34** mostram as micrografias do catalisador A3 não calcinado e calcinado, respectivamente.

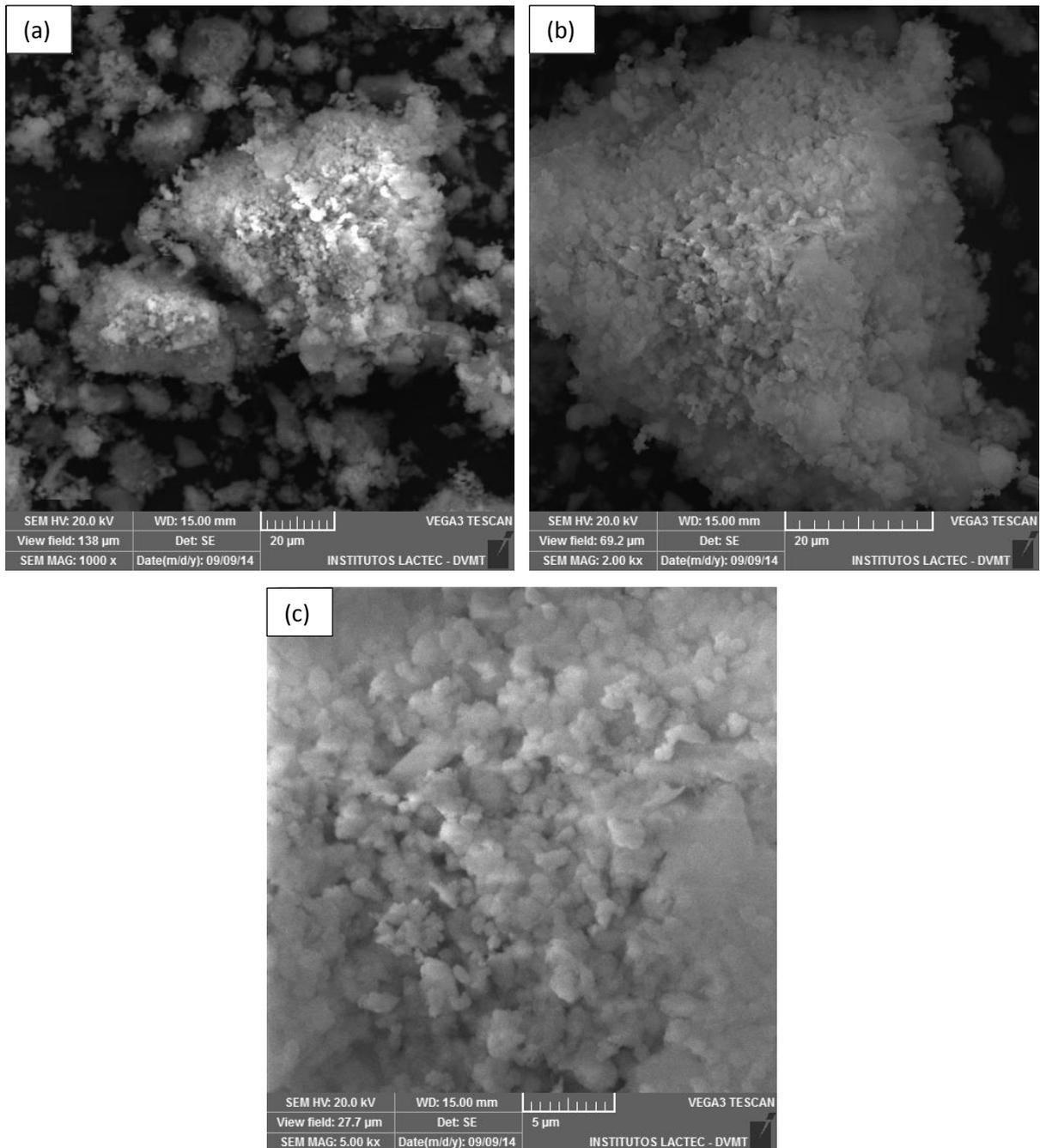


Figura 33 – Micrografias do catalisador A3 não calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes; (b) 2000 vezes e (c) 5000 vezes.

Pela **Figura 33** pode-se observar a presença de lamelas características de uma rede tridimensional (gel) formada na gelatinização do catalisador. Após a calcinação (**Figura 34**), o catalisador exibiu uma estrutura mais sinterizada e menos porosa, mas ainda assim bastante rugosa. Os catalisadores A1, A2 e A3, que possuíam menor quantidade de cobre e zinco, apresentaram uma superfície irregular, porém bem porosa, o que justifica suas elevadas áreas específicas.

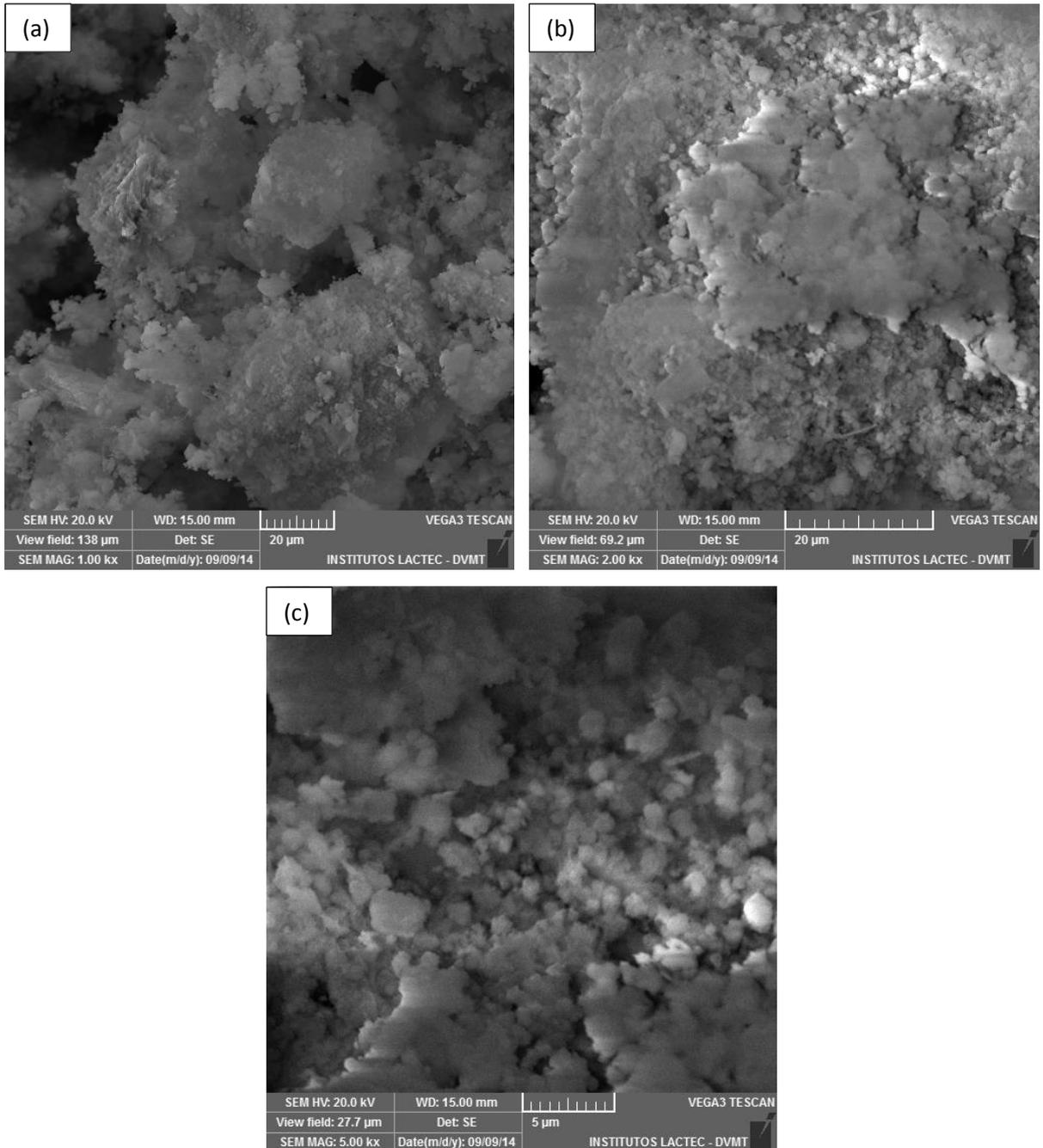


Figura 34 – Micrografias do catalisador A3 calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes; (b) 2000 vezes e (c) 5000 vezes.

Na **Figura 35** consta a micrografia do catalisador A4 não calcinado.

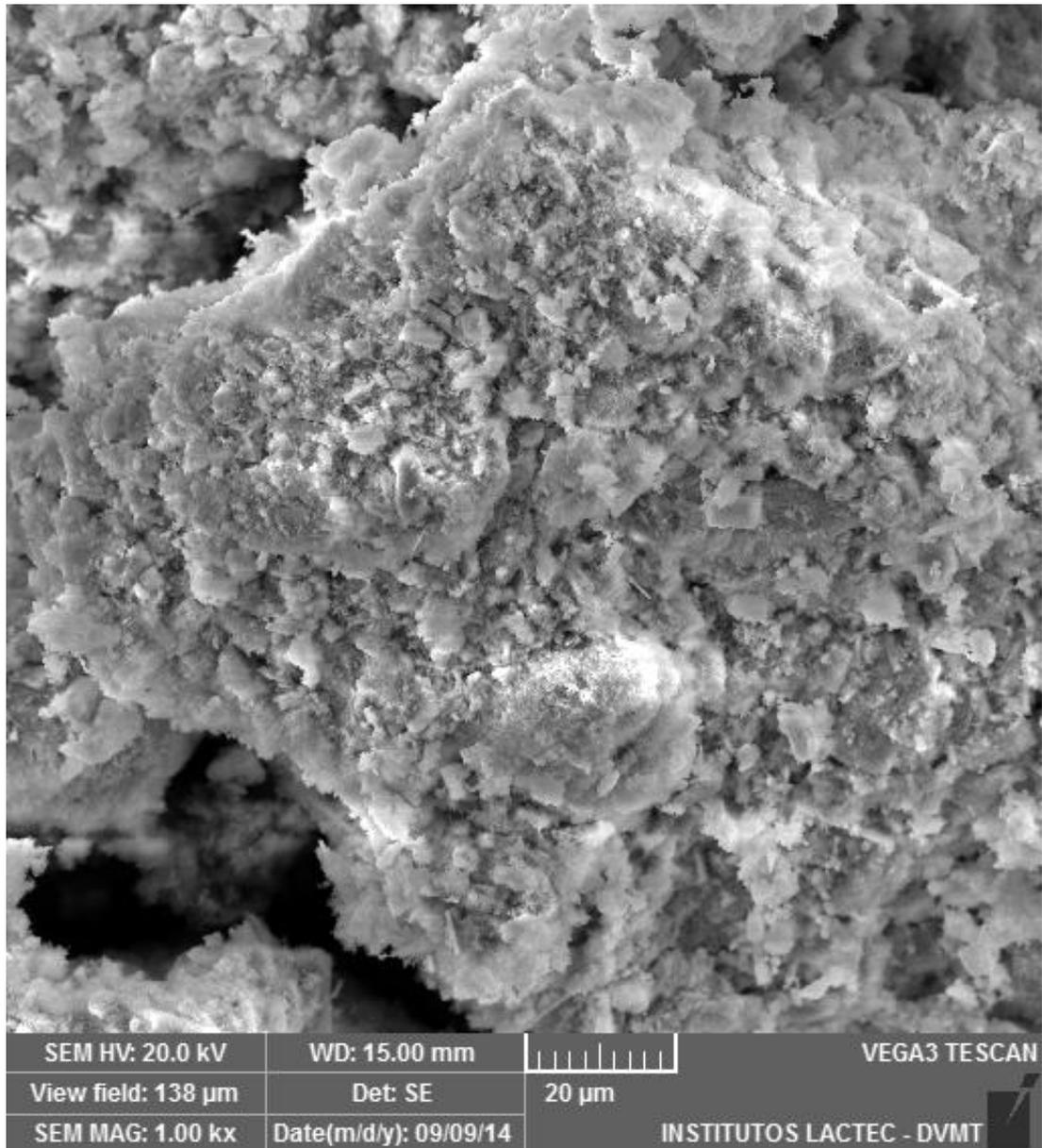


Figura 35 – Micrografia do catalisador A4 não calcinado, com aumento de 1000 vezes.

Pela **Figura 35** percebe-se a estrutura tridimensional clara formada pelo processo sol-gel, com muitas lamelas dispersas pela superfície do catalisador, que se apresentou poroso e bastante rugoso.

Nas **Figuras 36** e **37** constam as micrografias do catalisador A5 não calcinado e calcinado, respectivamente.

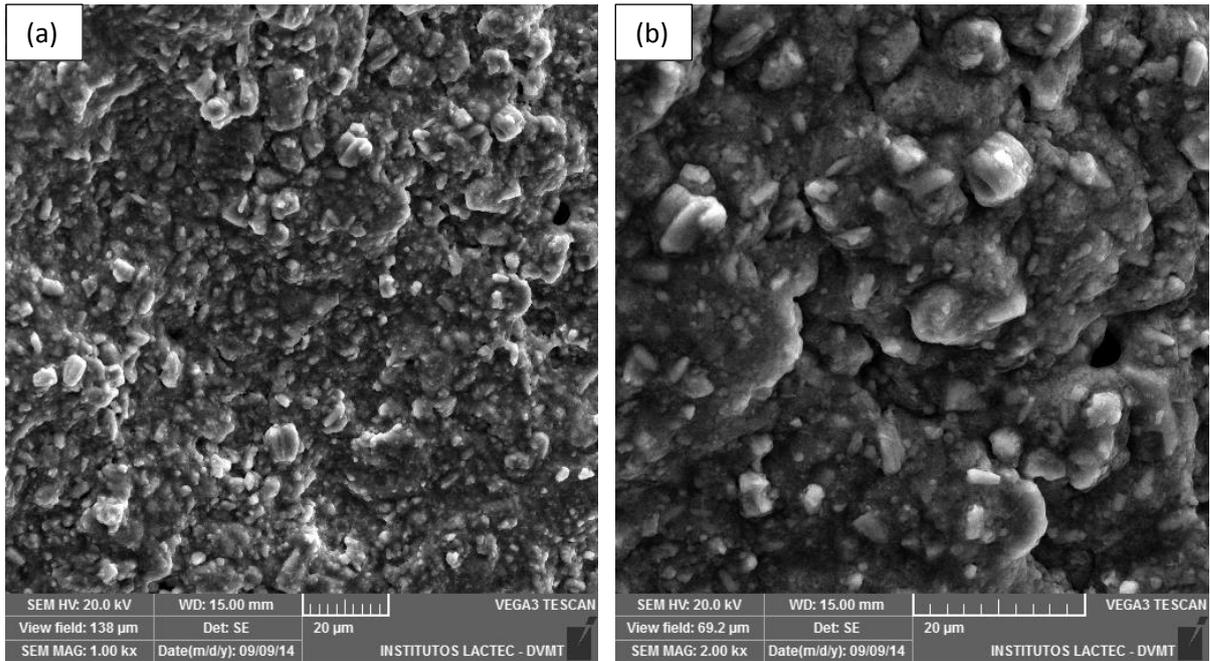


Figura 36 – Micrografias do catalisador A5 não calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes e (b) 2000 vezes.

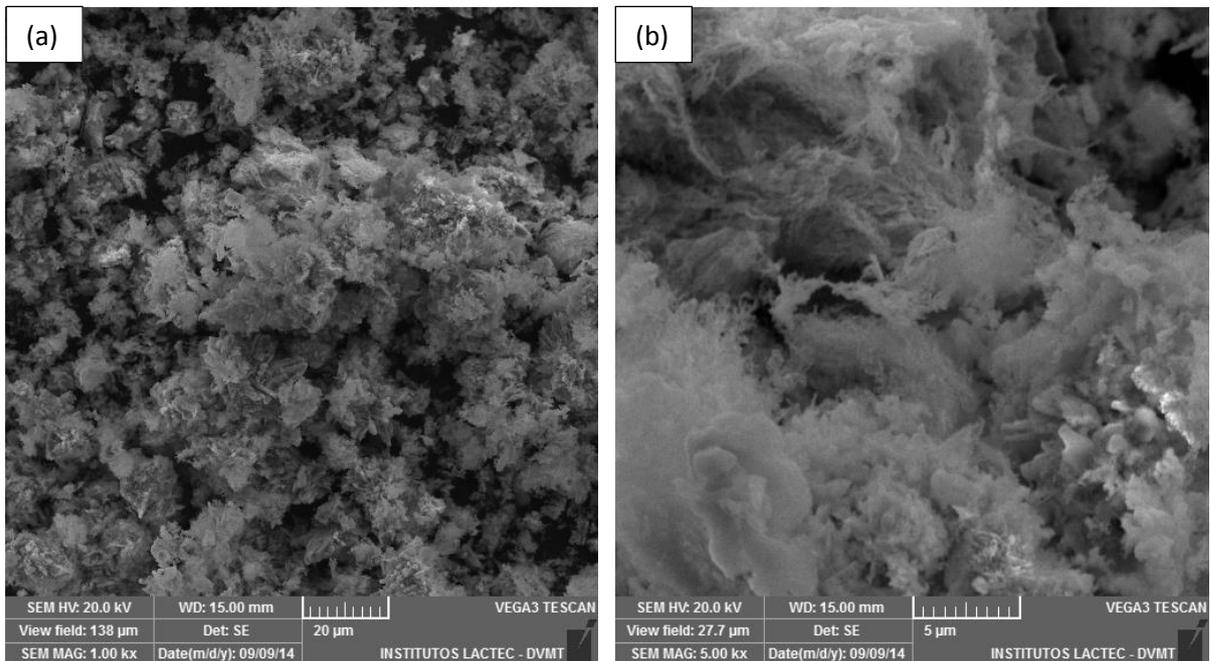


Figura 37 – Micrografias do catalisador A5 calcinado. Aumento de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.

Na **Figura 36** verifica-se uma estrutura bem rugosa e regular, mas não muito porosa para o catalisador A5 não calcinado. Para esse catalisador se observa uma massa mais sólida na superfície, devido à alta concentração dos metais Cu e Zn.

Entretanto, quando da calcinação deste (**Figura 37**), houve a abertura de mais poros e a superfície se tornou mais rugosa. Pela **Figura 37b** observa-se que a gelatinização não ocorreu por completo, pois existem algumas áreas da superfície que se assemelham a uma espuma, enquanto só uma parte aparenta ser lamelar e formar uma rede tridimensional característica do processo sol-gel. Portanto, pode-se inferir que este catalisador também não passou por uma hidrólise completa no seu preparo.

Na **Figura 38** constam as micrografias do catalisador comercial HiFUEL R120, realizadas para fins de comparação.

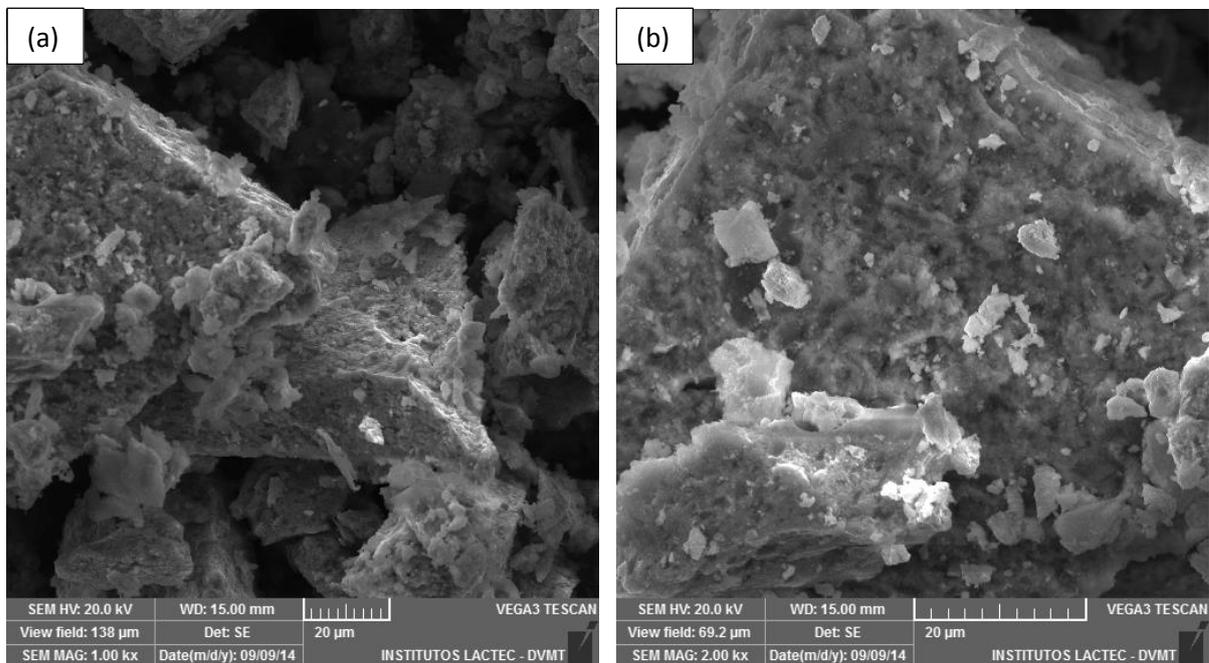


Figura 38 – Micrografias do catalisador HiFUEL R120. Aumento de (a) 1000 vezes e (b) 2000 vezes.

Pela **Figura 38** nota-se que o catalisador comercial apresenta uma superfície rugosa e porosa, mas não lamelar, com formas desorganizadas presentes na sua superfície. Também verifica-se a presença de cantos e quinas na sua estrutura.

4.2 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Previamente a cada reação, injetava-se no cromatógrafo a mistura gasosa padrão, a fim de obter a área correspondente ao pico de cada componente desta mistura, para o posterior cálculo da fração molar dos produtos da mistura gasosa proveniente do reator.

O cromatograma típico e as áreas de cada pico correspondente aos componentes da mistura gasosa padrão situam-se no **Anexo D**.

4.2.1 – Cálculo das frações molares dos componentes na saída do reator

Ao sair do reator, o efluente separava-se em duas correntes distintas: uma gasosa (contendo os produtos da reação) e outra líquida, contendo os reagentes não reagidos. Conforme mencionado na Revisão Bibliográfica, a reação de reforma a vapor de metanol possui como produtos H_2 , CO_2 e CO . Portanto, no efluente líquido havia apenas água e metanol não reagidos, fato comprovado pela cromatografia líquida realizada neste efluente (no mesmo equipamento em que realizou-se a cromatografia gasosa), que foi recolhido na saída do separador de fases e armazenado após o término de cada reação.

Nas condições experimentais utilizadas, não se verificou a formação de CO , o que pode ter três causas: todos os catalisadores, para essas condições, possuem uma seletividade para H_2 e CO_2 de 100%; ou houve a formação de CO pela decomposição do metanol, mas que imediatamente reagiu com a água formando CO_2 e H_2 pela reação WGS; ou o CO pode ter se formado em concentração inferior ao limite de detecção do cromatógrafo.

O cálculo da vazão molar de cada componente gasoso (j) na saída do reator se dá pela Equação 29, considerando-se a lei dos gases ideais:

$$\dot{n}_j = \frac{P \cdot \dot{V}_j}{R \cdot T} \quad (29)$$

Em que T é a temperatura ambiente, pois a vazão volumétrica \dot{V} é medida no bolhometro, que é aberto à atmosfera. Portanto, precisa-se calcular a vazão volumétrica de cada produto na corrente efluente. Isto é feito a partir da Equação 30:

$$\dot{V}_j = \dot{V} \cdot \frac{A_j \cdot \frac{y_j^{\text{pad}}}{A_j^{\text{pad}}}}{\sum_{i=1}^j \left(A_i \cdot \frac{y_i^{\text{pad}}}{A_i^{\text{pad}}} \right)} \quad (30)$$

Em que:

\dot{V} é a vazão volumétrica total medida no bolhômetro;

A_j é a área do pico do componente j , obtida no cromatograma, a cada injeção da amostra;

A_j^{pad} é a área do pico do componente j da mistura gasosa padrão;

y_j^{pad} é a fração molar do componente j na mistura gasosa padrão (**Tabela 14**).

De acordo com as três reações que podem ocorrer na reforma a vapor de metanol, para cada mol de CO_2 formado, 1 mol de metanol e 1 mol de água reagiram. Portanto, na corrente de saída do reator, as vazões molares de água e metanol são:

$$\dot{n}_{\text{água}}^s = \dot{n}_{\text{água}}^e - \dot{n}_{\text{CO}_2}^s \quad (31)$$

$$\dot{n}_{\text{met}}^s = \dot{n}_{\text{met}}^e - \dot{n}_{\text{CO}_2}^s \quad (32)$$

Em que \underline{e} indica a corrente que entra e \underline{s} indica a corrente que sai. As vazões molares das correntes de alimentação do reator foram dadas na **Tabela 12**. As frações molares da corrente de saída do reator são calculadas pela Equação 33:

$$x_j = \frac{\dot{n}_j^s}{\dot{n}_{\text{total}}^s} \quad (33)$$

Utilizando as Equações 29 a 33 foram calculadas as vazões e frações molares de cada componente durante o tempo de reação. Os resultados para todos os catalisadores são apresentados nas **Figuras 39 a 50**. Nestas Figuras também constam as temperaturas do reator tomadas em cada medida. A temperatura reacional apresentou variações pois a reação de reforma a vapor de metanol é endotérmica: com uma temperatura maior, a velocidade de reação era maior; com isso, a temperatura diminuía mais rapidamente do que o forno conseguia suprir de calor. Ao cair a temperatura, a velocidade de reação diminuía e então o forno conseguia suprir o calor requerido para a reação e aumentava a temperatura novamente. Ao ocorrer isso, a velocidade de reação voltava a aumentar; assim, esse ciclo se repetia até o final da reação.

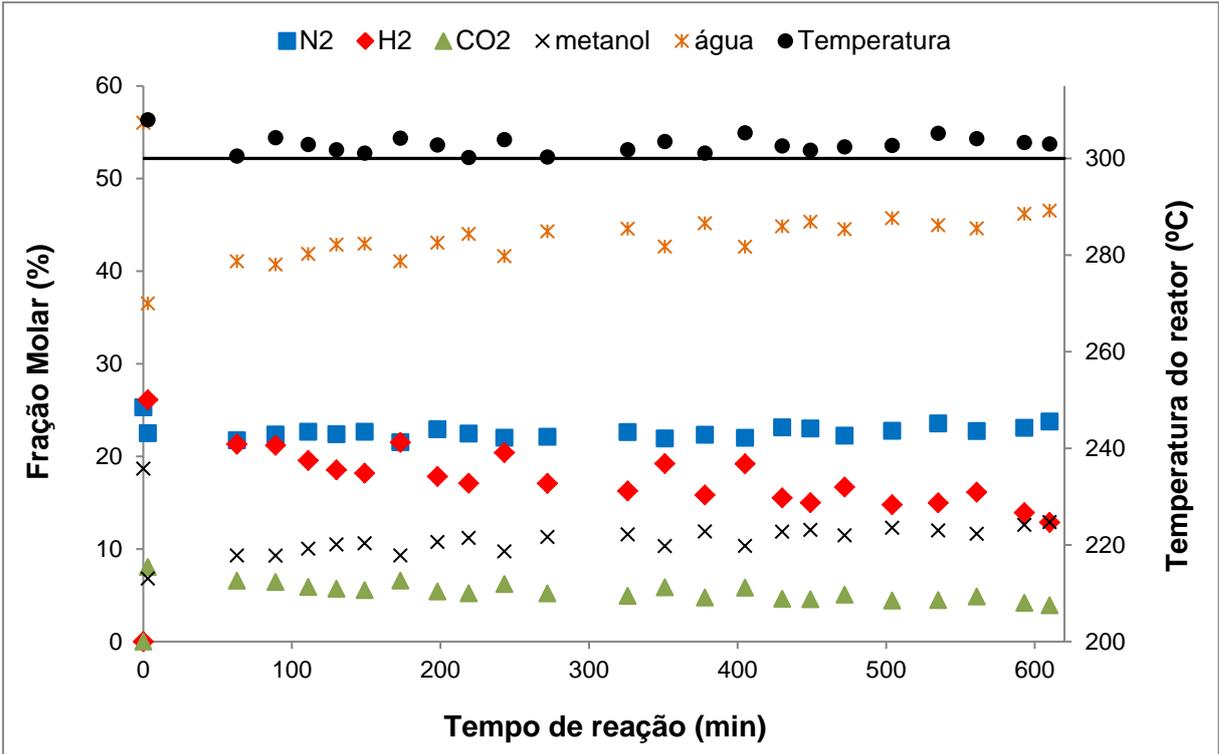


Figura 39 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A1, em função do tempo de reação.

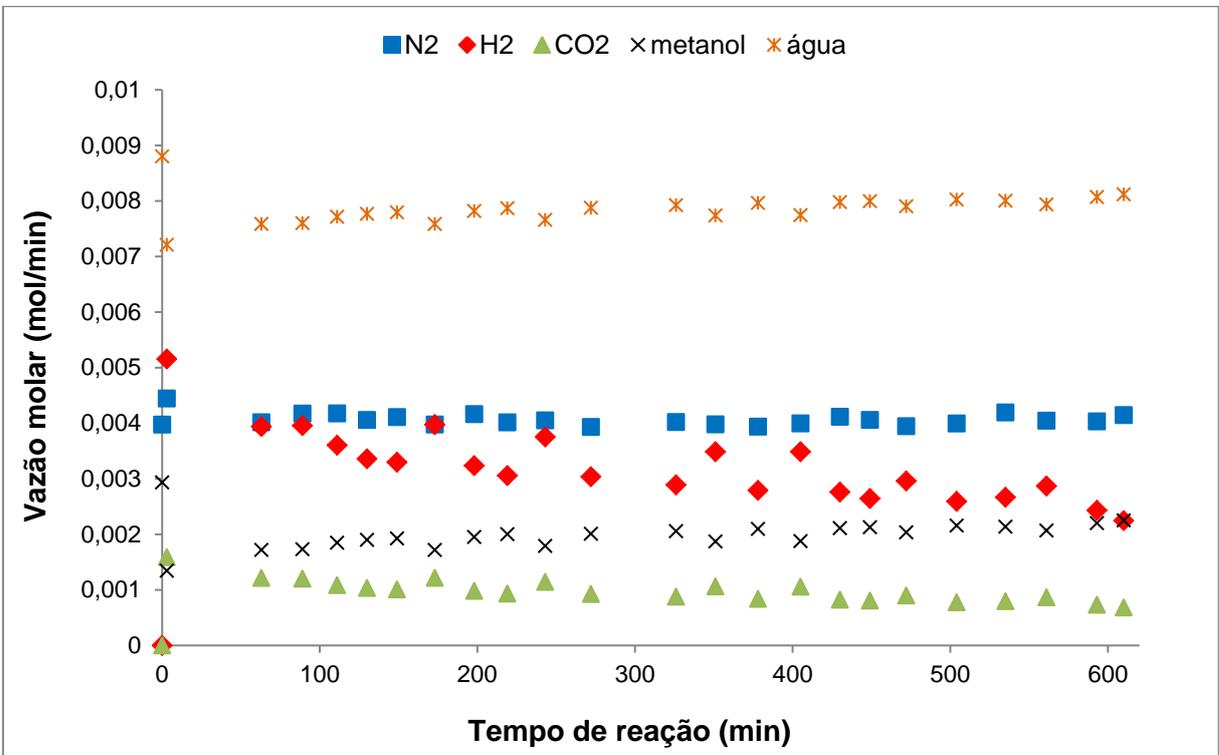


Figura 40 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A1, em função do tempo de reação.

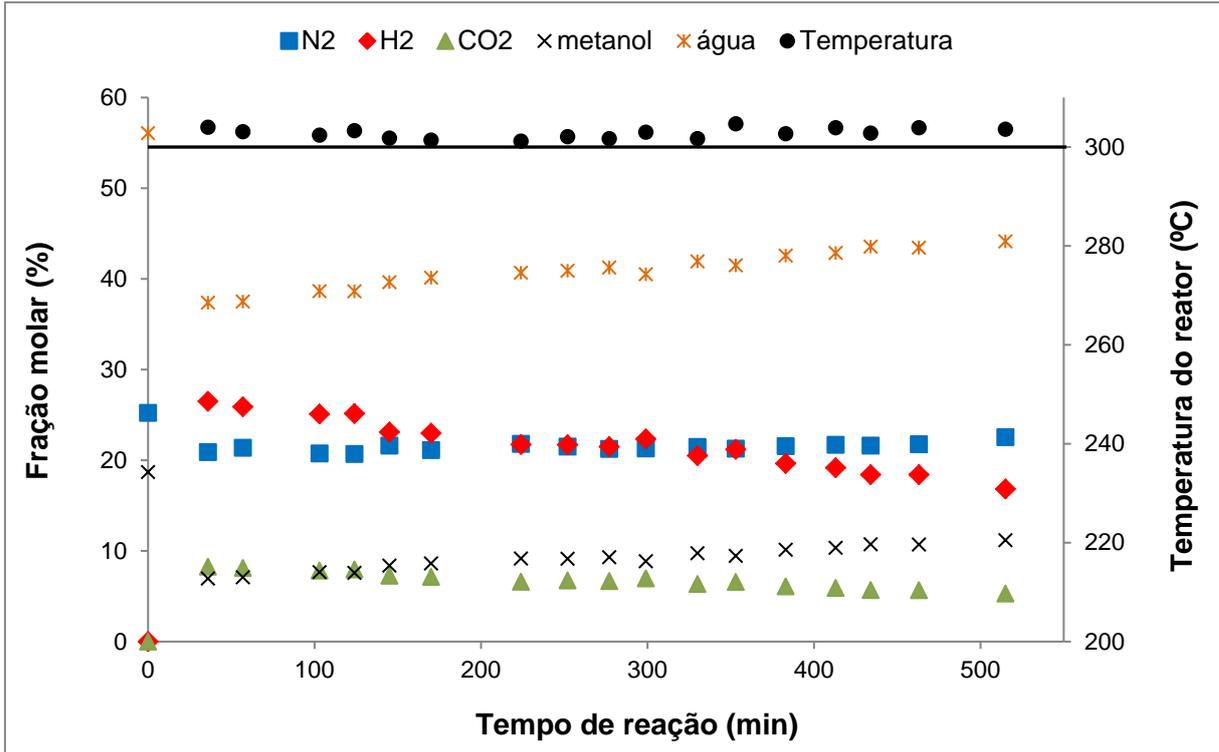


Figura 41 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A2, em função do tempo de reação.

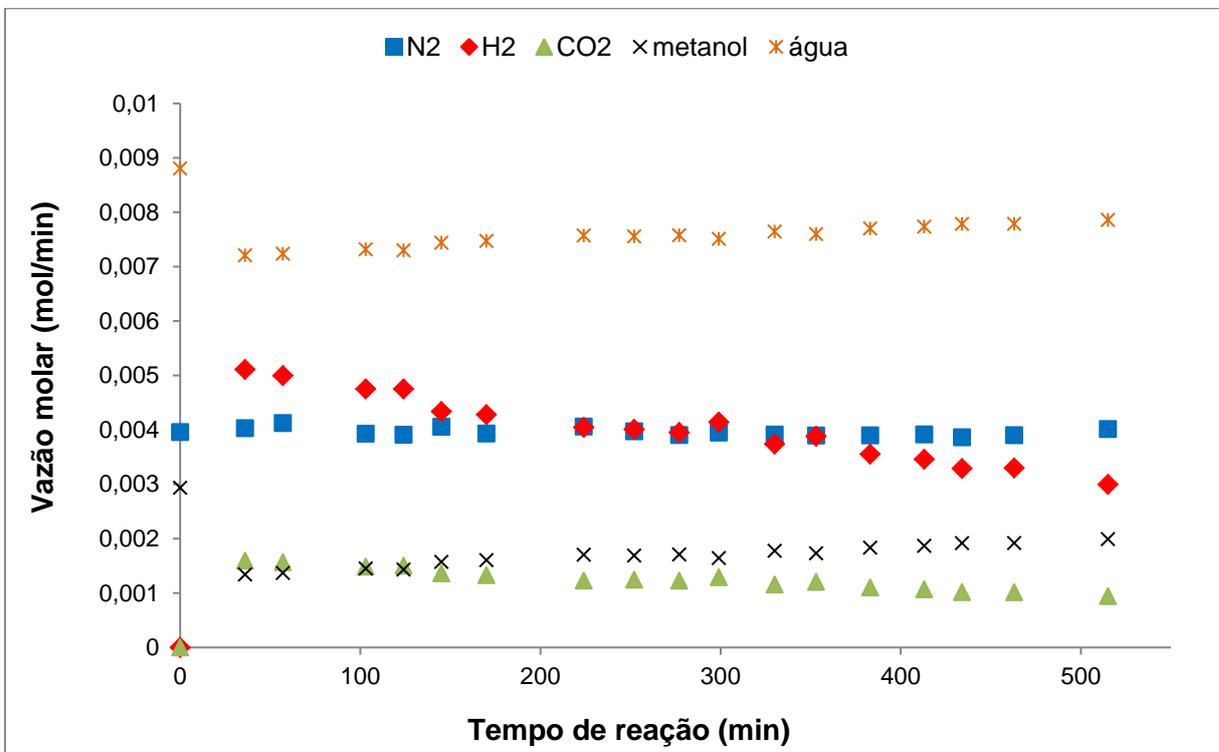


Figura 42 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A2, em função do tempo de reação.

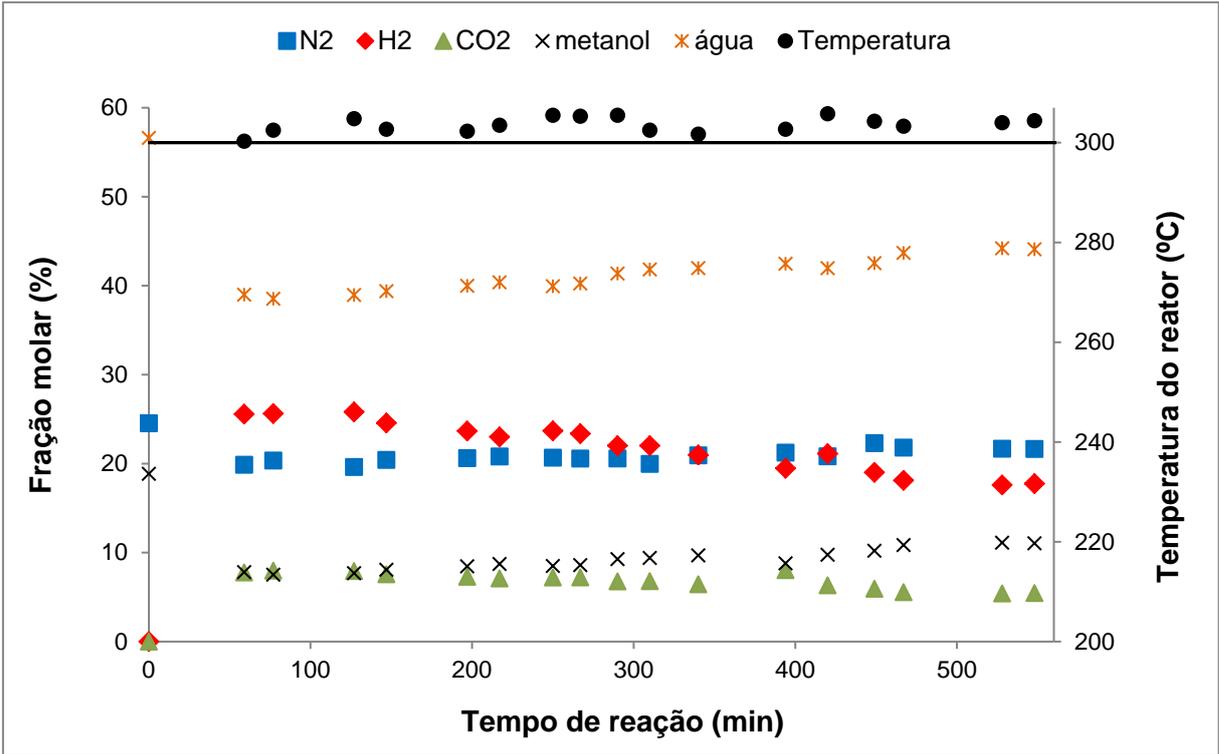


Figura 43 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A3, em função do tempo de reação.

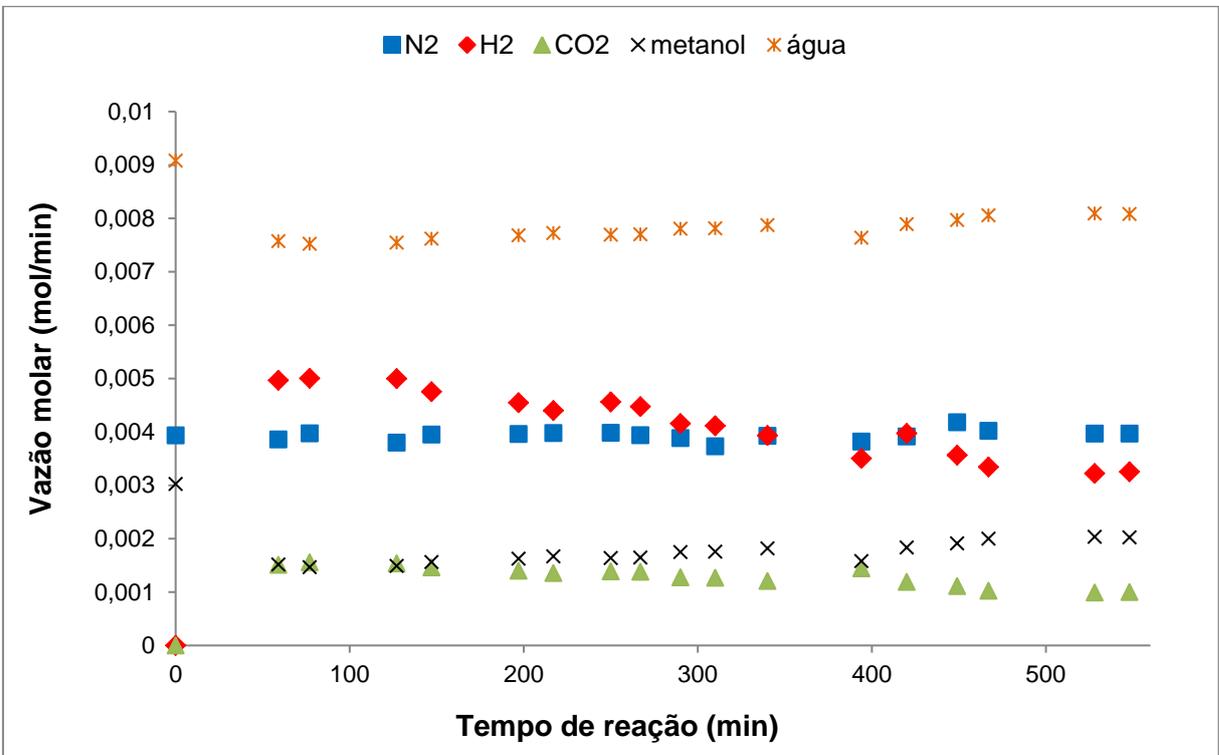


Figura 44 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A3, em função do tempo de reação.

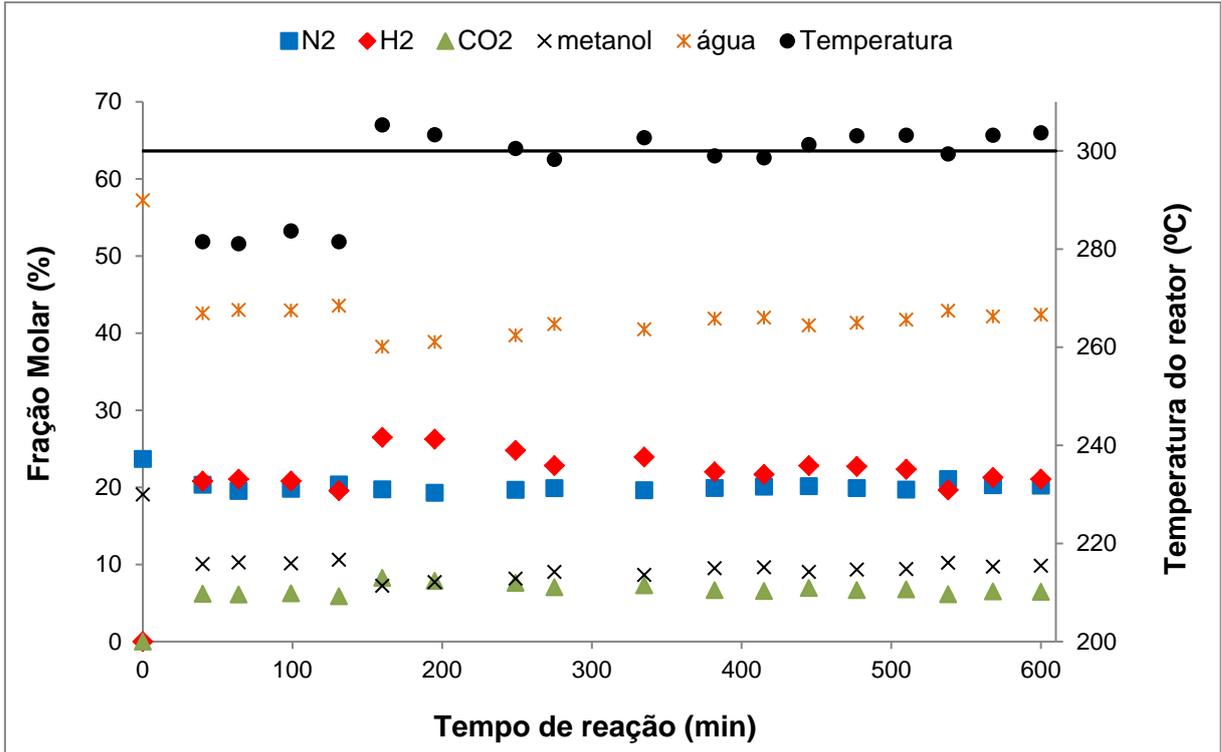


Figura 45 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A4, em função do tempo de reação.

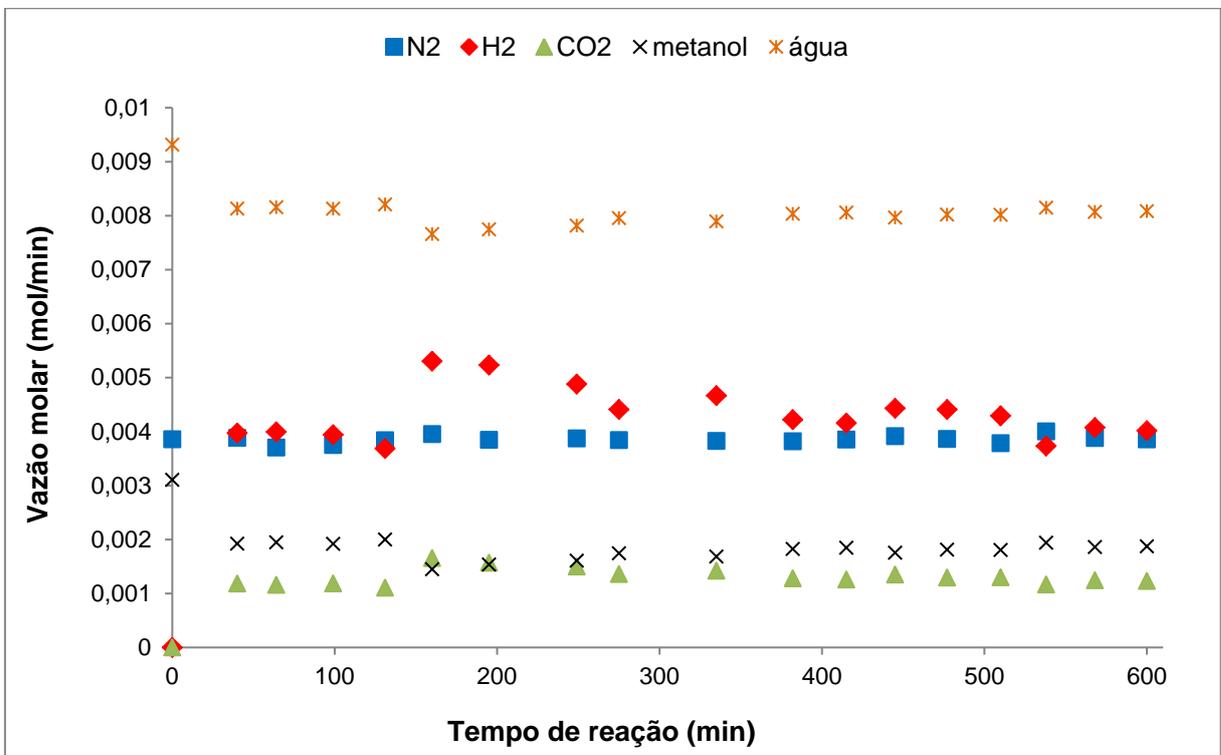


Figura 46 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A4, em função do tempo de reação.

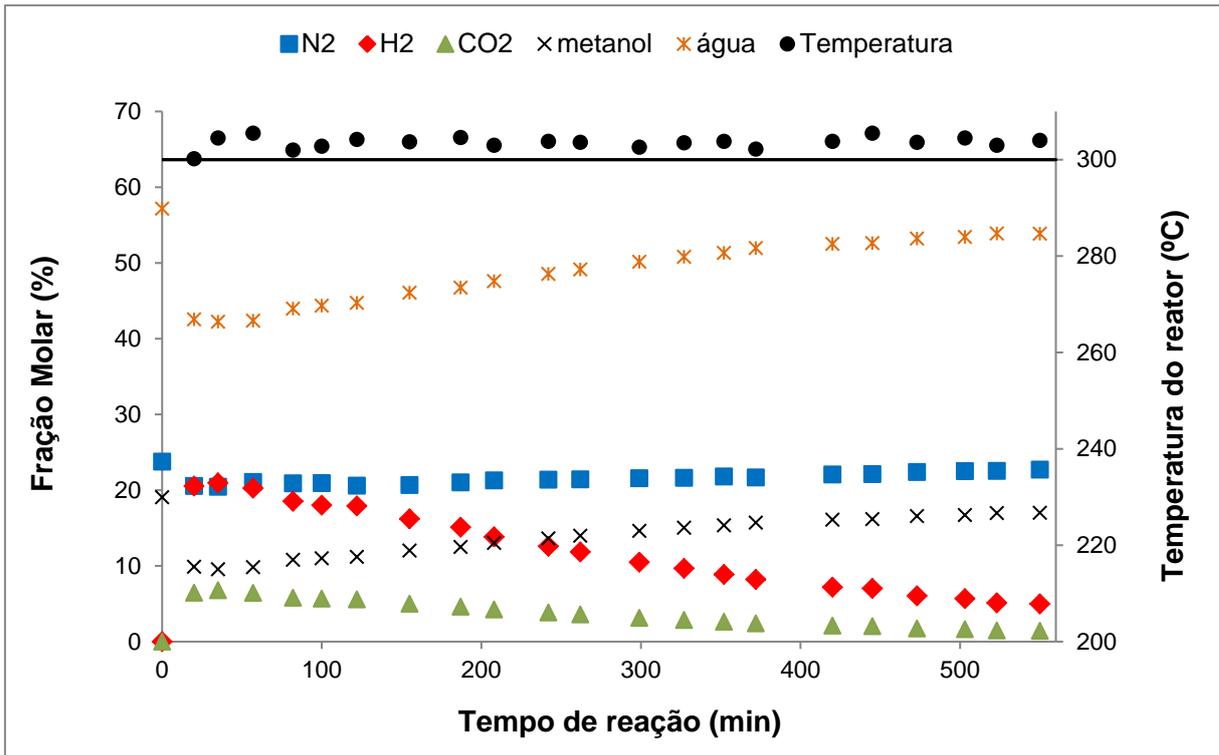


Figura 47 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A5, em função do tempo de reação.

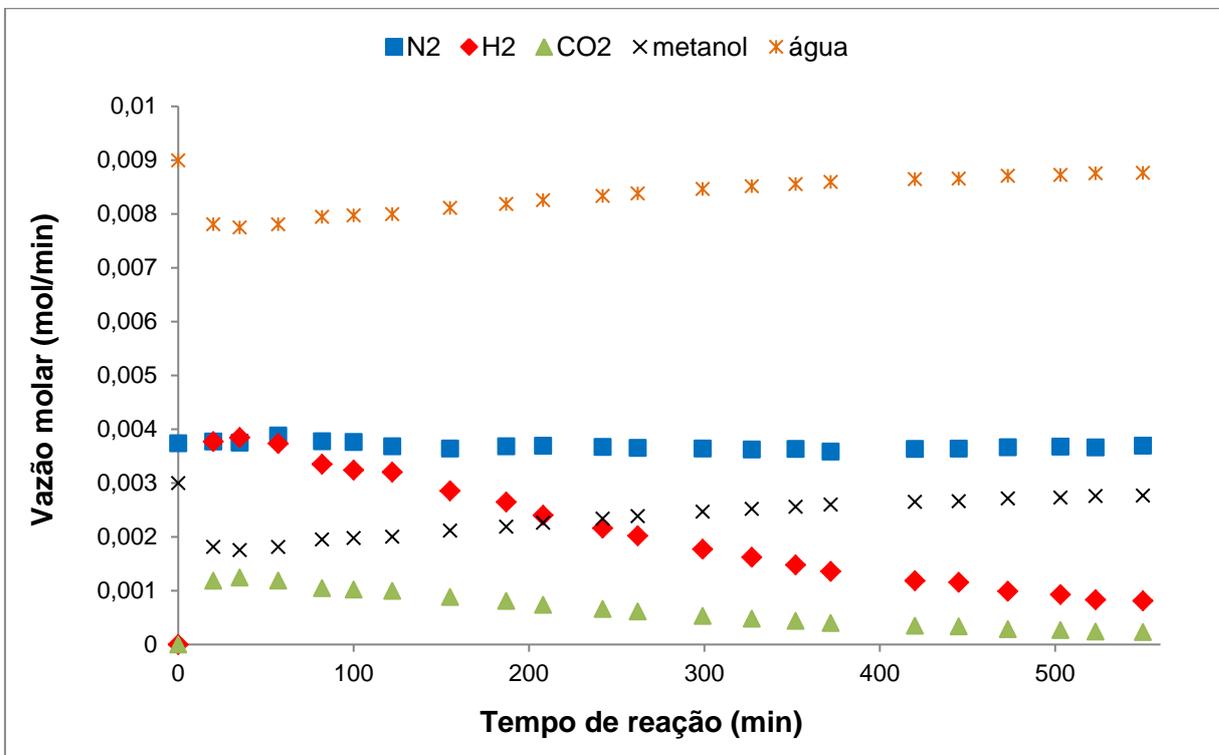


Figura 48 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador A5, em função do tempo de reação.

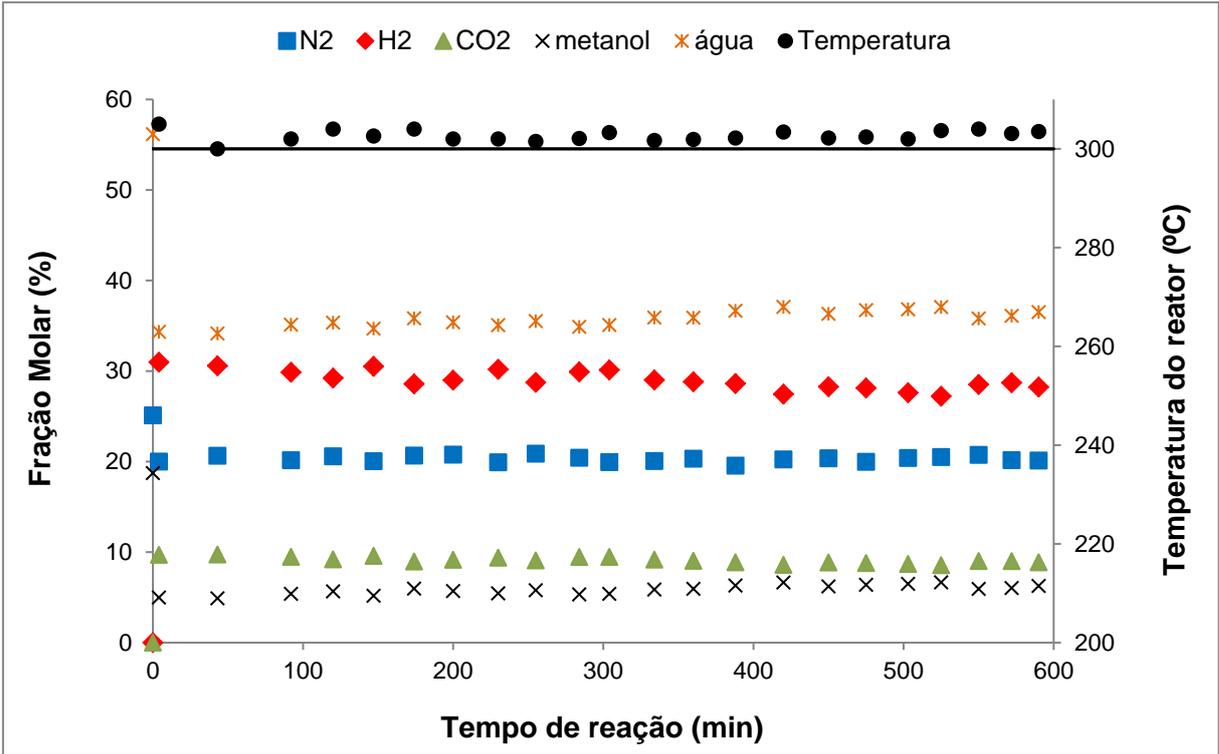


Figura 49 – Frações molares da corrente efluente do reator, para o catalisador HiFUEL R120, em função do tempo de reação.

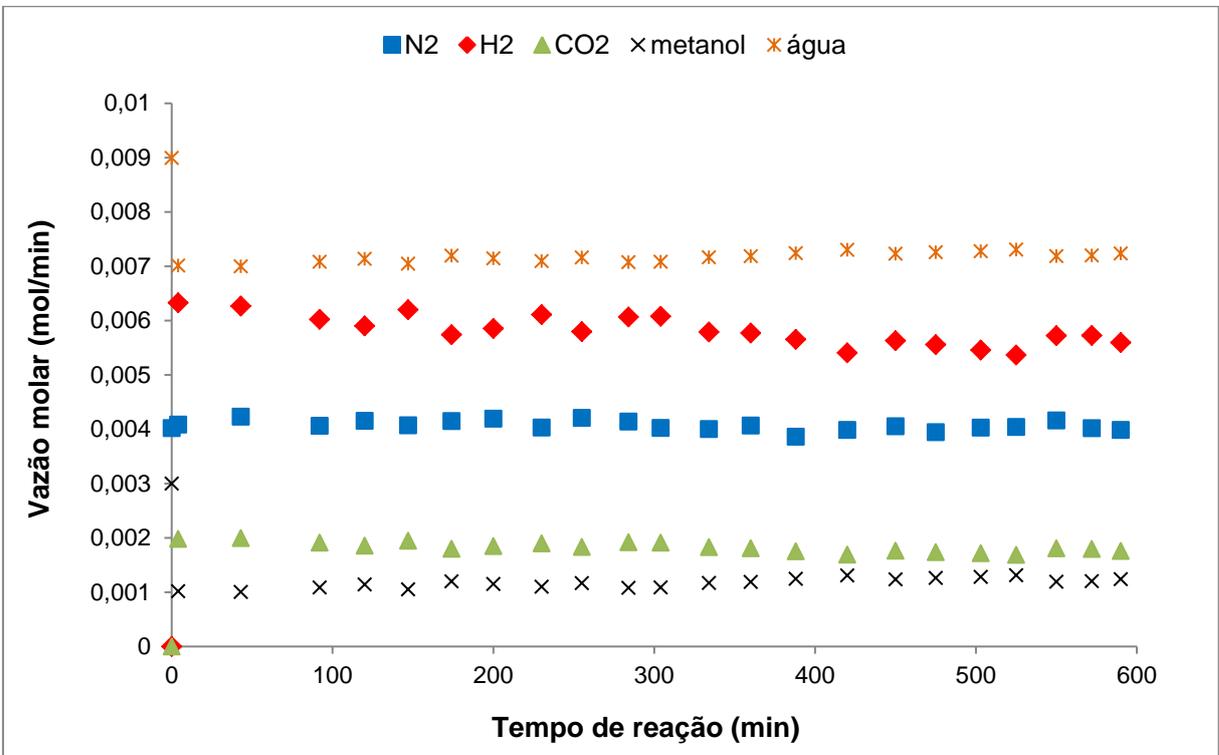


Figura 50 – Vazões molares da corrente efluente do reator, para o catalisador HiFUEL R120, em função do tempo de reação.

Conforme pode ser visto nas **Figuras 39 a 50**, a vazão de produtos foi decaindo conforme o tempo de reação para todos os catalisadores, indicando sua desativação.

4.2.2 – Cálculo da conversão

A partir das frações molares dos reagentes e produtos na saída do reator, foi possível calcular a conversão de metanol (X_{met}) pela Equação 34:

$$X_{\text{met}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^s}{\dot{n}_{\text{met}}^e} \cdot 100 \quad (34)$$

A **Figura 51** mostra a conversão em função do tempo para todos os catalisadores durante a reação.

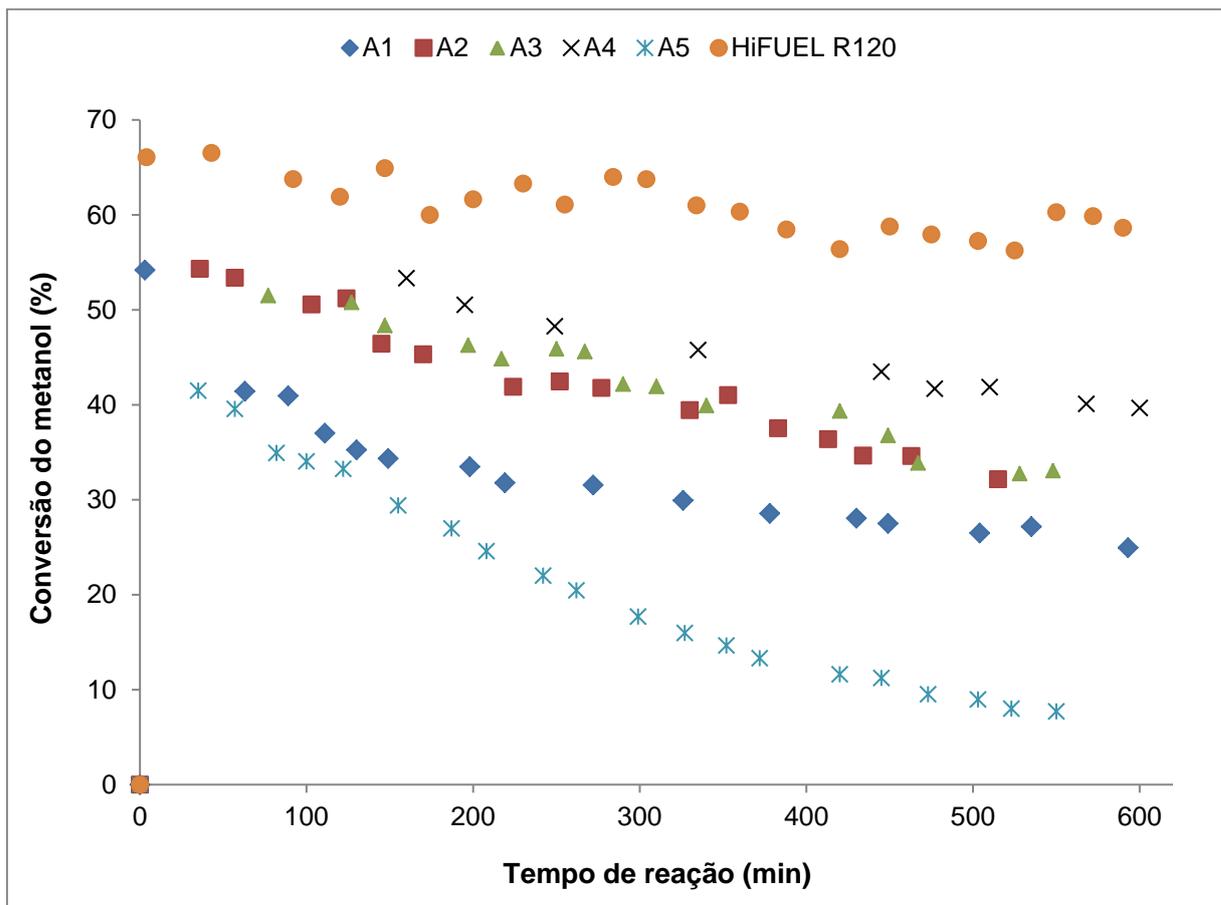


Figura 51 – Conversão de metanol em função do tempo de reação para todos os catalisadores.

Pela **Figura 51** pode-se perceber que, para as condições experimentais utilizadas, o catalisador que apresentou maior conversão foi o HiFUEL R120, seguido do catalisador A4 sol-gel. O catalisador sol-gel que apresentou menor conversão foi o A5. Também pode ser observado que todos os catalisadores apresentaram desativação no decorrer da reação. Como o leito não sofreu entupimentos, essa desativação deve-se provavelmente à sinterização e coalescência dos cristalitos da fase ativa.

A desativação foi maior para o catalisador A5, que possui a maior quantidade de Cu e Zn e também a menor área específica. Os catalisadores A2 e A3 apresentaram praticamente a mesma conversão e o mesmo comportamento de desativação.

Para comparações, a **Tabela 28** mostra as conversões obtidas, juntamente com as propriedades de cada catalisador.

Tabela 28 – Conversões obtidas ao final da reação para cada catalisador e características dos catalisadores.

Catalisador	Conversão final (%)	% Cu (m/m)	Área BET (m ² /g)	X _{met} / % Cu
A1	24,9	8,9	287	2,82
A2	32,2	17,3	199	1,86
A3	33,1	23,4	125	1,41
A4	39,7	40,6	66	0,98
A5	7,7	48,4	13	0,16
HiFUEL R120	58,6	51,2	95	1,15

Comparando-se os catalisadores sol-gel, verifica-se que a atividade catalítica aumentou com a porcentagem da fase ativa (Cu) nos catalisadores, mesmo com a área específica (e, portanto, a dispersão metálica) diminuindo. Entretanto, esse comportamento ocorreu somente até o catalisador A4. Para o catalisador A5, mesmo a quantidade de cobre sendo maior, a conversão foi a menor encontrada, pois sua área específica e dispersão metálica eram bem menores. Portanto, até o catalisador A4, o que controlou a atividade catalítica foi a quantidade de fase ativa; e no catalisador A5 o efeito da drástica diminuição da dispersão metálica foi maior que o efeito da porcentagem de Cu, e a dispersão passou a controlar a atividade.

O catalisador comercial (HiFUEL R120) apresentou a maior atividade devido a sua combinação de alta porcentagem de fase ativa e alta área específica. Uma justificativa para o fato de nenhum catalisador sol-gel ter sido mais ativo é que este método de síntese produz materiais extremamente homogêneos, ou seja, a fase ativa não fica distribuída somente na superfície disponível para a reação, mas também dentro da matriz do suporte, onde é inacessível para os reagentes. Já para catalisadores sintetizados por impregnação, por exemplo, a fase ativa fica dispersa somente na sua superfície. Em contrapartida, a síntese sol-gel tende a produzir materiais altamente porosos e com áreas específicas maiores do que os produzidos por outros métodos. Na literatura, são encontrados diversos resultados com a utilização do método sol-gel: alguns autores obtiveram melhores resultados com catalisadores sol-gel (DUMEIGNIL et al., 2005; SANTOS, 1999; XIA et al., 2012) enquanto outros conseguiram maiores atividades com materiais sintetizados pelos métodos clássicos (LENZI et al., 2011; MARTÍNEZ et al., 2005).

Entretanto, conforme pode ser observado na **Tabela 28**, os catalisadores sol-gel, à exceção do catalisador A5, apresentaram conversões muito boas, principalmente o A1, que apresentou a maior conversão por quantidade de fase ativa, comprovando a importância da dispersão metálica na atividade de um catalisador.

4.2.3 – Frequência de Turnover (TOF)

Uma quantificação importante na caracterização da atividade de um catalisador é a frequência de Turnover (TOF). Esse número quantifica a atividade específica de um centro ativo do catalisador e é definido pelo número de reações moleculares ou ciclos catalíticos que ocorrem no centro ativo por unidade de tempo. Sendo assim, o TOF é calculado por:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Taxa volumétrica de reação}}{\text{Número de centros ativos/Volume}} = \frac{\text{mols metanol}}{\text{volume. tempo}} \cdot \frac{\text{volume}}{\text{mols Cu}} = \text{tempo}^{-1}$$

Quanto maior o TOF, melhor a atividade do catalisador. A taxa volumétrica de reação é dada pela velocidade de consumo do metanol (reagente limitante), que é igual à velocidade de formação de CO₂. O número de centros ativos é dado pelo

número de mols de cobre presentes em cada catalisador (para a massa de 210 mg de catalisador).

Assim, para cada catalisador, foi calculada a frequência de Turnover em função do tempo de reação. Os resultados são apresentados na **Figura 52**, na qual se nota que os catalisadores que apresentaram a maior frequência de Turnover foram: $A1 > A2 > A3$. O catalisador sol-gel A4 e o catalisador comercial apresentaram praticamente o mesmo TOF. Portanto, em questão de atividade catalítica por sítio ativo de catalisador, o TOF decresceu conforme se aumentou a quantidade de Cu e Zn. Isto já era esperado, pois para menores quantidades de cobre, este se encontra mais disperso na superfície do catalisador, ficando os sítios ativos mais disponíveis para a reação. Para os catalisadores com maior porcentagem de fase ativa, uma parte desta não se encontra disponível para a reação, pois fica oclusa dentro de cristalitos de tamanho maior. Portanto, pode-se afirmar que o catalisador A1 teve seus sítios ativos melhor aproveitados, devido à sua melhor dispersão e maior área específica.

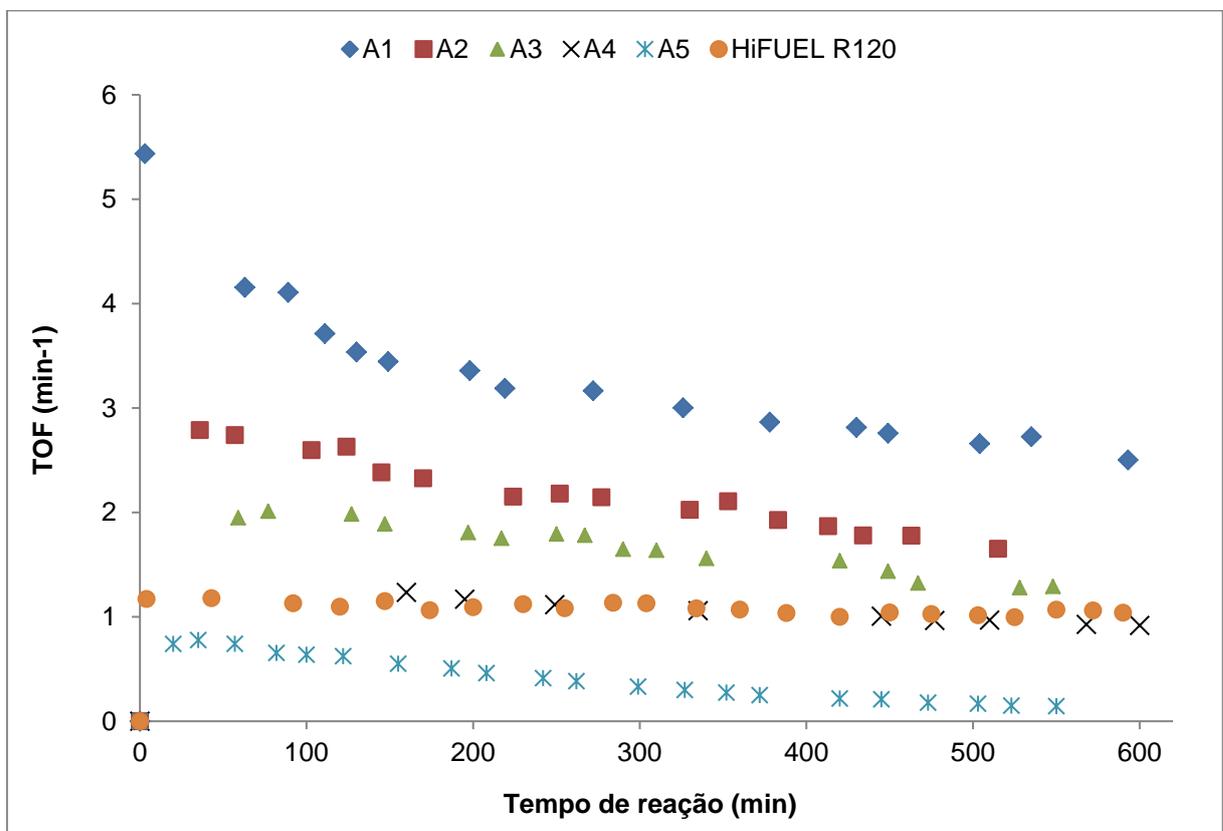


Figura 52 – Frequência de Turnover (TOF) para os catalisadores, em função do tempo de reação.

Em conclusão, verificou-se que o catalisador A1 apresentou a maior dispersão metálica (conforme os resultados de conversão por quantidade de fase ativa e TOF). Com relação à atividade catalítica, o HiFUEL R120 apresentou a maior conversão, seguido do catalisador A4 sol-gel, que se mostrou o catalisador sol-gel mais ativo, e também o mais semelhante ao comercial.

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a reforma a vapor de metanol utilizando-se catalisadores CuO-ZnO-Al₂O₃ preparados pelo método sol-gel e um catalisador comercial (HiFUEL R120), fornecido pela Alfa Aesar. Os catalisadores sol-gel foram preparados utilizando-se diferentes composições de Cu, Zn e Al, sendo que a quantidade de cobre e zinco seguiu a tendência A1 < A2 < A3 < A4 < A5. Todos os catalisadores foram caracterizados texturalmente e estruturalmente e suas propriedades catalíticas (conversão e desativação inicial) foram avaliadas.

Os catalisadores A1 e A2 foram caracterizados por Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG). Os perfis de TG/DTG dos catalisadores A1 e A2 não calcinados apresentaram basicamente três picos de perda de massa: em 151 °C, 196 °C e 246 °C para o catalisador A1 e 241 °C, 266 °C e 406 °C para o A2. Os catalisadores A1 e A2 apresentaram sua maior perda de massa até as temperaturas de 346 °C e 426 °C, respectivamente. Estas perdas foram atribuídas à decomposição do isopropóxido de alumínio e à eliminação de água adsorvida na superfície do sólido e dentro dos poros, de grupos hidroxila e de resíduos orgânicos (produtos da decomposição de nitratos e hexilenoglicol residual).

Por meio de análises texturais, foi verificado que o empastilhamento dos catalisadores após sua calcinação reduziu a área específica, o volume e o diâmetro médio dos poros. Isso ocorreu devido à compressão exercida sobre estes, que faz os átomos e moléculas se reorganizarem mais próximos uns dos outros. Verificou-se também que todos os catalisadores apresentaram um comportamento decrescente da área e do volume total de poros com o aumento da porcentagem de cobre e zinco e diminuição da porcentagem de alumínio. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio indicaram materiais mesoporosos, o que corroborou os diâmetros de poros calculados.

Para verificar o efeito da temperatura de calcinação na área específica, foram realizadas análises texturais em todos os catalisadores calcinados a diferentes temperaturas. Foi observado que, para um mesmo catalisador, a temperatura de calcinação reduziu a sua área específica. Isso ocorreu pois a temperatura favorece a coalescência dos metais, formando cristais de fase ativa cada vez maiores e menos dispersos. Por essa análise, e levando-se em consideração os resultados de TG-

DTG, decidiu-se calcinar todos os catalisadores a 400 °C, podendo-se dizer que até esta temperatura a maior parte dos precursores metálicos já foi decomposta.

Para verificar a cristalinidade e o tipo de fases cristalinas presentes nos materiais, foram realizadas análises de DRX de todos os catalisadores. O difratograma de raios X do catalisador A1 indicou um material praticamente amorfo, não apresentando picos distintos de cristalinidade, devido à maior porcentagem de alumina. Entretanto, a não identificação de picos para este também pode ser sinal de cristallitos muito pequenos, não detectados pelo DRX.

Pelos difratogramas dos outros catalisadores, verificou-se que a cristalinidade (intensidade e quantidade dos picos dos difratogramas) aumentou conforme se aumentou a quantidade de cobre e zinco (i.e. diminuiu-se a de alumina). O catalisador A5 se mostrou o mais cristalino, sendo as principais fases presentes a tenorita (CuO) monoclinica e a zincita (ZnO) hexagonal. Além disso, foi verificada a presença não só das fases esperadas (Al_2O_3 , CuO e ZnO), mas também de fases metálicas compostas (ZnAl_2O_4 , CuAl_2O_4 e CuAlO_2), indicando uma diferente interação suporte-fase ativa nos catalisadores sol-gel.

Pelas análises de redução à temperatura programada (RTP), verificou-se que todos os catalisadores apresentaram picos de redução entre 200 °C e 450 °C, correspondentes à redução do CuO. Com a mudança na composição dos catalisadores, os picos e as formas dos perfis de redução também mudaram. Para os catalisadores A2 e A5, além da mudança na forma da curva, verificou-se a ocorrência de um segundo pico de redução. O primeiro pico pode ser atribuído a espécies de CuO altamente dispersas, enquanto que o segundo pico possui contribuições do CuO menos acessível e mais concentrado na matriz porosa. Nos perfis de redução também se observou a formação de um “pico largo” entre as temperaturas de 500 °C e 800 °C, que foi atribuído à presença de interações mais fortes entre o cobre, o zinco e o suporte, conforme visto nos resultados de DRX.

Para caracterizar a acidez dos catalisadores, foram realizadas análises de Dessorção à Temperatura Programada de amônia (DTP-NH₃). Conforme foi observado, os perfis de dessorção de amônia apresentaram, praticamente todos, dois picos principais de dessorção. O primeiro pico, a temperaturas mais baixas, é relativo aos sítios ácidos mais fracos e o segundo, a temperaturas mais altas, relaciona-se com os sítios ácidos mais fortes. A longa cauda apresentada pelo catalisador A5 foi indicativo de uma ampla distribuição de forças ácidas. O

catalisador A4 apresentou um perfil de dessorção mais parecido com o do HiFUEL R120. Por meio dos perfis de dessorção de NH_3 , foram calculadas as quantidades de sítios ácidos presentes nos catalisadores. Assim, verificou-se que a acidez diminuiu com o aumento da quantidade de fase ativa (i.e., com a diminuição do teor de alumina), sendo que o catalisador A4 foi o que apresentou acidez mais parecida com a do catalisador comercial.

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) indicaram diferentes estruturas para os materiais. Os catalisadores A1, A2 e A3, que possuíam menor quantidade de cobre e zinco, apresentaram uma superfície irregular, porém bem porosa e rugosa, o que justifica suas elevadas áreas específicas encontradas. Já os catalisadores A4 e A5 apresentaram superfícies mais mássicas e menos porosas. Pelas micrografias dos catalisadores A3 e A5 antes e após sua calcinação, verificou-se que esta influenciou fortemente a forma e a estrutura final dos materiais.

Para o catalisador A5, observou-se que a gelatinização não ocorreu por completo, pois algumas áreas de sua superfície se assemelhavam a uma espuma, enquanto só uma parte dela aparentava ser lamelar e formar uma rede tridimensional característica do processo sol-gel. O catalisador comercial HiFUEL R120 apresentou uma superfície rugosa e porosa, mas não lamelar, com formas desorganizadas, cantos e quinas na sua estrutura. Portanto, houve uma boa distinção estrutural entre os catalisadores sol-gel e o catalisador comercial.

Com relação à avaliação catalítica, todos os catalisadores sintetizados foram testados para a reação de reforma a vapor de metanol a 300 °C. Nas condições experimentais utilizadas, não se observou a formação de CO, indicando que a reforma a vapor de metanol é muito interessante para a produção de hidrogênio.

Pelos testes catalíticos verificou-se que o catalisador que apresentou a maior conversão foi o HiFUEL R120, seguido do catalisador A4 sol-gel. O catalisador sol-gel que apresentou menor conversão foi o A5. Todos os catalisadores apresentaram desativação no decorrer da reação, sendo que esta foi maior para o catalisador A5, que possui a maior quantidade de Cu e Zn e também a menor área específica e menor dispersão metálica. Os catalisadores A2 e A3 apresentaram praticamente a mesma conversão e o mesmo comportamento de desativação.

Comparando-se os catalisadores sol-gel, verificou-se que a atividade catalítica aumentou com a porcentagem da fase ativa (Cu) nos catalisadores, mesmo com a diminuição da área específica e da dispersão metálica. Entretanto,

esse comportamento ocorreu somente até o catalisador A4. Para o catalisador A5, mesmo a quantidade de cobre sendo maior, a conversão foi a menor encontrada, pois sua área específica e dispersão metálica eram bem menores. Portanto, até o catalisador A4, o que controlou a atividade catalítica foi a quantidade de fase ativa; e no catalisador A5 o efeito da drástica diminuição da dispersão metálica foi maior que o efeito da porcentagem de Cu, e a dispersão passou a controlar a atividade.

O catalisador comercial (HiFUEL R120) apresentou a maior atividade devido a sua combinação de alta porcentagem de fase ativa e alta área específica. Uma justificativa para o fato de nenhum catalisador sol-gel ter sido mais ativo é que este método de síntese produz materiais extremamente homogêneos, ou seja, a fase ativa não fica distribuída somente na superfície disponível para a reação, mas também dentro da matriz do suporte (neste caso a alumina), onde é inacessível para os reagentes. Já para catalisadores sintetizados por impregnação, por exemplo, a fase ativa fica dispersa somente na sua superfície. Em contrapartida, a síntese sol-gel tende a produzir materiais altamente porosos e com áreas específicas maiores do que os produzidos por outros métodos. Os catalisadores sol-gel, à exceção do catalisador A5, apresentaram conversões muito boas, principalmente o A1, que apresentou a maior conversão por quantidade de fase ativa, comprovando a importância da dispersão metálica na atividade de um catalisador.

Com relação à frequência de Turnover (TOF), os catalisadores que apresentaram o maior TOF foram o A1 e o A2. O catalisador sol-gel A4 e o catalisador comercial apresentaram praticamente o mesmo TOF. Portanto, em questão de atividade catalítica por sítio ativo de catalisador, o TOF decresceu conforme aumentou-se a quantidade de Cu e Zn. Isto ocorre pois, para menores quantidades de cobre, este se encontra mais disperso na superfície do catalisador, ficando os sítios ativos mais disponíveis para a reação. Para os catalisadores com maior porcentagem de fase ativa, uma parte desta não se encontra disponível para a reação, pois fica oclusa dentro de cristalitos de tamanho maior. Assim, pode-se afirmar que o catalisador A1 teve seus sítios ativos melhor aproveitados, devido à sua melhor dispersão e maior área específica.

Em conclusão, verificou-se que o catalisador A1 apresentou a maior dispersão metálica e a melhor frequência de reação (TOF) e que o HiFUEL R120 apresentou a maior conversão, seguido do catalisador A4 sol-gel, que se mostrou o catalisador sol-gel mais ativo, e também o mais semelhante ao comercial.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-FOTOUH, S. M. K. Production of dimethylether (DME) as a clean fuel using sonochemically prepared CuO and/or ZnO-modified γ -alumina catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 42, n. 3, p. 350-356, 2014.
- ADAM, A.; FRAGA, E. S.; BRETT, D. J. L. Options for residential building services design using fuel cell based micro-CHP and the potential for heat integration. *Applied Energy*, v. 138, p. 685-694, 2015.
- AL-MUSA, A.; AL-SALEH, M.; IOAKEIMIDIS, Z. C.; OUZOUNIDOU, M.; YENTEKAKIS, I. V.; KONSOLAKIS, M.; MARNELLOS, G. E. Hydrogen production by iso-octane steam reforming over Cu catalysts supported on rare earth oxides (REOs). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 3, p. 1350-1363, 2014.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, v. 25, n. 5, 835-841, 2002.
- ALI, A. M.; NAJMY, R. Structural, optical and photocatalytic properties of NiO-SiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel technique. *Catalysis Today*, v. 208, p. 2-6, 2013.
- ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; SANTOS, O. A. A.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 3333-3341, 2009.
- ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2012.
- AVASARALA, B.; HALDAR, P. Durability and degradation mechanism of titanium nitride based electrocatalysts for PEM (proton exchange membrane) fuel cell applications. *Energy*, v. 57, p. 545-553, 2013.
- AVGOUROPOULOS, G.; PAXINOU, A.; NEOPHYTIDES, S. In situ hydrogen utilization in an internal reforming methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 31, p. 18103-18108, 2014.
- BAUDOUIN, D.; RODEMERCK, U.; KRUMEICH, F.; MALLMANN, A.; SZETO, K. C.; MÉNARD, H.; VEYRE, L.; CANDY, J.-P.; WEBB, P. B.; THIEULEUX, C.; COPÉRET, C. Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles. *Journal of Catalysis*, v. 297, p. 27-34, 2013.
- BHAVANI, A. G.; KIM, W. Y.; LEE, J. S. Barium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite for CO₂ Reforming of Methane. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 7, p. 1537-1544, 2013.

- BISWAS, P.; KUNZRU, D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 8, p. 969-980, 2007.
- BRAGG, W. L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 17, p. 43-57, 1913.
- BREEN, J. P.; ROSS, J. R. H. Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts. *Catalysis Today*, v. 51, n. 3-4, p. 521-533, 1999.
- BRINKER, C. J.; SCHERER G. W. *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego, 1990.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723, 1940.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- BURCH, R.; GOLUNSKI, S. E.; SPENCER, M. S. The role of hydrogen in methanol synthesis over copper catalysts. *Catalysis Letters*, v. 5, n. 1, p. 55-60, 1990a.
- BURCH, R.; GOLUNSKI, S. E.; SPENCER, M. S. The role of copper and zinc oxide in methanol synthesis catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 86, n. 15, p. 2683-2691, 1990b.
- BYRD, A. J.; PANT, K. K.; GUPTA, R. B. Hydrogen Production from Ethanol by Reforming in Supercritical Water Using Ru/Al₂O₃ Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, p. 3541-3547, 2007.
- CHANBURANASIRI, N.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E.; ARPORNWICHANOP, A.; LAOSIRIPOJANA, N.; PRASERTHDAM, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. Hydrogen Production via Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Process Using Ni/CaO Multifunctional Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 24, p. 13662-13671, 2011.
- CHEN, H.; PEI, P.; SONG, M. Lifetime prediction and the economic lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells. *Applied Energy*, v. 142, p. 154-163, 2015.
- CHEN, W.-H.; SYU, Y.-J. Thermal behavior and hydrogen production of methanol steam reforming and autothermal reforming with spiral preheating. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 5, p. 3397-3408, 2011.
- CHEN, G.; LI, S.; YUAN, Q. Pd-Zn/Cu-Zn-Al catalysts prepared for methanol oxidation reforming in microchannel reactors. *Catalysis Today*, v. 120, p. 63-70, 2007.

- CHOI, K.-S.; KIM, H.-M.; DORR, J. L.; YOON, H. C.; ERICKSON, P. A. Equilibrium model validation through the experiments of methanol autothermal reformation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 23, p. 7039-7047, 2008.
- CHOI, Y.; STENGER, H. G. Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 38, p. 259-269, 2002.
- COLPINI, L. M. S.; LENZI, G. G.; MARTINS, L.; GONZÁLEZ, E. A. U.; SANTOS, O. A. A.; COSTA, C. M. M. Selective catalytic reduction of NO with propane on V₂O₅/SiO₂, V₂O₅/TiO₂, and V₂O₅/Al₂O₃ catalysts obtained through the sol-gel method. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 35, n. 1, p. 139-145, 2013.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre, RS: EDIPUCRS, 2007.
- DISLICH, H. Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 63, p. 237-241, 1984.
- DOUETTE, A. M. D.; TURN, S. Q.; WANG, W.; KEFFER, V. I. Experimental Investigation of Hydrogen Production from Glycerin Reforming. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, p. 3499-3504, 2007.
- DUARTE, R. B.; NACHTEGAAL, M.; BUENO, J. M. C.; VAN BOKHOVEN, J. A. Understanding the effect of Sm₂O₃ and CeO₂ promoters on the structure and activity of Rh/Al₂O₃ catalysts in methane steam reforming. *Journal of Catalysis*, v. 296, p. 86-98, 2012.
- DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E.; SHIMADA, H. Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol-gel prepared Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 135-145, 2005.
- DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E.; SHIMADA, H. Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio. *Applied Catalysis A: General*, v. 241, p. 319-329, 2003.
- DURGA KUMARI, V.; SUBRAHMANYAM, M.; RATNAMALA, A.; VENUGOPAL, D.; SRINIVAS, B.; PHANIKRISHNA SHARMA, M. V.; MADHAVENDRA, S. S.; BIKSHAPATHI, B.; VENKATESWARLU, K.; KRISHNUDU, T.; PRASAD, K. B. S.; RAGHAVAN, K. V. Correlation of activity and stability of CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalysts with Cu/Zn composition obtained by SEM-EDAX analysis. *Catalysis Communications*, v. 3, n. 9, p. 417-424, 2002.
- EDWARDS, N.; ELLIS, S. R.; FROST, J. C.; GOLUNSKI, S. E.; VAN KEULEN, A. N. J.; LINDEWALD, N. G.; REINKINGH, J. G. On-board hydrogen generation for transport applications: the HotSpotTM methanol processor. *Journal of Power Sources*, v. 71, n. 1-2, p. 123-128, 1998.

- ELMER, T.; WORALL, M.; WU, S.; RIFFAT, S. B. Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 913-931, 2015.
- EREÑA, J.; ARANDES, J. M.; GAROÑA, R.; GAYUBO, A. G.; BILBAO, J. Study of the preparation and composition of the metallic function for the selective hydrogenation of CO₂ to gasoline over bifunctional catalysts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 78, n. 2-3, p. 161-166, 2003.
- EREÑA, J.; VICENTE, J.; AGUAYO, A. T.; OLAZAR, M.; BILBAO, M.; GAYUBO, A. G. Kinetic behaviour of catalysts with different CuO-ZnO-Al₂O₃ metallic function compositions in DME steam reforming in a fluidized bed. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142-143, p. 315-322, 2013.
- ESCOBAR, J.; DE LOS REYES, J. A.; VIVEROS T. Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol-gel oxides: Effect of synthesis parameters on the supported phase properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 151-163, 2003.
- FAUNGNAWAKIJ, K.; FUKUNAGA, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Deactivation and regeneration behaviors of copper spinel–alumina composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. *Journal of Catalysis*, v. 256, n. 1, p. 37–44, 2008.
- FCT. Fuel cell today: the leading authority on fuel cells: the fuel cell today industry review, (http://www.fuelcelltoday.com/media/1889744/fct_review_2013.pdf), 2013.
- FENG, Y.; YIN, H.; WANG, A.; SHEN, L.; YU, L.; JIANG, T. Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x = Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 1, p. 403-412, 2011.
- FIERRO, G.; JACONO, M. L.; INVERSI, M.; PORTA, P.; CIOCI, F.; LAVECCHIA, R. Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. *Applied Catalysis A: General*, v. 137, n. 2, p. 327-348, 1996.
- FONG, K. F.; LEE, C. K. Investigation on zero grid-electricity design strategies of solid oxide fuel cell trigeneration system for high-rise building in hot and humid climate. *Applied Energy*, v. 114, p. 426-433, 2014.
- FOO, S. Y.; CHENG, C. K.; NGUYEN, T.-H.; ADESINA, A. A. Oxidative CO₂ Reforming of Methane on Alumina-Supported Co-Ni Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 21, p. 10450-10458, 2010.
- FRANK, B.; JENTOFT, F. C.; SOERIJANTO, H.; KRÖHNERT, J.; SCHLÖGL, R.; SCHOMÄCKER, R. Steam reforming of methanol over copper-containing catalysts: Influence of support material on microkinetics. *Journal of Catalysis*, v. 246, n. 1, p. 177-192, 2007.
- GAYUBO, A. G.; VICENTE, J.; EREÑA, J.; OAR-ARTETA, L.; AZKOITI, M. J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Causes of deactivation of bifunctional catalysts made

- up of CuO-ZnO-Al₂O₃ and desilicated HZSM-5 zeolite in DME steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, v. 483, p. 76-84, 2014.
- GENCOGLU, M. T.; URAL, Z. Design of a PEM fuel cell system for residential application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 12, p. 5242-5248, 2009.
- GONÇALVES, G. *Avaliação e Desativação de Catalisadores Aplicados na Reação de Reforma de Metano com CO₂*. Dissertação de Mestrado, UEM, Maringá, PR, Brasil, 2004.
- GONÇALVES, G.; COLPINI, L. M. S.; MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M.; LENZI, M. K. Coke formation quantitative analysis on impregnated and sol-gel catalysts applied in the dry reform of methane. *International Journal of Materials Engineering and Technology*, v. 10, p. 45-65, 2013.
- GONÇALVES, G.; LENZI, M. K.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. J. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 32-35, p. 3697-3704, 2006.
- GONZO, E. Hydrogen from methanol-steam reforming. Isothermal and adiabatic monolith reactors' simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 13, p. 3511-3516, 2008.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2. ed. Academic Press Inc.: Londres, 1982.
- GUNDUZ, S.; DOGU, T. Sorption-Enhanced Reforming of Ethanol over Ni- and Co-Incorporated MCM-41 Type Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 26, p. 8796-8805, 2012.
- HAINES, P. J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2002.
- HAWKES, A.; STAFFELL, I.; BRETT, D.; BRANDON, N. Fuel cells for micro-combined heat and power generation. *Energy & Environmental Science*, v. 2, n. 7, p. 729, 2009.
- HORNÉS, A.; BERA, P.; CÁMARA, A. L.; GAMARRA, D.; MUNUERA, G.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. CO-RTP-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-y} (x = 0, 0.2 and 0.5) catalysts: Support effects on redox properties and CO oxidation catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 268, n. 2, p. 367-375, 2009.
- ILINICH, O. M.; LIU, Y.; WATERMAN, E. M.; FARRAUTO, R. J. Kinetics of Methanol Steam Reforming with a Pd-Zn-Y/CeO₂ Catalyst under Realistic Operating Conditions of a Portable Reformer in Fuel Cell Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 2, p. 638-644, 2013.

- ISRANI, S. H.; HAROLD, M. P. Methanol steam reforming in single-fiber packed bed Pd–Ag membrane reactor: Experiments and modeling. *Journal of Membrane Science*, v. 369, n. 1-2, p. 375-387, 2011.
- JACOBS, G.; DAVIS, B. H. In situ DRIFTS investigation of the steam reforming of methanol over Pt/ceria. *Applied Catalysis A: General*, v. 285, n. 1-2, p. 43-49, 2005.
- JAHEL, A.; AVENIER, P.; LACOMBE, S.; OLIVIER-FOURCADE, J.; JUMAS, J.-C. Effect of indium in trimetallic Pt/Al₂O₃SnIn–Cl naphtha-reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 272, n. 2, p. 275-286, 2010.
- JANG, J. H.; XU, Y.; DEMURA, M.; WEE, D. M.; HIRANO, T. Catalytic activity improvement of Ni₃Al foils for methanol decomposition by oxidation–reduction pretreatment. *Applied Catalysis A: General*, v. 398, n. 1-2, p. 161-167, 2011.
- JIANG, C. J.; TRIMM, D. L.; WAINWRIGHT, M. S.; CANT, N. W. Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 93, n. 2, p. 245-255, 1993.
- JONES, S. D.; NEAL, L. M.; HAGELIN-WEAVER, H. E. Steam reforming of methanol using Cu–ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, n. 3-4, p. 631-642, 2008.
- JUNG, Y.-G.; KIM, Y.; LEE, D. H.; JANG, S.-C.; NAM, S. W.; HAN, J. H.; HONG, S.-A.; CHOI, D.-K.; YOON, C. W. Autothermal reforming of iso-octane and gasoline over Rh-based catalysts: Influence of CeO₂/γ-Al₂O₃-based mixed oxides on hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 35, p. 15140-15151, 2013.
- KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W.; SOM, A. M. D.; TAKRIFF, M. S.; MOHAMMAD, A. W.; LOKE, Y. K.. Design of a fuel processor unit for PEM fuel cell via shortcut design method. *Chemical Engineering Journal*, v. 104, n. 1-3, p. 7-17, 2004.
- KAPRAN, A. Y.; SOLOVIEV, S. O.; ORLYK, S. N. Decomposition and partial oxidation of methanol over metal oxide Cu–Zn–Ce-based monoliths. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 101, n. 2, p. 343-353, 2010.
- KAWAMURA, Y.; ISHIDA, T.; TEZUKA, W.; IGARASHI, A. Hydrogen production by oxidative methanol reforming with various oxidants over Cu-based catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 20, p. 5042-5047, 2008.
- KAZEMPOOR, P.; DORER, V.; WEBER, A. Modelling and evaluation of building integrated SOFC systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 20, p. 13241-13249, 2011.
- KECHAGIOPOULOS, P. N.; VOUTETAKIS, S. S.; LEMONIDOU, A. A.; VASALOS, I. A. Hydrogen Production via Steam Reforming of the Aqueous Phase of Bio-Oil in a Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 5, p. 2155-2163, 2006.

- KHOSHBIN, R.; HAGHIGHI, M.; ASGARI, N. Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO–ZnO–Al₂O₃ and HNO₃-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 2, p. 767-777, 2013.
- KHZOUZ, M.; WOOD, J.; POLLET, B.; BUJALSKI, W. Characterization and activity test of commercial Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ and prepared Ni–Cu/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 3, p. 1664-1675, 2013.
- LEDESMA, C.; LLORCA, J. Dimethyl Ether Steam Reforming over Cu–Zn–Pd/CeO₂–ZrO₂ Catalytic Monoliths. The Role of Cu Species on Catalyst Stability. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 23, p. 11624-11632, 2011.
- LENZI, G. G.; FÁVERO, C. V. B.; COLPINI, L. M. S.; BERNABE, H.; BAESSO, M. L.; SPECCHIA, S.; SANTOS, O. A. A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol–gel and impregnation methods. *Desalination*, v. 270, p. 241-247, 2011.
- LENZI, G. G.; LENZI, E. K.; FÁVERO, C. V. B.; LENZI, M. K.; JORGE, R. M. M.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. Simulation Studies of Steam Reforming of Methane using Ni–Al₂O₃ Catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 8, p. A35, 2010.
- LI, C.-L.; JIANG, B.-S.; FANCHIANG, W.-L.; LIN Y.-C. The effect of Pd content in LaMnO₃ for methanol partial oxidation. *Catalysis Communications*, v. 16, n. 1, p. 165-169, 2011.
- LI, C.-L.; LIN, Y.-C. Catalytic Partial Oxidation of Methanol over Copper–Zinc Based Catalysts: A Comparative Study of Alumina, Zirconia, and Magnesia as Promoters. *Catalysis Letters*, v. 140, n. 1-2, p. 69-76, 2010.
- LIU, H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 35, p. 1619-1640, 2014.
- LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, n. 4, p. 345-354, 2003.
- LLORCA, J.; CASANOVAS, A.; TRIFONOV, T.; RODRÍGUEZ, A.; ALCUBILLA, R. First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: A microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming. *Journal of Catalysis*, v. 255, n. 2, p. 228-233, 2008.
- LO, K.-F.; WONG, S.-C. A novel passive feeding method for methanol steam reformers. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 13, p. 7500-7504, 2011.
- LO, K.-F.; WONG, S.-C. A passively-fed methanol steam reformer heated with two-stage bi-fueled catalytic combustor. *Journal of Power Sources*, v. 213, p. 112-118, 2012.

- LUO, M.-F.; FANG, P.; HE, M.; XIE, Y.-L. In situ XRD, Raman, and RTP studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 239, n. 1-2, p. 243-248, 2005.
- LUO, N.; OUYANG, K.; CAO, F.; XIAO, T. Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni–Co bimetallic catalyst. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 4, p. 489-495, 2010.
- MARQUIS, J.; COPPENS, M.-O. Achieving ultra-high platinum utilization via optimization of PEM fuel cell cathode catalyst layer microstructure. *Chemical Engineering Science*, v. 102, p. 151-162, 2013.
- MARTIN, S.; KRAAIJ, G.; ASCHER, T.; WAILS, D.; WÖRNER, A. An experimental investigation of biodiesel steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 1, p. 95-105, 2015.
- MARTÍNEZ T, L. M.; CORREA, C. M.; ODRIOZOLA, J. A.; CENTENO, M. A. Synthesis and characterization of sol-gel zirconia supported Pd and Ni catalysts. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 800-808, 2005.
- MATTER, P. H.; BRADEN, D. J.; OZKAN, U. S. Steam reforming of methanol to H₂ over nonreduced Zr-containing CuO/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 223, n. 2, p. 340-351, 2004.
- MEI, D.; QIAN, M.; YAO, Z.; LIU, B.; LOU, X.; CHEN, Z. Effects of structural parameters on the performance of a micro-reactor with micro-pin-fin arrays (MPFAR) for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 23, p. 17817-17827, 2012.
- MENDES, M. J.; SANTOS, O. A. A.; JORDÃO, E.; SILVA, A. M. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 217, p. 253-262, 2001.
- MIHAYLOV, M.; TSONCHEVA, T.; HADJIIVANOV, K. Structure sensitivity of methanol decomposition on Ni/SiO₂ catalysts. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 22, p. 7144-7151, 2011.
- MONTESANO, R.; NARVAEZ, A.; CHADWICK, D. Shape-selectivity effects in syngas-to-dimethyl ether conversion over Cu/ZnO/Al₂O₃ and zeolite mixtures: Carbon deposition and by-product formation. *Applied Catalysis A: General*, v. 482, p. 69-77, 2014.
- MRAD, M.; GENNEQUIN, C.; ABOUKAÏS, A.; ABI-AAD, E. Cu/Zn-based catalysts for H₂ production via steam reforming of methanol. *Catalysis Today*, v. 176, n. 1, p. 88-92, 2011.
- NAHAR, G.; DUPONT, V.; TWIGG, M. V.; DVININOV, E. Feasibility of hydrogen production from steam reforming of biodiesel (FAME) feedstock on Ni-supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 168-169, p. 228-242, 2015.

- NATESAKHAWAT, S.; WATSON, R. B.; WANG, X.; OZKAN, U. S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. *Journal of Catalysis*, v. 234, p. 496-508, 2005.
- NIKOLIC, V. M.; ZUGIC, D. L.; PEROVIC, I. M.; SAPONJIC, A. B.; BABIC, B. M.; PASTI, I. A.; KANINSKI, M. P. M. Investigation of tungsten carbide supported Pd or Pt as anode catalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 26, p. 11340-11345, 2013.
- O'CONNOR, A. M.; ROSS, J. R. H. The effect of O₂ addition on the carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, v. 46, p. 203-210, 1998.
- ÖZGÜR, D. Ö.; UYSAL, B. Z. Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 2, p. 822-826, 2011.
- PARK, S.-J.; LEE, D.-W.; YU, C.-Y.; LEE, K.-Y.; LEE, K.-H. Dimethyl Ether Reforming in a Mesoporous γ -Alumina Membrane Reactor Combined with a Water Gas Shift Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 5, p. 1416-1420, 2008.
- PEARSON, I. M.; RYU, H.; WONG, W. C.; NOBE, K. "Chemical Mixed" catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 22, n. 2, p. 381-382, 1983.
- PEPPLEY, B. A.; AMPHLETT, J. C.; KEARNS, L. M.; MANN, R. F. Methanol–steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model. *Applied Catalysis A: General*, v. 179, n. 1-2, p. 31-49, 1999.
- PURNAMA, H.; RESSLER, T.; JENTOFT, R. E.; SOERIJANTO, H.; SCHLÖGL, R.; SCHOMÄCKER, R. CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 259, n. 1, p. 83-94, 2004.
- RAHIMPOUR, M. R. Enhancement of hydrogen production in a novel fluidized-bed membrane reactor for naphtha reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 5, p. 2235-2251, 2009.
- RIZZATO, A. P. *Vidro a base de Fluoretos de Metais Pesados e de Borossicatos recobertos com camadas delgadas de SnO₂ e ZrO₂*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara – UNESP, Araraquara, 1999.
- SANTOS, O. A. A. *Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio*. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1999.
- SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro, RJ: Synergia Editora, 2011.
- SHIRATORI, Y.; QUANG-TUYEN, T.; UMEMURA, Y.; KITAOKA, T.; SASAKI, K. Paper-structured catalyst for the steam reforming of biodiesel fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 26, p. 11278-11287, 2013.

- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. Tradução: FARIA, R. B.; SANTOS, C. M. P. *Química inorgânica*. 4. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008.
- SIERRA, I.; EREÑA, J.; AGUAYO, A. T.; ARANDES, J. M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO–ZnO–Al₂O₃) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, p. 167-173, 2011.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.
- SOBYANIN, V. A.; CAVALLARO, S.; FRENI, S. Dimethyl Ether Steam Reforming to Feed Molten Carbonate Fuel Cells (MCFCs). *Energy & Fuels*, v. 14, n. 6, p. 1139-1142, 2000.
- SPASSOVA, I.; TSONTCHEVA, T.; VELICHKOVA, N.; KHRISTOVA, M.; NIHTIANOVA, D. Catalytic reduction of NO with decomposed methanol on alumina-supported Mn-Ce catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 374, n. 1, p. 267-277, 2012.
- SPENCER, M. S. Stable and metastable metal surfaces in heterogeneous catalysis. *Nature*, v. 323, n. 6090, p. 685-687, 1986.
- TANG, H.-Y.; ERICKSON, P.; YOON, H. C.; LIAO, C.-H. Comparison of steam and autothermal reforming of methanol using a packed-bed low-cost copper catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 18, p. 7656-7665, 2009.
- TANG, S.; JI, L.; LIN, J.; ZENG, H. C.; TAN, K. L.; LI, K. CO₂ Reforming of Methane to Synthesis Gas over Sol–Gel-made Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts from Organometallic Precursors. *Journal of Catalysis*, v. 194, n. 2, p. 424-430, 2000.
- TSONTCHEVA, T.; GALLO, A.; SCOTTI, N.; DIMITROV, M.; DELAIGLE, R.; GAIGNEAUX, E. M.; KOVACHEVA, D.; DAL SANTO, V.; RAVASIO, N. Optimization of the preparation procedure of cobalt modified silicas as catalysts in methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*, v. 417-418, p. 209-219, 2012.
- TURCO, M.; BAGNASCO, G.; COSTANTINO, U.; MARMOTTINI, F.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; BUSCA, G. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor. *Journal of Catalysis*, v. 228, p. 43-55, 2004.

- VADLAMUDI, V. K.; PALANKI, S. Modeling and analysis of miniaturized methanol reformer for fuel cell powered mobile applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 5, p. 3364-3370, 2011.
- VELU, S.; SUZUKI, K.; OKAZAKI, M.; KAPOOR, M. P.; OSAKI, T.; OHASHI, F. Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation. *Journal of Catalysis*, v. 194, n. 2, p. 373-384, 2000a.
- VELU, S.; SUZUKI, K.; OSAKI, T. A comparative study of reactions of methanol over catalysts derived from NiAl- and CoAl-layered double hydroxides and their Sn-containing analogues. *Catalysis Letters*, v. 69, p. 43-50, 2000b.
- VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. *Química Nova na Escola*, v. 15, p. 28-34, 2002.
- WANG, L.; MURATA, K.; MATSUMURA, Y.; INABA, M. Lower-Temperature Catalytic Performance of Bimetallic Ni-Re/Al₂O₃ Catalyst for Gasoline Reforming to Produce Hydrogen with the Inhibition of Methane Formation. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 4, p. 1377-1381, 2006.
- WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, v. 88, n. 4, p. 981-1007, 2011.
- WANG, Y.; WANG, W.; CHEN, Y.; MA, J.; LI, R. Synthesis of dimethyl ether from syngas over core-shell structure catalyst CuO-ZnO-Al₂O₃@SiO₂-Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal*, v. 250, p. 248-256, 2014.
- WATSON, J. M.; OZCAN, U. S. Spectroscopic characterization of surface species in deactivation of sol-gel Gd-Pd catalysts in NO reduction with CH₄ in the presence of SO₂. *Journal of Catalysis*, v. 217, p. 1-11, 2003.
- WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- XIA, W.-S.; HOU, Y.-H.; CHANG, G.; WENG, W.-Z.; HAN, G.-B.; WAN, H.-L. Partial oxidation of methane into syngas (H₂ + CO) over effective high-dispersed Ni/SiO₂ catalysts synthesized by a sol-gel method. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 10, p. 8343-8353, 2012.
- YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W.; YOSFIAH, M. R.; LIM, K. L.; KAZEMIAN, H. Hydrogen production by methanol-steam reforming using Ni-Mo-Cu/γ-alumina trimetallic catalysts. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 5, n. 6, p. 862-868, 2010.
- YONG, S. T.; OOI, C. W.; CHAI, S. P.; WU, X. S. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 22, p. 9541-9552, 2013.

- YONG, S. T.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Reaction study of auto thermal steam reforming of methanol to hydrogen using a novel nano CuZnAl-catalyst. *Journal of Power Sources*, v. 131, n. 1-2, p. 91-95, 2004.
- YOON, H. C.; ERICKSON, P. A.; KIM, H.-M. Lowering the O₂/CH₃OH ratio in autothermal reforming of methanol by using a reduced copper-based catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 22, p. 6619-6626, 2008.
- ZHANG, L.-X.; ZHANG, Y.-C.; CHEN, S.-Y. Effect of promoter TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for CO₂ catalytic hydrogenation to methanol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 39, n. 12, p. 912-917, 2011.
- ZUO, Z.-J.; WANG, L.; LIU, Y.-J.; HUANG, W. The effect of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas. *Catalysis Communications*, v. 34, n. 3, p. 69-72, 2013.

ANEXO A

Tabela A.1 – Área específica dos catalisadores sol-gel em função da temperatura de calcinação.

T de calcinação (°C)	A1	A2	A3	A4	A5
350	465,1	290,1	149,2	72,9	12,1
400	396,5	264,8	153,4	67,6	11,8
500	348,5	228,2	134,6	57,1	9,4
600	226,3	174,1	94,8	34,5	9,9
700	129,5	71,5	54,6	24,0	7,8

Tabela A.2 – Massas dos catalisadores utilizadas nas análises de RTP.

Catalisador	Massa (mg)
HiFUEL R120	19,6
A1	59,3
A2	45
A3	47,5
A4	28,7
A5	28

ANEXO B

Demonstração do cálculo das quantidades de óxidos redutíveis

O cálculo da quantidade de H₂ total necessária para reduzir todo o CuO presente no catalisador é dado pela fórmula:

$$n_{H_2t} = n_{CuOt} = n_{Cut} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}$$

Em que n_{H_2t} é o número de mols total de H₂, m_{Cu} é a massa de Cu presente na amostra e M_{Cu} é a massa molar do cobre (63,546 g/mol).

A porcentagem de Cu reduzido é:

$$\%Cu = \frac{n_{H_2u}}{n_{H_2t}} \cdot 100$$

Em que n_{H_2u} é a quantidade de H₂ utilizado na redução, dada por:

$$n_{H_2u} = \dot{n}_{H_2} \cdot \Delta t \cdot \frac{A_{Pi}}{A_R} = \dot{n}_{H_2/Ar} \cdot y_{H_2} \cdot \Delta t \cdot \frac{A_{Pi}}{A_R}$$

Em que $\dot{n}_{H_2/Ar}$ é a vazão molar da corrente redutora, y_{H_2} é a fração molar de H₂ na corrente redutora ($y_{H_2} = 0,01754$), Δt é a distância do início ao fim da curva do pico de redução, A_{Pi} é a área do pico (área sob a curva de redução, calculada numericamente pela regra dos trapézios) e A_R é a área do retângulo que contém o pico ($\Delta t \cdot H$). A altura do retângulo (H) é a medida da voltagem da corrente de Argônio puro, feita antes da redução.

A vazão molar da corrente redutora é calculada pelo emprego da lei dos gases ideais:

$$\dot{n}_{H_2/Ar} = \frac{P \cdot \dot{V}_{H_2/Ar}}{R \cdot T}$$

Em que P e T são a pressão e a temperatura ambientes ($P = 0,95$ atm), $\dot{V}_{H_2/Ar}$ é a vazão volumétrica da corrente gasosa medida em um bolhometro (na saída do aparato de redução) e R é a constante dos gases ($0,08206$ L.atm.mol⁻¹.K⁻¹).

A Tabela B.1 mostra os dados experimentais e a Tabela B.2 os resultados calculados para a redução dos óxidos. As áreas dos picos são as áreas sob as curvas resultantes da deconvolução dos perfis de redução, feita no programa QtiPlot 0.9.8.9 por meio de um ajuste Gaussiano de dois picos.

A curva de redução para o catalisador A1 não precisou ser deconvolucionada, pois possuía apenas um pico. Para os outros catalisadores, utilizou-se a área da primeira curva, que correspondia à redução do CuO, exceto para o catalisador A2 que apresentou dois picos correspondentes ao CuO. As curvas resultantes da deconvolução dos perfis de redução, para cada catalisador, são apresentadas nas Figuras B.1 a B.5.

Tabela B.1 – Dados experimentais do RTP.

Cat.	H (mV)	Δt (s)	A_{Pi} (mV.min)	A_R (mV.min)	$\dot{V}_{H_2/Ar}$ (L/s)	T (K)	$\dot{n}_{H_2/Ar}$ (mol/s)
A1	32,74	2100	99	1145,90	0,00051	295,15	2,02E-05
A2	32,83	1020	160	558,11	0,00051	296,15	1,98E-05
A3	32,53	2160	245	1171,08	0,00049	296,15	1,92E-05
A4	32,75	1920	249	1048,00	0,00051	296,15	1,99E-05
A5	32,82	1860	331	1017,42	0,00049	297,15	1,92E-05
HiFUEL R120	32,16	1500	201	804,00	0,00049	299,15	1,89E-05

Tabela B.2 – Resultados do RTP.

Cat.	$m_{cat.}$ (mg)	m_{Cu} (mg)	n_{H_2u} (mol)	n_{H_2t} (mol)	%Cu
A1	59,3	5,3	$6,42 \cdot 10^{-5}$	$8,31 \cdot 10^{-5}$	77
A2	45,0	7,8	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	83
A3	47,5	11,1	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	87
A4	28,7	11,7	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	87
A5	28,0	13,6	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	95
HiFUEL R120	19,6	10,0	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	79

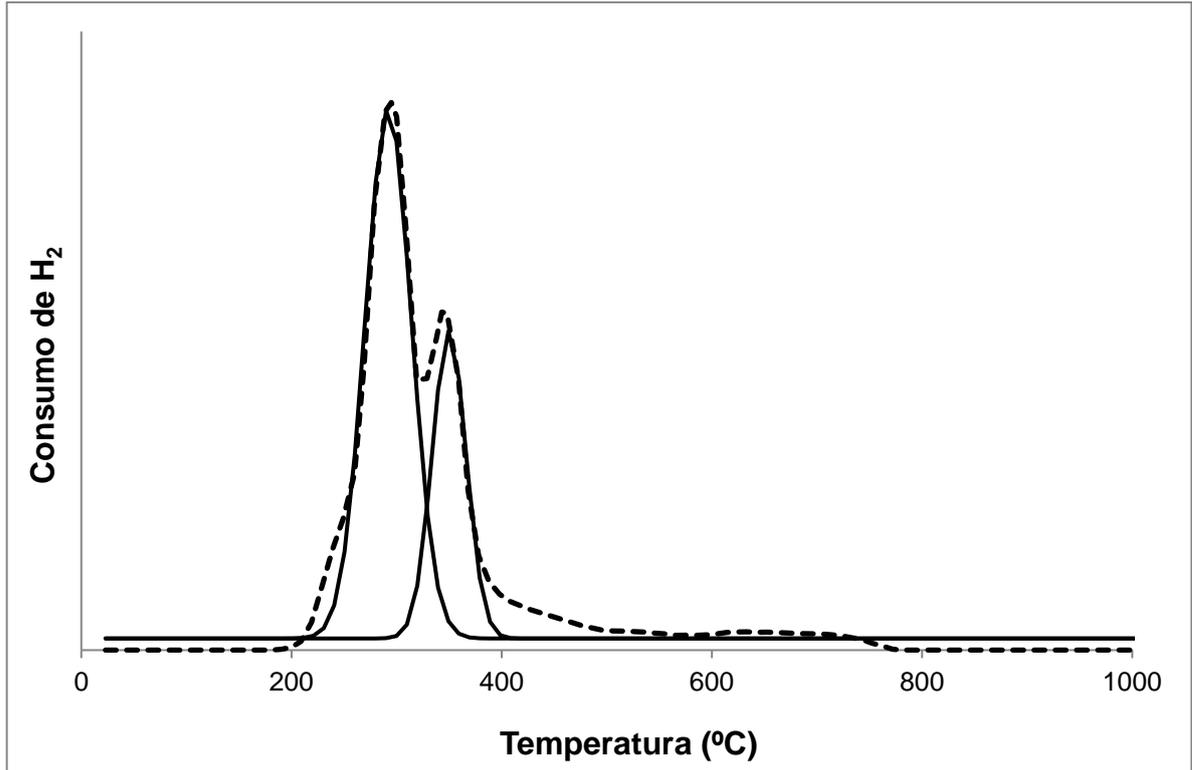


Figura B.1 – Perfil de redução (em pontilhado) e sua deconvolução (curvas sólidas) para o catalisador A2.

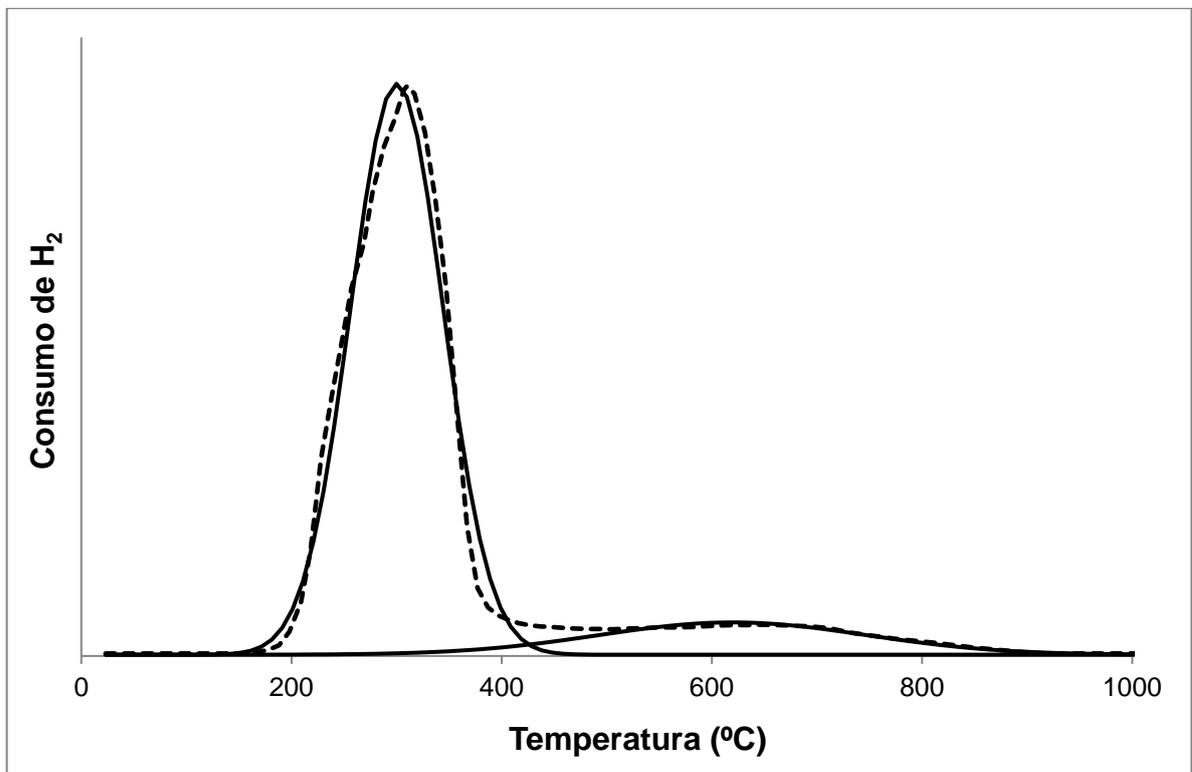


Figura B.2 – Perfil de redução (em pontilhado) e sua deconvolução (curvas sólidas) para o catalisador A3.

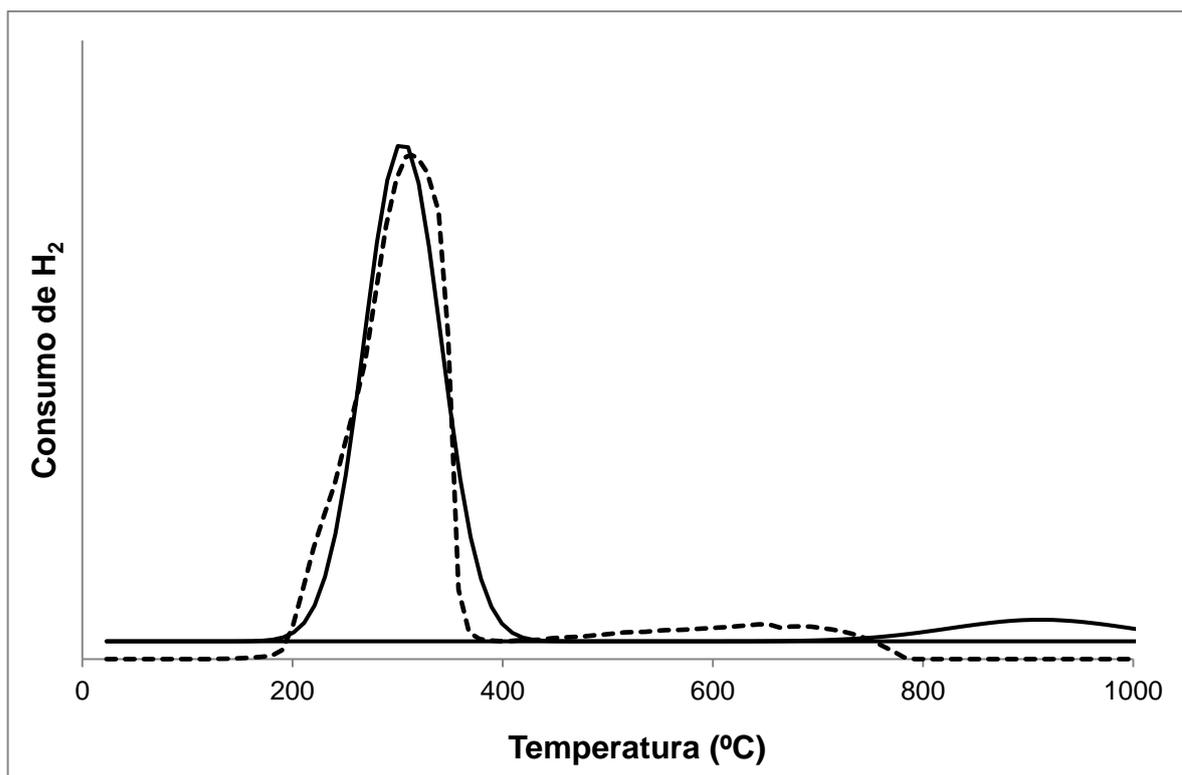


Figura B.3 – Perfil de redução (em pontilhado) e sua deconvolução (curvas sólidas) para o catalisador A4.

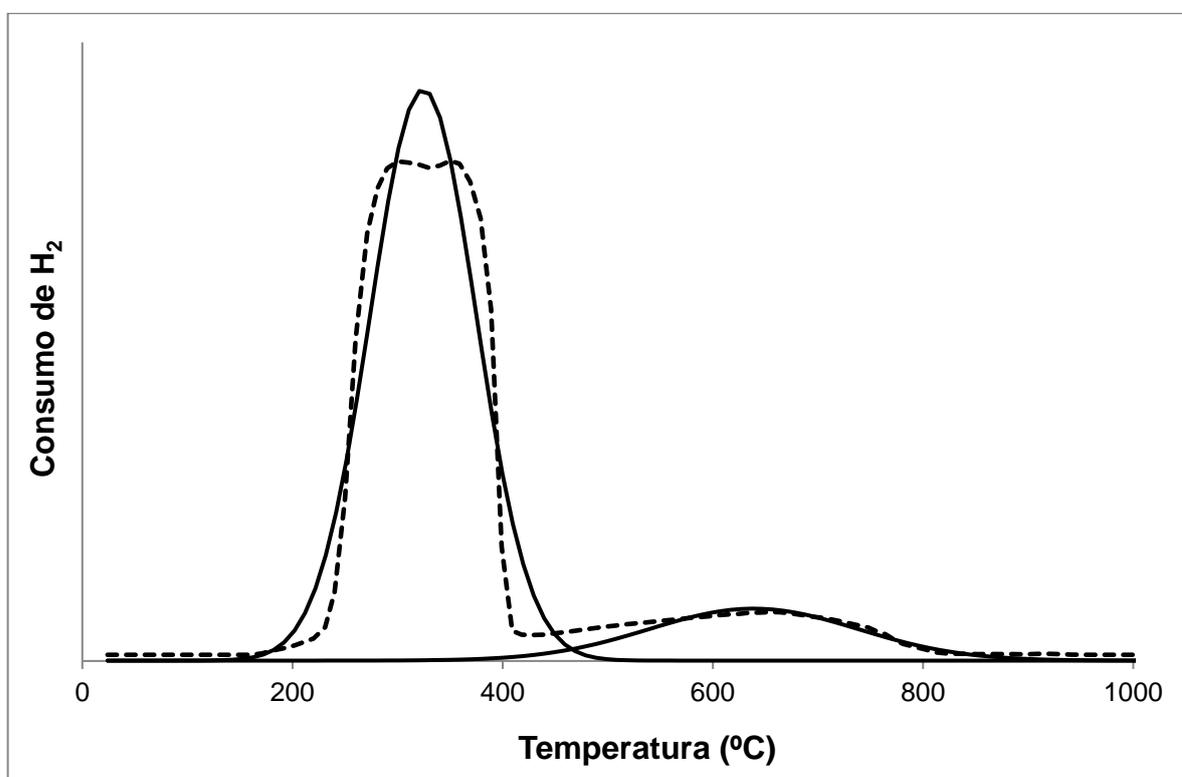


Figura B.4 – Perfil de redução (em pontilhado) e sua deconvolução (curvas sólidas) para o catalisador A5.

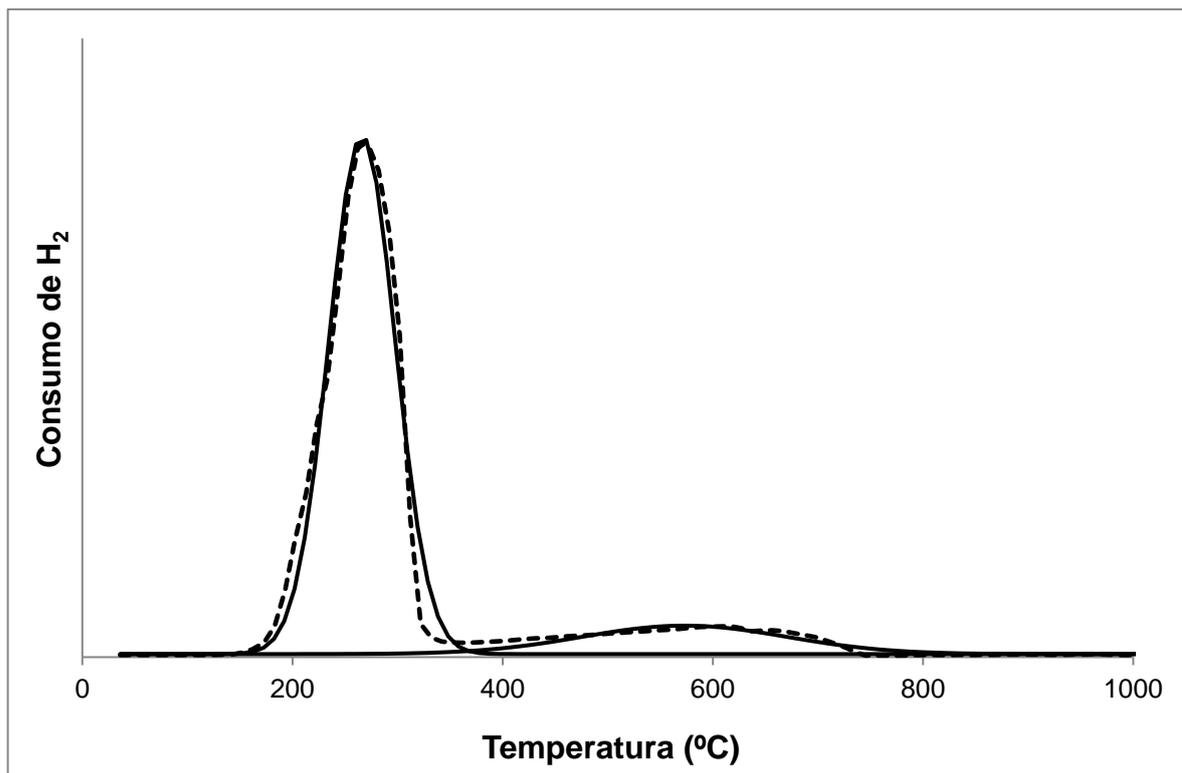


Figura B.5 – Perfil de redução (em pontilhado) e sua deconvolução (curvas sólidas) para o catalisador HiFUEL R120.

ANEXO C

Demonstração do cálculo da quantidade de sítios ácidos presentes nos catalisadores

A acidez dos catalisadores (em mmol NH₃/g cat.) foi calculada pela seguinte fórmula:

$$Ac. = \frac{A_{\text{curva}} \text{ (mV.s)}}{m_{\text{cat}} \text{ (g)} \times 24 \times 16 \times 1000}$$

Em que:

- A_{curva} é a área sob a curva do gráfico de dessorção em função do tempo, calculada numericamente pela regra dos trapézios;
- m_{cat} é a massa de catalisador em g;
- 16 é um parâmetro proveniente da calibração do sinal;
- 24 mol/L é o volume específico da corrente gasosa;
- 1000 é um parâmetro de conversão de unidades.

ANEXO D

Cromatograma típico da mistura gasosa utilizada como padrão cromatográfico

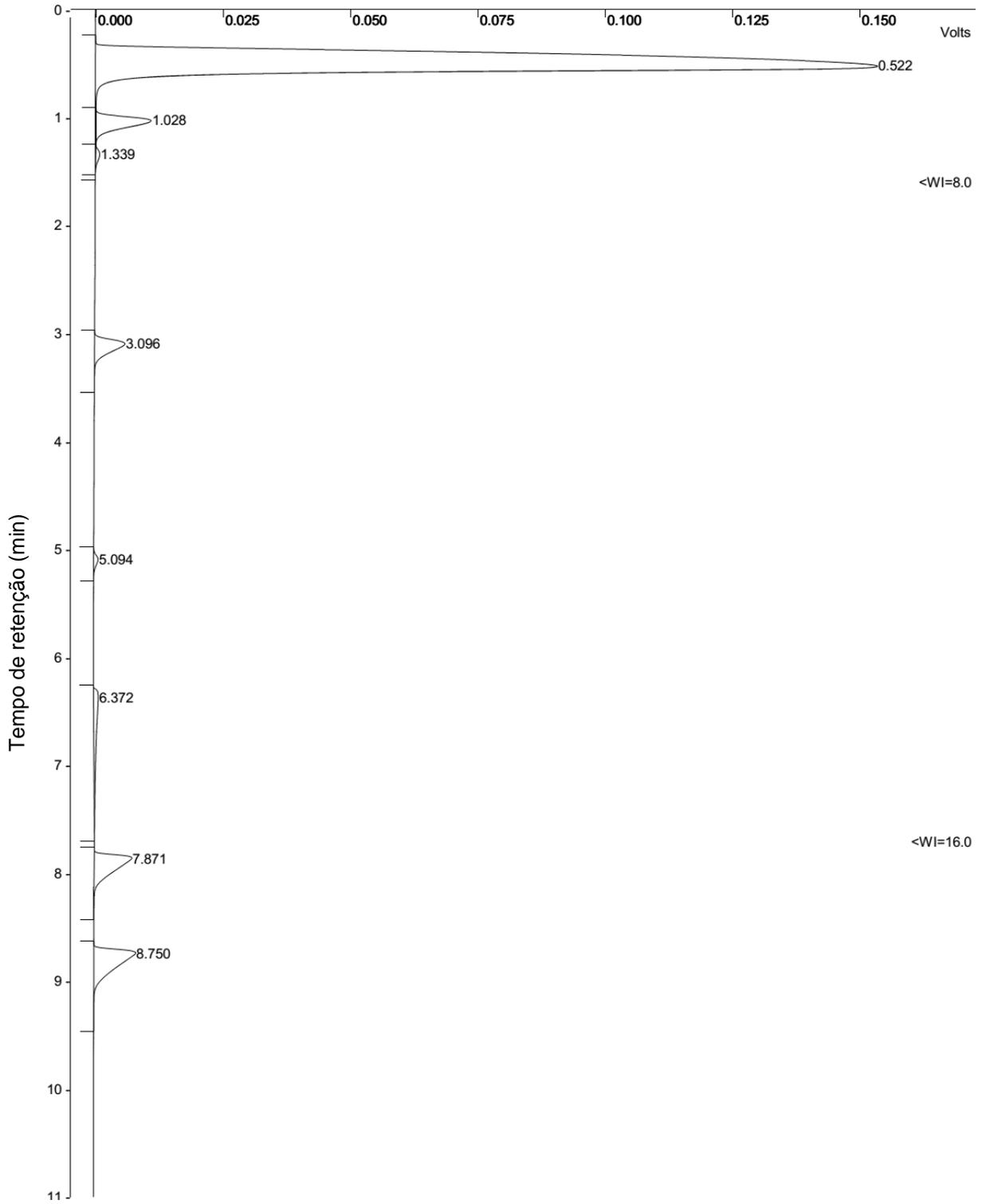


Tabela D.1 – Atribuição dos picos do cromatograma padrão.

Pico	Tempo de retenção (min)	Atribuição
1	0,522	H ₂
2	1,028	N ₂
3	1,339	CO
4	3,096	Metano (CH ₄)
5	5,094	CO ₂
6	6,372	Resíduo do gás de arraste (desprezado)
7	7,871	Eteno (C ₂ H ₄)
8	8,750	Etano (C ₂ H ₆)