



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

CLÁUDIO VINICIUS BARBOSA MONTEIRO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Ni/Al₂O₃ DOPADOS COM Zn
E Ce PARA REFORMA A VAPOR DO METANO.**

Maringá

2016

CLÁUDIO VINICIUS BARBOSA MONTEIRO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Ni/Al₂O₃ DOPADOS COM Zn
E Ce PARA REFORMA A VAPOR DO METANO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso

Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Maringá

2016

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

M775s Monteiro, Cláudio Vinicius Barbosa
Síntese e caracterização de catalisadores Ni/Al₂O₃
dopados com Zn e Ce para reforma a vapor do metano /
Cláudio Vinicius Barbosa Monteiro. -- Maringá, 2016.
[xvi], 100 f. : figs.color.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos
Jorge.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2016.

1. Reforma a vapor de metano. 2. Hidrogênio -
Reforma de metano - Vapor d'água. 3. Catalisadores -
Céria/Níquel - Suportados. 4. Células a combustível.
I. Paraíso, Paulo Roberto, orient. II. Jorge, Luiz
Mário de Matos, coorient. III. Universidade Estadual
de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento
Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.3995

GVS-003697

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 Cláudio Vinicius Barbosa Monteiro perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 29 de agosto de 2016.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso
Orientador / Presidente


Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Coorientador


Prof. Dr. Márcio Eduardo Berezuk
Membro


Prof. Dr. Marcos de Souza
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha esposa **Vanessa Cardoso Costa Monteiro**, meus Pais, familiares, amigos e todos aqueles que um dia acreditaram que seria possível.

AGRADECIMENTOS

À Deus, autor e consumidor da minha fé.

À meus Pais, irmãos e familiares que sempre me apoiaram nessa jornada.

Aos orientadores Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso e Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge pela paciência e dedicação empenhados. Ao Valmir (DEQ), pelo apoio técnico e orientação nos processos de caracterização.

A Gisele e Ariele Fornari pelas análises de TGA.

Ao (DEQ/UEM), pelas análises de TPR e BET, e ao (DQI/UEM) pela Espectroscopia IV

A Raphael Menechini, Tatiane Ferrari, João Pimenta, Fernando Alves, Isabela Dancini, Letícia Coelho, Patrícia Yassue, Daniel Mantovani e Osvaldo Valarini, Amigos e colegas da pós-graduação pela colaboração e amizade ao longo deste trabalho.

A FINEP e a COMCAP/UEM

À CAPES pelo auxílio financeiro dado a esta pesquisa.

À todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

RESUMO

O mundo vive uma conjuntura de aumento crescente pela demanda de energia limpa e barata. A produção de Hidrogênio (H_2) a partir de hidrocarbonetos obtidos de fontes renováveis, como o Biogás, tem se mostrado uma alternativa viável. A reforma a vapor de hidrocarbonetos tem se mostrado promissora para a produção do combustível hidrogênio. Na realização dessa reforma, utilizam-se catalizadores sintetizados de materiais porosos com algum tipo de metal depositado sob sua superfície dentre os quais os metais nobres figuram como os mais indicados. Este processo de síntese tem um custo relativamente elevado dificultando a utilização destes catalizadores. O Níquel surge como um metal de boas características para a reforma, e com um custo aceitável. Ocorre que durante o processo há a formação de carbono sobre a superfície do suporte, diminuindo assim sua atividade. Para contornar esse problema, vários autores tem proposto a utilização de metais em baixas concentrações ou dopagens com o intuito de aumentar a conversão e seletividade desse tipo de catalisador. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar catalizadores Ni/Al_2O_3 dopados com Zn e Ce para a reforma a vapor a partir do metano. Com o intuito de avaliar o efeito da dopagem de catalisadores de Ni/Al_2O_3 com Ce e Zn foram sintetizados nove catalisadores Ni/Al_2O_3 via impregnação úmida com 5%, 8% e 15% Ni. Um terço desses catalisadores foram dopados com 0,5% Ce, e um terço com 0,7% Zn. Os catalisadores foram caracterizados por meio de TGA, área BET, Espectroscopia de Absorção Atômica, Espectroscopia IR, DRX e TPR. Observou-se que as concentrações de 8% e 15% de Ni resultaram em uma maior interação entre Al/Ni. As caracterizações indicaram que para uma concentração de 15% Ni a dopagem resultou numa melhora na dispersão do metal sobre a superfície do catalisador, com impactos favoráveis no desempenho do catalisador observado num reator diferencial a $800\text{ }^\circ\text{C}$, na razão molar de $CH_4/H_2O = 1$. Os resultados de rendimento e seletividade indicaram uma melhora para os catalisadores dopados com óxidos de Zinco e Céria.

ABSTRACT

The current world lives in a conjuncture of growing increase of the demand for clean and cheap energy and the production of hydrogen (H_2) from hydrocarbons obtained from renewable sources, such as the biogas, has been proving to be a viable alternative to supply this energy necessity. In the execution of this reform, there are utilized porous materials with some kind of metal deposited under its surface. The noble metals are the most recommended, but due to their cost, its synthesis process reaches a high price, making it impeditive. In this context, Nickel appears as a metal with good features for the reform, and with an affordable cost. However, during the process it occurs the effect of coking, or formation of carbon above the surface of the support, decreasing therefore its activity. In order to bypass this problem, many authors have suggested the utilization of low-concentration metals, or doping, which increase the conversion and selectivity of this type of catalyst. With the intention of evaluating the effects of doping of Ni/ Al_2O_3 catalysts with Ce and Zn, nine Ni/ Al_2O_3 catalysts were synthesized via humid impregnation with Ni at 5%, 8% and 15%. One third of these catalysts were doped with 0,5% of Ce, and one third with 0,5% of Zn. The catalysts were characterized by TGA, BET area, Atomic Absorption Spectroscopy, IR Spectroscopy, DRX and TPR. It was observed that the concentrations at 8% and 15% of Ni resulted in a greater interaction between Al/Ni. The characterizations showed that for one concentration of Ni at 15% the doping resulted in an improvement on the metal dispersion over the catalyst's surface, with favorable impacts on the development of the catalyst observed in a reactor which differential is at 800°C, in the molar ratio of $CH_4/H_2O = 1$. The yield and selectivity results indicated an improvement for catalysts doped with Zinc and Ceria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de Catalisadores empregados nos processos de reforma e suas condições operacionais (Fonte: Alves <i>et al</i> [8])	5
Figura 2 - Tipos de células a combustível (Fonte: Wendt <i>et al</i> [30]).....	14
Figura 3 - Modelo de funcionamento de uma Célula Combustível (Fonte: Santos <i>et al</i> [31])	15
Figura 4 - Efeito da Céria sobre Catalisadores de Al ₂ O ₃ (Fonte: Morikawa <i>et al</i> [49]).....	23
Figura 5– Modelo Esquemático do funcionamento do composto intermetálico Zn/Ni na reação de reforma a vapor de etanol (Fonte: Anjaneyulu <i>et al</i> [57]).....	27
Figura 6– Modelo Esquemático de um equipamento para análise de DTA/DSC a) DTA b) DSC com fluxo de calor (Fonte: Denari <i>et al</i> [60]).....	30
Figura 7– Tipos de Isotermas de Langmuir (Fonte: Teixeira <i>et al</i> [62]).....	32
Figura 8 – Modelo Esquemático de um equipamento FAAS (Fonte: Forato <i>et al</i> [64]).....	34
Figura 9 – Modelo Esquemático de um equipamento de FTIR (Fonte: http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm em 20/06/2016)	35
Figura 10– Fluxograma de síntese de catalizadores via impregnação úmida.....	41
Figura 11– Fluxograma explicativo do Módulo Reacional	46
Figura 12 - Resultados de TGA para catalisadores impregnados a 5, 8 e 15% Ni.....	50
Figura 13 - Resultados de DSC para catalisadores impregnados a 5, 8 e 15% Ni	51
Figura 14 - Isotermas de adsorção/desorção para os catalisadores sem dopante, dopados com cério e dopados com zinco.....	54
Figura 15 - Isotermas de adsorção/desorção para os catalisadores sem dopante e dopados com cargas metálicas de 5, 8 e 15% de Níquel	56
Figura 16– Resultados do Infravermelho para catalisador 5% e 15% de carga metálica dopados com Zinco e Cério	58
Figura 17 - Resultados de DRX para catalisador impregnado a 15% Ni/Al ₂ O ₃	60

Figura 18– Difratoograma do ZnO e a correlação da intensidade dos picos formados com o tamanho dos cristais (Fonte: Guaglianoni <i>et al</i> [54]).	61
Figura 19– Difratoogramas de NiO, Al ₂ O ₃ e NiAl ₂ O ₄ sob várias temperaturas de calcinação (Fonte: Almeida <i>et al</i> [71]).	61
Figura 20 – Resultados de DRX para catalisadores impregnados a 5%, 8% e 15% de Ni	62
Figura 21 – Resultados de DRX para catalisadores impregnados com 15% de NiO, e dopados com Zinco e Cério	63
Figura 22 – Resultados de TPR para catalisadores impregnados Ni/Al ₂ O ₃	65
Figura 23 – Resultados de TPR para catalisadores impregnados com 15% Ni/Al ₂ O ₃	66
Figura 24 – Resultados dos testes catalíticos para catalisadores impregnados Ni/Al ₂ O ₃	68
Figura 25 – Resultados dos testes para catalisadores 5% Ni/Al ₂ O ₃ dopados com Cério e Zinco.	69
Figura 26 – Resultados dos testes para catalisadores 8% Ni/Al ₂ O ₃ dopados com Cério e Zinco.	70
Figura 27 – Resultados dos testes para catalisadores 15% Ni/Al ₂ O ₃ dopados com Cério e Zinco.	72
Figura 28 – Rendimentos para os catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ sem dopantes e dopados com Cério e Zinco.	74
Figura 29 – Razões CO/H ₂ E CO ₂ /H ₂ para os catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ sem dopantes e dopados com Cério e Zinco.	76
Figura 30 – Seletividades CO/(CO+CO ₂) E CO ₂ /(CO+CO ₂) para os catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ sem dopantes e dopados com Cério e Zinco.	78

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Absorção Atômica

AFC – *Alcaline Fuel Cell*

Al - Alumínio

Al₂O₃ – Óxido de Alumina

Al₂O₄ – Aluminato

A_p – Área dos poros

Ar - Argônio

ATR – *Autothermal reforming*

BET - *Brunauer, Emmett, Teller*

C – Carbono

Ca – Cálcio

Ce - Cério

CH₄ – Metano

CNF - Nanofibras de Carbono

Co - Cobalto

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de Carbono

Cu – Cobre

Ce(NO₃)₃·6H₂O – Nitrato de Cério Hexahidratado

CeO₂ – Óxido de Cério (IV) ou Óxido Cérico

Ce₂O₃ – Óxido de Cério (III)

CuO – Óxido de Cobre

DTG ou DTGA – *Derivative Termogravimetry analysis*

DSC - *Differential scanning calorimetry*

DTA - *Diferencial thermal analysis*

DRX – Difração de raio-X

DEFC - *Direct-ethanol fuel cell*

DMFC - *Direct-methanol fuel cell*

d – distância interplanar

e⁻ . elétron

FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*

FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*

Fe - Ferro

H⁺ – Hidrogênio iônico

H₂ – Hidrogênio molecular

H₂O – Água

H₂S – Ácido Sulfídrico

ΔH^o₂₉₈ – Entalpia de reação a 298 K

HNO₃ – Ácido Nítrico

HCl – Ácido Clorídrico

H₃BO₃ - Ácido Bórico

IR - *Infrared*

JCPDS - *International Center Diffraction Data.*

K - Potássio

KBr – Brometo de Potássio

KOH – Hidróxido de Potássio

MCFC - *Molten-carbonate fuel cell*

Mg – Magnésio

MgO – Óxido de Magnésio

N₂ – Nitrogênio molecular

Na - Sódio

Ni – Níquel

NiO – Óxido de Níquel

Ni₂O₃ – Óxido de Níquel (III) ou óxido níquelico

NiAl₂O₄ – Aluminato de Níquel

Ni(NO₃)₂·6H₂O – Nitrato de Níquel Hexahidratado

OH⁻ – Hidroxila

OSC - *Oxygen Storage Capacity*

PAFC - *Phosphoric acid fuel cells*

PEMFC - *Proton exchange membrane fuel cell*

P/P₀ – pressão relativa

Pt – Platina

R_p – raio do poro

Sm – Samário

SiC – Carbetto de Silício

S_{BET} – área superficial

SOFC – *Solid Oxide fuel cell*

RWGS – *Reverse Water Gas Shift reaction*

TGA - *Thermogravimetry analysis*

TPR - *Temperature-programmed reduction*

V_p – volume do poro

WGS – *Water Gas Shift reaction*

Y - Ítrio

Zn - Zinco

ZnO – Óxido de Zinco

ZrO₂ – Dióxido de Zircônio

Zn(NO₃)₃·6H₂O – Nitrato de Zinco Hexahidratado

Zr - Zircônio

α -Al₂O₃ – alfa – alumina

γ -Al₂O₃ – gama – alumina

λ – comprimento de onda

θ – ângulo de incidência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO:	1
1.1. Motivação para reforma de metano com catalisadores dopados	1
1.2. Objetivos:	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivo Específico	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Processos de Reforma de hidrocarbonetos	4
2.1.1. Reforma a vapor	5
2.1.2. Reforma Autotérmica	9
2.1.3. Oxidação Parcial.....	10
2.1.4. Reforma a Seco.....	12
2.2. Célula Combustível: Uma aplicação dos produtos das reações de reforma	13
2.2.1. Funcionamento	14
2.3. Síntese de Catalisadores Utilizados em Reforma a Vapor	18
2.3.1. Método de impregnação	18
2.4. Óxidos utilizados na síntese de catalisadores	19
2.4.1. Óxido de Alumínio (Al_2O_3).....	20
2.4.2. Óxido de Níquel (NiO).....	21
2.4.3. Óxido de Cério (CeO_2)	23
2.4.4. Óxido de Zinco (ZnO).....	25
2.5. Técnicas de Caracterização de Catalisadores	28
2.5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	28
2.5.2. Método de Adsorção de N_2 (BET).....	30

2.5.3.	Método de Absorção Atômica (FAAS)	33
2.5.4.	Espectroscopia de Infravermelho (IV)	35
2.5.5.	Método de Difração de Raio-X (DRX)	37
2.5.6.	Método de Redução à Temperatura Programada (TPR)	38
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1.	Síntese do catalisador Ni/Al₂O₃ dopado com Zn e Ce	40
3.1.1.	Impregnação Úmida	40
3.1.2.	Rampa de Calcinação	41
3.1.3.	Processo de Abertura dos Catalisadores para FAAS	42
3.2.	Instrumentação Analítica	42
3.3.	Módulo e Condições Reacionais	44
3.3.1.	Procedimento de Ativação e Reação Catalítica	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1.	Temperaturas na rampa de calcinação e perda de massa dos catalisadores	49
4.2.	Caracterização textural, porosidade e teor metálico dos catalisadores	52
4.3.	Formação de grupos precursores de sítios metálicos	57
4.4.	Formação de óxidos e cristais na superfície catalítica	59
4.5.	Distribuição e Redução de Óxidos de acordo com a temperatura	64
4.6.	Resultados de Conversão e Frações molares dos produtos da reforma	67
4.7.	Resultados de Rendimento e Seletividade dos catalisadores Ni/Al₂O₃	73
5.	CONCLUSÕES	79
5.1.	Propostas para trabalhos futuros	81
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ANEXOS

1. INTRODUÇÃO:

1.1. Motivação para reforma de metano com catalisadores dopados

O crescimento populacional faz com que haja uma crescente demanda por energia buscando fontes secundárias diferentes daquelas que sustentaram a civilização por um extenso período de tempo entre os motivos pode-se pontuar dois que se sobressaíram como principais: o primeiro reside na condição de que a atual matriz energética é quase que completamente proveniente de fontes não renováveis, e o segundo provém da premissa que essas fontes são causadoras de impactos ambientais consideráveis. Nesse contexto, a ciência vem buscando alternativas para obtenção dessa energia de forma limpa e de baixo custo, onde a produção de hidrogênio a partir da reforma de hidrocarbonetos apresenta-se como alternativa viável.

Para a reforma de hidrocarbonetos, sabe-se que catalisadores à base de metais, geralmente apresentam maior resistência à formação de coque com excelente desempenho [1]–[3]. Os altos custos destes metais geralmente tornam a sua utilização impeditiva, por outro lado, os catalisadores de níquel suportado são economicamente mais acessíveis. Assim, os catalisadores são amplamente utilizados nos processos de reforma de metano, por possuírem estabilidade e atividade catalítica considerável. O suporte geralmente utilizado nesses catalisadores é a alumina (Al_2O_3), pois além de ser estável a altas temperaturas, apresenta uma elevada área superficial e porosidade, o que permite a impregnação do níquel de modo uniforme nos sítios ativos.

Os procedimentos de reforma de hidrocarbonetos para produção de hidrogênio são vastos, os mais comuns são: a reforma a vapor, a reforma a seco, a reforma autotérmica e a reforma por oxidação parcial. Destaca-se o processo de reforma a vapor que consiste em adicionar água juntamente com o hidrocarboneto em um reator com um catalisador metálico, a elevada pressão e temperatura, de modo a propiciar a quebra dessa molécula e posterior liberação de hidrogênio. A principal desvantagem no processo é a formação de subprodutos da reação como o carbono residual, ou coque, que podem ocasionar a desativação do catalisador.[4]

O hidrocarboneto mais utilizado para produção de hidrogênio é o metano. Presente em grande quantidade no gás natural, essa espécie também pode ser oriunda de matéria orgânica em decomposição, ou o chamado Biogás. A temperatura de operação da maioria das unidades de reforma a vapor de metano é superior ou igual a 800 °C [5].

Com o intuito de aumentar a resistência à formação de coque e a seletividade dos catalisadores Ni/Al₂O₃, costuma-se utilizar um metal dopante da família dos lantanídeos, pois estes elementos têm a característica de dificultar a deposição do carbono sobre o catalisador. Dentre os lantanídeos, destaca-se o Cério, sendo quase tão abundante quanto cobre e níquel. Esse elemento também é utilizado para aumentar a resistência de células a combustível no que diz respeito ao envenenamento. Outro metal utilizado com frequência como promotor é o Zinco, devido à sua característica de dispersar de forma homogênea o metal impregnado sobre o suporte.

Considerando o cenário atual, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de catalisadores de Ni/Al₂O₃, em três concentrações distintas de níquel (5%, 8% e 15%), e dopagem por meio de impregnação úmida um terço desses catalisadores com 0,5% de CeO₂ e a outra terça parte com 0,5% de ZnO. Após a síntese, foram realizadas caracterizações por meio de Análise Termogravimétrica (TGA), Método de Difração de Raio X (DRX), área BET, Espectroscopia IR, Redução a Temperatura Programada (TPR) e Espectroscopia de Absorção Atômica. Também a realização de testes catalíticos numa razão molar de metano/água = 1, a temperatura de 800 °C por 6 horas.

1.2. Objetivos:

1.2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho objetivou sintetizar e caracterizar catalisadores Ni/Al₂O₃ dopados com óxidos de Cério e Zinco capazes realizar a reforma a vapor de metano.

1.2.2. Objetivo Específico

- Sintetizar a partir do método de impregnação úmida, nove catalisadores de Alumina contendo Níquel como metal precursor em concentrações distintas (5%, 8% e 15% nominal); e dopar um terço desses catalisadores com óxidos de cério e de zinco;
- Caracterizar os catalisadores obtidos, a partir do método de Análise Termogravimétrica (TGA), para definir a melhor rampa de calcinação, utilizar a Espectroscopia de Infravermelho para confirmar a formação de grupos precursores dos metais dopados e impregnados sobre a superfície do catalisador, realizar análises pelo método de Adsorção BET, para obter perfil de porosidade e área superficial, bem como realizar análises de Absorção Atômica, para obter dados da carga metálica real dos catalisadores após calcinação e compará-los com os valores nominais, avaliar também a formação de óxidos dos metais dopados e impregnados e suas configurações cristalinas sobre a superfície do catalisador por meio de Difração de Raio-X; obter a temperatura de ativação dos sítios metálicos e sua distribuição metálica por meio do método de Redução de Temperatura Programada.
- Realizar ensaios catalíticos para comparação dos valores de conversão dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ e produção de hidrogênio bem como a sua seletividade e rendimento em hidrogênio.
- Definir dentre os nove catalisadores quais os mais indicados para a produção de gás de síntese, na razão de interesse comercial H₂/CO = 3, e qual o mais indicado para utilização em células combustíveis que utilizam hidrogênio no ânodo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processos de Reforma de hidrocarbonetos

Os processos para obtenção de hidrogênio são infindáveis e variam de acordo com os tipos de combustíveis, os possíveis usos dos produtos e das técnicas de obtenção. Dentre os possíveis usos aquele que vêm se destacando é a utilização do gás para a produção de energia em células combustíveis. Esse hidrogênio pode ser obtido por diversos meios; podemos pontuar por exemplos os processos eletrolíticos, bioquímicos e térmicos [6]. Entretanto, os processos térmicos de reforma figuram como os mais desenvolvidos e pesquisados.

Isso ocorre porque as plantas industriais produtoras de hidrogênio, normalmente estão associadas a petrolíferas, onde o principal processo de síntese desse gás é a reforma a vapor de gás natural. Mas, devido o atual cenário mostra-se mais propenso a obtenção de energia a partir de fontes renováveis provenientes das rotas de reforma com algum tipo de gás verde, como o metano ou o dióxido de carbono resultantes de degradação biológica, o estudo sobre estas rotas de obtenção têm-se tornado cada vez mais essencial. Essas rotas de síntese podem ser divididas em quatro principais vertentes: a reforma a vapor, a reforma a seco, a oxidação parcial e a reforma autotérmica.

Excetuando-se a reforma por oxidação parcial, em que o uso de catalisadores é facultativo, todas as outras realizam-se por meio da adição de um óxido metálico ou suporte inerte com sítios metálicos que catalisa as reações. É importante pontuar ainda que a oxidação parcial, quando conduzida na presença de catalisadores, atinge melhores resultados de conversão e seletividades, indicando dessa forma a grande importância desses elementos nos processos de reforma dos hidrocarbonetos [7].

Alves *et al.* [8] fizeram extenso trabalho bibliográfico, onde avaliaram várias propostas catalíticas, e cada uma contendo uma temperatura e razão molar H_2/CO diferente, bem como tipos diferentes de suportes e promotores, um dos resultados do trabalho, é o apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Tipos de Catalisadores empregados nos processos de reforma e suas condições operacionais (Fonte: Alves *et al* [8])

Process	Reactor	Temperature (°C)	Catalyst	H ₂ /CO	Conversion of CH ₄ (%)
SR	Fixed-bed	600	Ni-Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	3,4	70
	Fixed-bed	650	NiMg _{17,4} Al _{1,6} O _{20,8}	3,7	98
	Fixed-bed	700	Ni/Al ₂ O ₃	a	85
	Fixed-bed	715	Ru/Al ₂ O ₃	2,7	90
	Fluidized-bed	850	Ni/Al ₂ O ₃	2,1	98
	Fixed-bed	750	Ni/CaO-Al ₂ O ₃	2,5	95
	Fixed-bed	750	Ni/Al ₂ O ₃	2,0	85
	Fluidized-bed	750	Ni/Al ₂ O ₃	2,2	96
POR	Fixed-bed	800	Pt/CeO ₂	2,0	85
	Fixed-bed	850	NiO/MgO	2,0	87
	Fixed-bed	700	Ni/Al ₂ O ₃	2,0	100
	Fixed-bed	800	NiCoMgCeO ₂ /ZrO ₂ -HfO ₂	2,0	95
ATR	Fixed-bed	700	Ni/MgAl ₂ O ₄	3,2	92
	Fixed-bed	800	Pt/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	2,0	100
	Fixed-bed	700	Rh/Al ₂ O ₃	3,5	95
	Fixed-bed	750	Ni/Cu ₅ Zr ₁₀ Ce ₂₀ Al ₆₅ O ₈	3,9	100
	Fixed-bed	750	Ni/cordierite	2,6	90
	Fixed-bed	850	Ni/insulating (Si,Mg,Al) (monolithic)	2,8	95
	Fixed-bed	800	Ni/SBA-15	1,4	92
	Fixed-bed	750	Ni/NiO-MgO	1,2	75
DR	Fixed-bed	860	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	1,3	90
	Fixed-bed	750	Rh-NiLa/γ-Al ₂ O ₃	0,9	70
	Fixed-bed	700	La/hydrotalcite	0,7	67
	Fixed-bed	700	Ni/CeZrO ₂ -MgAl ₂ O ₄	1,2	85

a Information not available.
b Real biogas.

Pode-se verificar que de um modo geral, as reformas de metano ocorrem numa faixa de temperatura de 700 a 900 °C e alcançam elevados índices de conversão. E é interessante notar que alguns óxidos figuram como opções extremamente viáveis na realização dessas reformas e pode-se destacar alguns deles como a alumina, a Céria e a Zircônia. Observa-se ainda que a razão dos gás de síntese produzido nessas reações atinge uma extensa gama de valores, que são dependentes do tipo de reforma a ser utilizado.

2.1.1. Reforma a vapor

Essa é a principal rota utilizada para obtenção de hidrogênio a partir de moléculas orgânicas, nela adiciona-se juntamente com o gás, uma parcela de vapor de água de modo a promover a quebra dessa molécula em hidrogênio e monóxido de carbono. Segundo Plou *et al.* [9], a técnica de reforma a vapor é amplamente utilizada devido ao seu baixo custo e tecnologia amplamente desenvolvida.

Também podemos pontuar aqui que nesse tipo de reforma a quantidade de carbono depositado sobre o sítio metálico é função da quantidade de vapor de água injetado no sistema. Em seu trabalho, Effendi *et al.* [3] defenderam que para a reforma a vapor de uma mistura com metano e dióxido de carbono, a razão molar entre H₂O/CH₄ deve ser igual a 3.

Além da reação de reforma direta, podem ocorrer outras que auxiliam ou dificultam a obtenção de hidrogênio. Podemos pontuar aqui a reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift reaction* - WGS) e sua reação reversa (RWGS), bem como a reação de *Boudouard*.. Enquanto a reação de deslocamento é benéfica para a produção de hidrogênio, a reação de Boudouard e a RWGS se conduzem aumentando as concentrações de CO e consumindo o H₂ produzido.

A reação de Boudouard pode ser interessante quando se desejar obter gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, com altas concentrações de CO, já a reação reversa de deslocamento deve ser evitada, pois essa consome os produtos da reforma. A reação encontra-se expressa na equação 3.

No caso do metano, a estequiometria da reação sugere que a alimentação do reator deva ser feita na proporção de 1 mol de vapor de água para 1 mol de metano (CH₄), entretanto na operação do reator trabalha-se com esta razão em uma faixa de 2,5 a 3 para minimizar a deposição de coque na superfície do catalisador. Em plantas modernas que operam em condições ótimas de produção, a razão vapor/carbono (H₂O/CH₄) utilizada é de 2,5 para produção de hidrogênio visando aplicações em refino [10], [11].

No processo de reforma a vapor de baixas razões molares, ocorre uma reação paralela chamada de reação de deslocamento gás-água (*Water gas shift reaction* - WGS). Essa reação é muito importante e atua como uma etapa reguladora na produção do gás de síntese. As equações 1 e 2 demonstram o que ocorre no meio reacional quando se processa o gás com razão molar H₂O/CH₄ maior do que 1.



Como a equação 2 é considerada a etapa lenta de reação, ocorre que grande parte do volume do leito catalítico seria utilizado para a reação de deslocamento (2). Tendo isso em mente, figuram alguns trabalhos em que se propõe a reforma com o intuito de utilização do chamado gás de síntese, uma mistura de CO e H₂, visando diminuir seus custos. Entretanto esse monóxido pode atuar como molécula contaminante em alguns tipos de células combustíveis.

O hidrogênio compõe 53% da vazão mássica total dos produtos da reforma, sendo altamente dependente de elevadas temperaturas. Se a pressão aumenta, a eficiência diminui. Os rendimentos podem alcançar valores próximos a 100% caso a temperatura seja superior a 1000°C [6].

Normalmente nesse tipo de reforma, costuma-se modificar a corrente de alimentação, a razão molar de água, a temperatura e o tipo de catalisador envolvido. Isso é feito com o intuito de alcançar os maiores valores de conversão possíveis, com as menores energias envolvidas, mas grande parte desses esforços esbarram em limitações das células combustíveis autônomas ou mesmo em reações indesejadas que produzem contaminantes.

Esse tipo de reforma, mostra-se muito efetivo para os catalisadores que possuem níquel em seu sítio ativo. Isso ocorre porque esses metais têm a característica dos metais lantanídeos, com a vantagem de não possuir preço impeditivo para sua utilização, como acontece com os metais nobres, altamente efetivos como catalisadores dessas reações. Esse níquel pode vir suportado em outros óxidos, como a alumina, que possui alta porosidade e boa interação com metais como Cobre, Zinco, Níquel, Ferro, Cério e Zircônia. As concentrações desses metais nos catalisadores também podem influenciar de modo positivo, auxiliando a dispersão e formação de novos sítios reativos, ou de modo negativo, promovendo a sinterização e entupimento de poros.

Pimenta *et al.* [12] realizaram experimentos de reforma a vapor de metanol a partir de um catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃, com teor de Cobre de 50% e temperatura variando de 230 a 300°C, e verificaram que com o aumento da temperatura ocorreu um aumento da concentração molar de CO, de modo que a 300°C alcançaram total conversão do álcool, mas com concentração de CO igual a 14000 ppm, eles pontuaram a importância de que após a conversão houvesse um processo de purificação desse gás para a utilização nas células combustíveis.

Maia *et al.* [13] trabalharam com a reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -alumina com várias concentrações de cobre (de 2,5 a 5%) e níquel (de 5 a 15%) numa razão água/álcool de 3:1 a 400 °C alcançando 100% de conversão para o catalisador com 5% Cobre e 15% Níquel, os resultados indicaram que para teores metálicos acima de 15% em massa, a ordem de impregnação dos metais pareceu não afetar a composição final dos produtos, além disso quando a carga metálica variou de 5% para 15% não se observou uma melhora do rendimento em H₂, entretanto este aumento levou a uma maior seletividade para CO₂, devido à reação-shift e a reação de Boudouard.

Laosiripojana *et al.* [14] trabalharam com reforma a vapor de etano e propano para utilização em células combustíveis do tipo SOFC utilizando catalisadores 10%Ni/Al₂O₃ dopados com CeO₂ (de 0 a 20%), e razões molares de alimentação H₂O/C de 1, 2 e 3 na faixa de temperatura de 700 a 900 °C. Obtiveram como resultado catalisadores altamente resistentes a formação de coque a altas temperaturas, sendo que a temperatura em que houve total conversão ocorreu em 800 °C, concluíram também que a dopagem de catalisadores com teor muito elevado de Cério ocasionou redução da reatividade.

Neiva *et al.* [15] utilizaram quatro metais como dopantes (Ce, Zn, Zr e Fe) em um catalisador 1,5%Ni/Al₂O₃ no processo de reforma a vapor de metano a 700 °C, obtendo valores de conversão na faixa de 48% para o catalisador dopado com Zinco e 30% para o dopado com Cério com 300 minutos de reação, isso se deve ao alto efeito dispersivo que o Zinco possui. Assim como Neiva, Pereira *et al* [16] doparam seus catalisadores com 10% de níquel e quatro tipos de metais (Mg, Ca, Sm e Y) utilizando como suporte o óxido de Zircônia para realizar a reforma a vapor de metano proveniente de gaseificação de biomassa a 750 °C. Alcançaram a maior conversão para o catalisador sem dopante, em torno de 90%. Neste caso os metais dopantes resultaram em um aumento de seletividade de CO₂ mantendo sua seletividade para H₂.

Lin *et al.* [17] utilizaram um catalisador níquel-céria, para a reforma a vapor do biogás, obtendo uma desativação de apenas 2% após 24 horas de operação. Além disso, obteve altas frações molares de hidrogênio, em torno de 70%, a razão H₂/CO do gás de síntese resultante dessas reações apresentou relação de 7, o que indicou a não ocorrência de reações paralelas.

Zhang *et al.* [18] realizaram reforma a vapor de metano na razão molar metano/água = 1, a temperatura de 800 °C e carga metálica de 13% Ni/Al₂O₃, alcançando conversões de 84% de metano. O autor salientou que a utilização de baixas razões molares de alimentação favorecem dois pontos em especial, o primeiro é o de evitar a reação de shift, tornando o gás de síntese menos viável do que o metanol, e a segunda é a de que quando se trabalha com razões maiores existe um maior gasto energético, no que tange obter esse vapor.

De acordo com todos os trabalhos visitados a reação de reforma a vapor mostra-se como principal rota de obtenção, tanto de gás de síntese como de hidrogênio para purificação, pois alcança altos valores de conversão e rendimento, com baixas chances de desativação e possibilidade de reativação de seus catalisadores.

2.1.2. Reforma Autotérmica

A reforma autotérmica (ATR) ou reforma oxidativa, é a reação obtida pela combinação de hidrocarbonetos, vapor e oxigênio, unindo as reações de oxidação e reforma a vapor. Primeiramente a temperaturas mais baixas, ocorre a oxidação do hidrocarboneto; nesta etapa são gerados vapor e calor, e, à medida que a temperatura aumenta, ocorre o processo de reforma favorecido pela primeira reação. A extensão de ambas as reações é controlada pelo respectivo catalisador [11].

As reações que envolvem a reforma autotérmica do metano encontram-se descritas abaixo:



Diferentemente da reforma a vapor, a reação autotérmica possui caráter exotérmico pronunciado pela reação de oxidação do metano (equação 3), nesse tipo de reforma costuma-se trabalhar com variados tipos de razão entre o oxigênio e o vapor, dando preferência a valores menores para H₂O/O₂. Afinal, quanto maior a quantidade de oxigênio,

mais monóxido de carbono será formado, e mais exotérmica será a reação, resultando em um gás de síntese com razões baixas de H₂/CO obtido com um baixo custo energético.

Entretanto, o excesso de CO no meio reacional pode propiciar reações paralelas como a de Boudouard e a craqueamento de metano, ocasionado entupimento de poros catalíticos e posterior desativação. Logo ao se trabalhar com reforma autotérmica, costuma-se utilizar uma relação H₂O/O₂ que alcance um ponto de termoneutro, onde o calor de reação atinge um ponto levemente endotérmico, nesse ponto teremos a melhor relação H₂O/O₂ e um ponto ótimo de operação que favoreça tanto o rendimento de H₂ além de dificultar a formação e deposição de coque. Portanto, deve-se utilizar a razão adequada de acordo com a aplicação do gás de síntese [9], [19].

Araki *et al.* [20] trabalharam com a reforma autotérmica sob várias razões molares de H₂O/CH₄ e O₂/CH₄ utilizando um catalisador à base de níquel suportado sobre um substrato monolítico de cordierite para reforma de biogás e concluíram que para as razões menores de H₂O/CH₄ (de 0 a 2 e O₂/CH₄ = de 0,5 a 0,6) não houve variação na estabilidade do catalisador. Ao aumentar a relação H₂O/CH₄ > 3,0 ocorreu a diminuição da atividade catalítica. Segundo Araki *et al* a atividade do catalisador foi degradada pela oxidação do metal de Ni para Ni₂O₃, a oxidação de NiO a Ni₂O₃ sob uma alimentação de vapor de água excessiva conduziu a uma redução drástica da atividade catalítica.

2.1.3. Oxidação Parcial

Esse tipo de reforma possui caráter exotérmico e produz gás de síntese numa razão de H₂/CO = 2, que é a razão ideal para realizar a síntese de Fischer-Tropsch além de que o oxigênio necessário para a reação pode ser retirado da atmosfera. Ela pode ocorrer sem a necessidade de catalisadores e com baixo tempo de residência, mas infelizmente a oxidação parcial necessita ser conduzida a elevadas pressões e temperaturas que resultam em dificuldades no controle do estado estacionário da reação. A equação que rege o processo é a equação 4.



Este processo possui alto custo operacional, já que o custo do tratamento dos efluentes é substancialmente elevado para remover o coque e os gases ácidos formados. A adição de vapor na alimentação melhora o controle da temperatura de chama e conseqüentemente há menor formação de coque, embora haja diminuição do rendimento em hidrogênio no efluente do reator. Para melhorar a operacionalidade desse tipo de reforma, costuma-se utilizá-la juntamente com fases de reforma a vapor ou a seco, pois se realizada de forma exclusiva, esta promove a formação de pontos quentes que dificultam a uniformidade de temperatura do leito.

O Calor proveniente dessa reforma diminui as necessidades energéticas da reforma a vapor, por isso a importância de utilizá-las de modo conjugado. Segundo algumas teorias, o oxigênio é consumido nos primeiros milímetros do leito catalítico, elevando a temperatura do leito a 1150 °C (dependendo da razão entre oxigênio e metano). Este aquecimento promove a reforma a vapor na continuidade do leito, resfriando-o até 800 °C. [21].

Um parâmetro importante é a razão entre o oxigênio e o hidrocarboneto na alimentação do reator, que pode estar abaixo, acima ou igual ao valor estequiométrico, ao combinar as reformas a vapor e por oxidação parcial, os pesquisadores costumam definir razões molares que atinjam elevados valores de conversão [22].

Ballarini *et al.* [23] sintetizaram catalisadores de metais alcalinos (Na e K) e alcalinos-terrosos (Mg) dopados com platina (Pt) e suportados em alumina para a reforma parcial de metano e reforma a seco, em temperaturas variadas com razão molar de $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, além disso utilizaram um gás inerte de arraste na mesma vazão de O_2 . Verificaram que as maiores conversões ocorreram na faixa de 750 °C à 900 °C além disso também pontuaram que a dopagem com Mg resultou em um catalisador mais estável, e com a fase de Platina mais dispersa.

Oliveira *et al.* [24] trabalham na síntese e caracterização de catalisadores de Ródio (1,5% em peso) suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , ZrO_2 e Ce-ZrO_2 para a reforma oxidativa do metano com razão molar $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ e temperatura de 800 °C e alcançaram valores de conversão de 84,5% para catalisadores de Al_2O_3 e 83,4% para os catalisadores de CeO_2 , foi frisado que a adição de Céria no suporte de Zirconia resultou num aumento da atividade catalítica.

Assencios *et al.* [25] realizaram investigação sobre o efeito da carga de níquel, variando de 10 a 40%, sobre catalisadores de MgO-ZrO₂ na reforma combinada oxidativa e a seco de metano. As razões molares foram de CH₄/CO₂ = 3/2 e CH₄/O₂ = 6/1 e temperatura de 750 °C, obtiveram como resultado conversões de 70% para catalisadores com carga de 20% Ni. Segundo os autores nessa concentração metálica ocorreu uma melhora no efeito de vacância de oxigênio que favorece a reforma oxidativa.

2.1.4. Reforma a Seco

Neste processo de reforma utilizam-se como reagentes para produção de gás de síntese dois gases nocivos ao efeito estufa, o metano e o dióxido de carbono em elevadas razões molares e temperaturas, a reação de reforma seca se processa segundo a equação 5. Essas condições favorecem ainda decomposição do metano (equação 6), em contrapartida, o carbono resultante dessa quebra é forte candidato a formação de coque e recobrimento da superfície catalítica.



Aqui a reforma gera um gás de síntese de razão H₂/CO = 1 e por se tratar de reação endotérmica necessita de fonte de aquecimento para que a reação ocorra. Uma forma de contornar essa dificuldade é a realização de oxidação parcial por meio da adição de oxigênio, que cederia ao sistema a energia para a ocorrência da reforma a seco. Infelizmente, esse reagente conduz a formação de água e propicia condições favoráveis para que outras reações como a reação *water-shift* e a reação de Boudouard ocorram [26].

Gonçalves *et al.* [27] salientaram em seu trabalho que uma das principais desvantagens desse processo é a de que o elevado teor carbonáceo gera um alta possibilidade de desativação dos catalisadores por meio de deposição de coque. Os autores concluíram que catalisadores com teor de 8% Níquel sintetizados pelo método sol-gel, apresentaram alta seletividade, resistência térmica, flexibilidade no controle do processo e

elevada resistência a formação de coque mesmo em altas razões molares de CO_2/CH_4 , no caso em pauta essa razão foi igual a 6 [28].

Faria *et al.* [29] realizaram reforma seca de biogás utilizando catalisadores de Cério e zircônia suportados em alumina e níquel suportado em Cério, em reator de quartzo com razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ a 800°C e pressão ambiente, e concluíram que com a adição de óxido de cério e cério-zircônio ao suporte de alumina, houve uma diminuição da formação de carbono na superfície, explicada pelo maior número de vacâncias de oxigênio na estrutura sendo que os catalisadores Ni/CeZr/Al apresentaram os maiores valores de conversão. Entretanto, ocorreu a diminuição da razão H_2/CO do gás de síntese produzido devido ocorrência de reações indesejáveis.

2.2. Célula Combustível: Uma aplicação dos produtos das reações de reforma

As células combustível surgiram como alternativa capaz de suprir as necessidades elétricas de equipamentos de forma limpa, compacta e segura. A tecnologia em torno dessa inovação, tem sido desenvolvida buscando combustíveis capazes de gerar grandes quantidades de energia, disponíveis por todo o mundo e de baixo impacto ao ambiente.

Nesse contexto, as células que utilizam hidrogênio puro ou gás de síntese como combustível, tem se mostrado como opções viáveis para produção de energia limpa e barata. Para efeito de comparação, e melhor entendimento das diferenças existentes entre os vários tipos de células a combustível Wendt *et al* [30], descreveram na Figura 2, quais as principais vantagens e desvantagens das células combustíveis usuais, bem como a faixa de temperatura em que trabalham e suas principais aplicações.

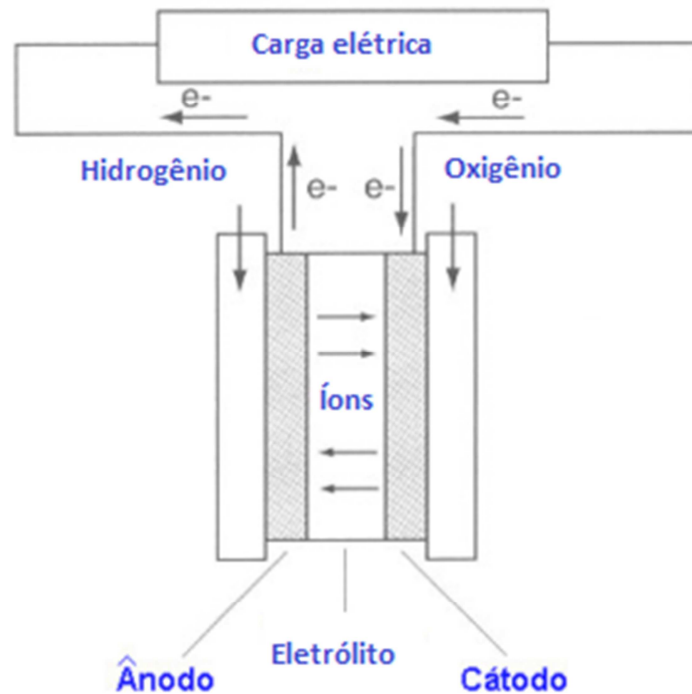
Figura 2 - Tipos de células a combustível (Fonte: Wendt *et al* [30])

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	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	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - 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 - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/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 eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

2.2.1. Funcionamento

Segundo Santos *et al.* [31] uma célula combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica através de um combustível e um oxidante. O combustível mais comumente utilizado é o hidrogênio, ou outro hidrocarboneto com esse elemento em sua fórmula estrutural, e o oxidante é o O₂. A configuração mais comum para uma célula combustível é a apresentada na Figura 3:

Figura 3 - Modelo de funcionamento de uma Célula Combustível (Fonte: Santos *et al* [31])



A Figura 3 indica a existência de dois eletrodos em uma célula combustível, no ânodo o combustível é admitido, sofrendo a liberação de elétrons pela dissociação do hidrogênio molecular no catalisador, conforme equação 7, esses elétrons são conduzidos através de um circuito elétrico até o cátodo, originando uma corrente elétrica contínua, o hidrogênio que não sofre dissociação recircula na célula. No cátodo, ocorre a admissão de Oxigênio que sofre oxidação e reage com o hidrogênio iônico proveniente da reação no ânodo, resultando em água como produto de reação, conforme equação 8.



Esse hidrogênio necessita de um meio para alcançar o cátodo, e o meio mais indicado é um eletrólito líquido ou sólido que carrega íons positivos entre os eletrodos. Com o intuito de promover a reação, o meio eletrólito é munido de metais como Níquel para facilitar a locomoção dos íons. As emissões resultantes são o calor gerado pela queima do hidrogênio e

água.

A classificação das células combustível é feita a partir do eletrólito por elas utilizado: As células Alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell) utilizam como solução eletrolítica o KOH e conduzem íons OH^- e não os íons H^+ . Foi bastante utilizada no programa espacial americano, mas sua sensibilidade a CO_2 previne sua utilização em sistemas terrestres. A célula alcalina opera em temperaturas próximas de $100\text{ }^\circ\text{C}$ [32], e a água resultante da reação é liberada no ânodo e não no cátodo, para se utilizar o hidrogênio proveniente da reforma de CH_4 é necessário que essa ocorra externamente à célula o que aumenta os custos do processo de produção de energia.

As células de Membrana Polimérica (PEMFC– Proton Exchange Membrane Fuel Cell) também possuem a característica de obterem a energia do hidrogênio em baixas temperaturas, mas utiliza para isso uma membrana polimérica de Nafion com platina como catalisador, ocasionando um elevado custo de produção dessa membrana. A solução eletrolítica conduz H^+ e para favorecer esse transporte entre os filamentos da membrana polimérica existem moléculas de água. Esse modelo de célula combustível serve como base para desenvolvimento de células do tipo (DMFC– Direct Methanol Fuel Cell) e (DEFC - Direct Ethanol Fuel Cell) que realizam reforma direta de metanol e etanol, propiciando soluções para sistemas elétricos portáteis.[30]

Silva *et al.* [33] realizaram simulação de reforma a vapor, oxidativa e a seco de biogás para uma PEMFC e encontraram os maiores valores de tensão e potência quando alimentada com hidrogênio proveniente da reforma a vapor. Isso ocorreu porque o hidrogênio obtido a partir da reforma a vapor possui menores concentrações de monóxido e dióxido de carbono, contaminantes desse tipo de célula.

Assim como as PEMFC, as células de ácido fosfórico (PAFC– Phosphoric Acid Fuel Cell) conduzem íons H^+ em sua solução eletrolítica de ácido fosfórico. Essas células costumam trabalhar em temperaturas médias a baixas, mas maiores do que as suportadas pelas PEMFC [30]. O catalisador de platina é menos sensível à contaminação por CO nesta faixa de temperatura e por isso a célula PAFC apresenta comprovada durabilidade e é bastante adequada à geração estacionária de energia [32]. Também é indicada como mais resistente a contaminações de CO provenientes de processos de reforma, sendo factível a utilização desta acoplada a um sistema de reforma de metano.

Camparin *et al.* [32] analisaram o funcionamento de uma célula PAFC estacionária que realizou a queima de hidrogênio proveniente de reforma de gás natural e verificaram que essa alcançou eficiência elétrica em torno de 33% e eficiência total de 80% com temperatura de operação na faixa de 350 °C.

Quando se trata de célula combustível de reforma direta, o aumento da temperatura de operação facilita o desenvolvimento dessas tecnologias, pois em temperaturas mais elevadas essas células podem utilizar combustíveis diferentes do hidrogênio puro, como por exemplo o metano e o biogás, a principal desvantagem dessas células é que elas eliminam CO₂ como produto do consumo de H₂. As células de Carbonatos Fundidos (MCFC – Molten-carbonate Fuel Cell) possuem uma solução eletrolítica o CO₃⁻ fundida, que permite a passagem desses íons do ânodo para o cátodo, elas operam em temperaturas mínimas de 600 °C, o ânodo desse tipo de célula é composto por uma mistura de Níquel poroso suportado em alumínio essa configuração protege o ânodo contra o processo de litição, que é o consumo do carbonato por processo de eletrólise [34].

As células Cerâmicas (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) são células com funcionamento similar as MCFC mas que possuem óxidos sólidos como eletrólito de ligação e possibilidade de operação em faixas mais elevadas de temperatura (800°C – 1000°C), têm sido amplamente utilizadas na geração de energia estacionária, em projetos de aproveitamento de metano e biogás provenientes das mais diversas fontes [35]–[37]. Sua elevada resistência a condições adversas de temperatura e pressão, bem como sua resistência ao envenenamento por gases secundários, faz com que essas células figurem como uma das mais indicadas para utilização em células de reforma interna nos módulos independentes de geração estacionária.

Fuerte *et al.* [37] realizaram reforma de biogás umidificado (3% H₂O) à 750 °C utilizando catalisadores Cu-Co-CeO₂, e obtiveram um ânodo de alta estabilidade e altamente tolerante a gases contaminantes como o H₂S comumente presente no biogás, apresentaram resultados de tolerância na faixa de 1000 ppm H₂S no biogás, sem apresentarem coqueificação ou sinterização elevadas. Na célula SOFC a utilização de corrente de biogás umidificado promoveu o aproveitamento da exotermicidade da reação de oxidação parcial com a endotermicidade da reação de reforma a seco, atingindo níveis mais elevados de eficiência.

Observa-se nesse contexto que, em grande parte das células combustíveis costuma-se utilizar um conjunto de misturas metálicas nos sítios metálicos, essa mistura é feita buscando as melhores características de cada metal. Essas condições variam de acordo com o método de síntese dos catalisadores e suas peculiaridades. Os Óxidos da série dos lantanídeos bem como os óxidos de alumínio, têm apresentado características de elevada estabilidade quando aplicados na reforma a vapor de metano, indicando candidatos em potencial para serem utilizados em células SOFC, ou mesmo em módulos independentes que produzam hidrogênio em concentrações elevadas para células PEMFC.

2.3. Síntese de Catalisadores Utilizados em Reforma a Vapor

Para se obter catalisadores utilizados na reforma de hidrocarbonetos, existem muitos métodos. Os mais conhecidos são: o método de impregnação, que se divide em impregnação seca e úmida, o método de co-precipitação, e o método sol-gel. Sendo que o mais desenvolvido e amplamente utilizado é o método de impregnação.

De modo geral, o processo consiste em misturar um conjunto de Sais e Óxidos com um solvente, nas mais variadas condições de mistura, temperatura e pH. As concentrações dos sais precursores e suportes também variam. Feita a mistura, o processo continua com uma secagem e calcinação do meio reacional.

2.3.1. Método de impregnação

A impregnação úmida é o método mais usual para a preparação de catalisadores suportados. Segundo Komiyama *et al.* [38] o método consiste basicamente na dissolução de um nitrato, cloreto ou óxido metálico em um solvente e contato direto com um suporte poroso por tempo pré-determinado, seguido de processo de secagem desse meio, calcinação e redução da mistura. A realização desses passos influencia no tamanho dos cristais que serão formados sobre o suporte, bem como a distribuição interna e externa sobre a área catalítica. A relação existente entre o percentual mássico da fase ativa metálica a ser utilizada e a distribuição e tamanho dos cristais formados é a seguinte: quanto maior a carga metálica, maior a quantidade de sítios metálicos para reação. Outra forma de

influenciar a dispersão metálica durante o método de impregnação, é controlar os tempos de secagem e calcinação. Caso a secagem seja insuficiente, pode resultar em distribuição desigual na fase metálica, devido a não-formação de grupos precursores sobre a superfície do suporte.

Com relação a calcinação, a temperatura a ser utilizada é o principal parâmetro, métodos com o TGA, auxiliam o pesquisador na definição dos valores de rampa de calcinação, de acordo com os rearranjos e perdas de massa existentes no processo de síntese por impregnação úmida. As temperaturas de secagem e calcinação, definirão a configuração final do catalisador. Ao se realizar processos de secagem ou calcinações muito rápidas, elevadas taxas de evaporação ocorrem na superfície catalítica que influenciam na formação de sítios metálicos ativos, diminuindo assim sua capacidade de conversão e seletividade.

Outra forma de alcançar catalisadores seletivos reside na escolha dos óxidos precursores.

2.4. Óxidos utilizados na síntese de catalisadores

Ao se realizar a secagem e calcinação dos catalisadores, ocorre a eliminação dos nitratos e formação de óxidos sobre o suporte catalítico. No processo de escolha do tipo de suporte catalítico é importante definir espécies químicas que sejam capazes de se manter estáveis nas condições críticas da reforma. O óxido de Alumínio, ou alumina apresenta condições de estabilidade satisfatórias em elevadas temperaturas, e também permite a formação de sítios metálicos de reforma pois nessas temperaturas promovem a formação de complexos com outros óxidos como o de Níquel. Outra vantagem desse material é o de possuir elevada porosidade e área superficial, características desejáveis para suportes catalíticos.

O óxido de Níquel, é dentre os metais, o mais indicado para realizar a reforma de metano, possui elevada reatividade e seletividade, além de interagir formando aluminatos com a Al_2O_3 . Sua maior desvantagem é que os sítios de níquel, sofrem rápida desativação por deposição de carbono proveniente dos hidrocarbonetos reformados.

A solução para essa situação reside na possibilidade de adicionar pequenas quantidades de outros metais, ou dopagens. Os óxidos de Cério e de Zinco quando utilizados como dopantes conferem aos sítios metálicos a característica de aumentar sua resistência a formação de coque, pois esses metais possuem alto índice de dispersão e estocam oxigênio para reagir com o coque formando CO e CO₂.

2.4.1. Óxido de Alumínio (Al₂O₃)

O óxido de Alumínio (Al₂O₃) ou alumina, juntamente com a Sílica (SiO₂) são os principais materiais utilizados como suporte para obtenção de catalisadores, devido a suas características porosas possibilitarem impregnação com alto grau de dispersão. Esses materiais, bem como todos os materiais cerâmicos apresentam ainda propriedades como alta resistência à corrosão, temperatura, abrasão e deformação, todas características que os tornam candidatos perfeitos para suportar metais em processos de reforma, além de serem materiais de valor acessível. Sua desvantagem é ser sensível ao choque térmico, ocasionando o aparecimento de trincas [39]. Outra desvantagem da alumina utilizada no método de impregnação é a de pode haver variação de suas propriedades, uma das forma de contornar esse problema pode ser a síntese dessa pelo método sol-gel [1], [40].

Esse óxido apresenta a notável característica de formar compostos cristalinos com metais, motivo pelo qual tem sido amplamente utilizado nos processos de reforma de hidrocarbonetos [5], [41], [42]. Dentre os materiais cerâmicos, a alumina é um dos que apresenta elevada área superficial e quando serve de suporte para o Níquel resulta em catalisadores com altos valores de seletividade e conversão. Possui 15 fases cristalográficas metaestáveis que após tratamento térmico a aproximadamente 500 ° C resulta na fase α – alumina.

A grande vantagem existente na escolha dos materiais cerâmicos como suporte, reside na condição de que ocorrerá um aumento significativo na área superficial, aumento por consequência a eficiência do catalisador. Esse efeito foi observado por Bozano *et al.* [43] quando adicionaram um catalisador de óxido de Vanádio e Titânia uma quantidade de

óxido de sílica, obtiveram como resultado um material com área superficial elevada, bem como um aumento considerável no volume dos poros.

Wang *et al.* [43] realizaram a adição de pequenas quantidades de Al_2O_3 em SiO_2 com o intuito de verificar como variariam as condições de resistência mecânica e concluíram que a resistência mecânica e a resistência ao choque térmico aumentou em 20% com a adição de aproximadamente 0,5% em peso de Al_2O_3 .

2.4.2. Óxido de Níquel (NiO)

Esse ente químico possui estrutura cristalina octaédrica, idêntica ao Cloreto de Sódio. É a espécie mais utilizada como fase ativa nos catalisadores para reforma de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, pois apresenta elevada reatividade e baixo custo para obtenção [42]. Principalmente porque esse metal se combina muito bem com o óxido de alumina para formar uma espécie altamente seletiva, o aluminato de níquel (NiAl_2O_4) ou espinélio. Uma das vantagens desse metal são seus estados de oxidação, variando de Ni^{3+} a Ni^0 metálico, onde podem promover na mudança desses estados vários rearranjos nos cristais presentes no suporte.

Está presente na grande maioria das espécies de baterias e ânodos das células combustível, devido a sua reconhecida capacidade nos processos de transferência de elétrons, na presença de cádmio e chumbo atua como promotor de reações eletroquímicas. Nesse contexto, tem-se desenvolvido tecnologias portáteis de baixo impacto ambiental, que se baseiam na interação no Níquel com o hidrogênio, as chamadas baterias de níquel-hidreto [44].

O Níquel possui alto efeito dispersivo sobre superfícies porosas, como a da alumina, e o tamanho dos cristais formados sobre a superfície é função do teor metálico utilizado na impregnação do metal. Acontece que conforme aumenta-se o teor metálico, esse níquel sofre um aumento de seu cristal e o efeito de deposição de coque durante os processos de reforma, levando a sua desativação. A desativação dos sítios ativos de níquel também ocorre devido a interação do Ni com a H_2O presente na corrente de alimentação.

Segundo a literatura, [45], [46] o óxido de níquel interage com o suporte de alumina a altas temperaturas e atmosfera redutora para formar Níquel metálico no sítio catalítico. Individualmente, o Óxido de Níquel sofre redução a aproximadamente 300 °C, mas quando encontra-se disperso sobre Al₂O₃, a temperatura modifica-se para a faixa de 700 – 800 °C, ocorre que quando impregnado sobre o suporte esse óxido forma grupos precursores de espinélios que necessitam de elevada energia para redução do óxido.

A Oxidação ocorre da camada mais externa para a camada mais interna, de modo que se a interação metal-suporte for muito intensa, pode ocorrer uma redução parcial dos sítios metálicos de níquel. Ainda figura como dificuldade, a temperatura favorável à formação do níquel metálico no suporte pois com o aumento da temperatura o NiO pode sofrer o efeito de sinterização, que nada mais é do que a aglomeração das partículas metálicas em partículas de maior diâmetro, ocasionando o efeito indesejável de redução da dispersão metálica e coqueificação do material carbonáceo.

Van Haasterecht *et al.* [47] estudaram o efeito da sinterização de níquel sob diversos suportes, em catalisadores utilizados na reforma em fase líquida. Encontraram como resultado o aumento dos sítios de Níquel para todos os suportes nas primeiras horas de reação e a extensão do crescimento seguiu a ordem CNF > ZrO₂ > SiC > γ - Al₂O₃ > α -Al₂O₃. Curiosamente, o catalisador com carga de 20% Níquel apresentou o maior tamanho de partícula inicial dentre todos os catalisadores, entretanto esse catalisador apresentou a menor taxa de crescimento.

Para reduzir o efeito da formação de coque, alguns trabalhos são desenvolvidos no sentido de avaliar o efeito que uma mínima parcela de um outro óxido metálico, ou dopagem metálica, em um sistema catalítico Ni/Al. Borowiecki *et al.* [48] sugeriram a adição de pequena parcela de molibdênio, com o intuito de verificar se haveria diminuição dos efeitos de coqueificação no processo de reforma de hidrocarbonetos, concluíram que a adição do dopante resultou em significativa redução desse efeito.

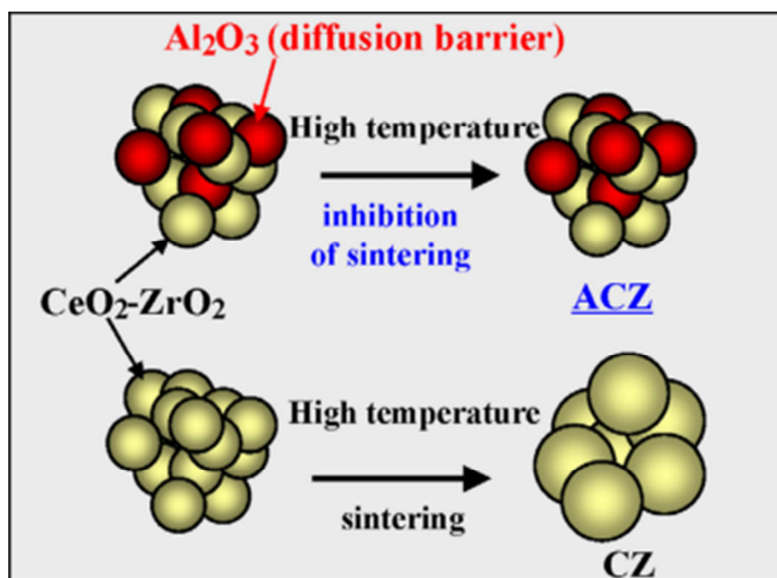
Nesse contexto, as interações entre metal-suporte são facilmente avaliadas por meio de resultados de redução a temperatura programada, devido a extensa literatura disponível para consulta, dos picos resultantes das interações entre níquel e alumina.

2.4.3. Óxido de Cério (CeO_2)

O óxido de Cério (CeO_2) ou céria é um metal amplamente utilizado em processos de reforma. Figura, na maioria das vezes, como suporte de catalisadores, devido às suas características de doação de oxigênio e elevada estabilidade a altas temperaturas, ou como dopante de sistemas com metais que sofrem coqueificação. A céria favorece reações importantes como a reação de deslocamento gás-água (WGSR) e promove a estabilização térmica de sistemas catalíticos prevenindo a sinterização de partículas de metais suportados [22].

Ao interagir com Al_2O_3 , esse metal promove um aumento da resistência do suporte a sinterização por condições de elevadas temperaturas, além de melhorar significativamente a capacidade de produzir gás de síntese sem sofrer entupimento dos poros. Os efeitos de aumento de resistência do suporte de Al_2O_3 com adição de CeO_2 foram explorados por Morikawa *et al.* [49], que propôs que o alumínio do suporte além de favorecer a resistência do material, cria uma barreira de difusão do gás, impedindo que as reações ocorram entre as moléculas de CeO_2 desfavorecendo a sinterização dos sítios metálicos, Conforme Figura 4.

Figura 4 - Efeito da Céria sobre Catalisadores de Al_2O_3 (Fonte: Morikawa *et al* [49])



A ação da céria como promotor baseia-se nas sua alta capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC – Oxygen Storage Capacity). Esta propriedade é resultado da redutibilidade do cátion Ce^{4+} , consequência da elevada mobilidade de O^{2-} no cristal de cério que ocasiona a formação de óxidos não estequiométricos deficientes em oxigênio [50].

Durante a etapa de redução do sistema catalítico, a céria sofre um pequeno consumo de hidrogênio a partir de 500 °C, correspondente à redução de céria superficial e principalmente de espécies de fluorita com vacâncias eletrônicas, e, por meio dessa redução, são formados óxidos não estequiométricos de cério. Entretanto, ao se atingir a temperatura de 875 °C ocorre a redução da céria mássica, e nesta etapa a céria é reduzida mais significativamente ao estado trivalente (Ce_2O_3), sesquióxido [22].

O efeito interacional da céria com o Níquel, foi avaliado por Deraz [51] em seu trabalho sobre síntese de compostos nanométricos de NiO/ CeO_2 preparados pelo método de impregnação via úmida seguido de calcinação a 450 °C. As amostras possuíam grandes áreas de superfície, cristais de pequena dimensão e alta homogeneidade dos componentes. A análise estrutural revelou que NiO incorporados na estrutura de CeO_2 modificou as propriedades estruturais, morfológicas e texturais do produto final. Deraz também descreveu em seu trabalho o surgimento de três espécies diferentes de NiO: a primeira formada por cristais altamente dispersos, a segunda por NiO nanocristalino e uma terceira formada pela interação metal-suporte Ni-Ce-O, ou seja, Ni dissolvidos na rede CeO_2 .

Laosiripojana *et al.* [52] estudaram a utilização de catalisadores Ni/ Al_2O_3 dopados com Cério na reforma seca de metano para utilização em células SOFC, e concluíram que a dopagem com céria resultou numa melhora na reatividade e diminuição da deposição de carbono. No trabalho também concluíram que a concentração mássica de cério que resulta nos melhores valores de dispersão e redutibilidade do níquel estavam nos os catalisadores com 8 e 10% de Céria.

Damyanova *et al.* [53] realizaram a síntese de catalisadores por meio de impregnação via úmida CeO_2/Al_2O_3 dopados com Pt com concentrações de Céria variando de 0,5% a 10,3%, para reforma a seco de metano e concluíram que a adição de uma pequena quantidade de CeO_2 (1% em peso) no catalisador de Pt/ Al_2O_3 impediu a desativação do catalisador por aceleração de gaseificação de coque depositado. Sendo que

essa gaseificação foi causada pela maior dispersão de Pt na superfície de CeO₂, o que leva a um contato mais íntimo entre a Ce e Pt e por consequência uma maior superfície livre de metal-suporte região interfacial. Houve dificuldade em promover a interação dos metais Pt e CeO₂ devido ao cristais de elevada dimensão.

2.4.4. Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor não estequiométrico, devido à presença de defeitos nativos que podem ser gerados pela formação de vacâncias de oxigênios. As propriedades químicas e microestruturais do ZnO dependem diretamente do método e dos parâmetros de obtenção. O ZnO tem atraído inúmeras pesquisas devido as suas propriedades únicas e aplicações versáteis em dispositivos como: células solares, sensores químicos, sistemas bactericidas e processos fotocatalíticos. Atualmente, sistemas envolvendo óxido de zinco continuam recebendo atenção e muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas graças às suas propriedades multifuncionais e bastante atrativas, tais como seu comportamento fotocatalítico em diversas reações químicas importantes [54].

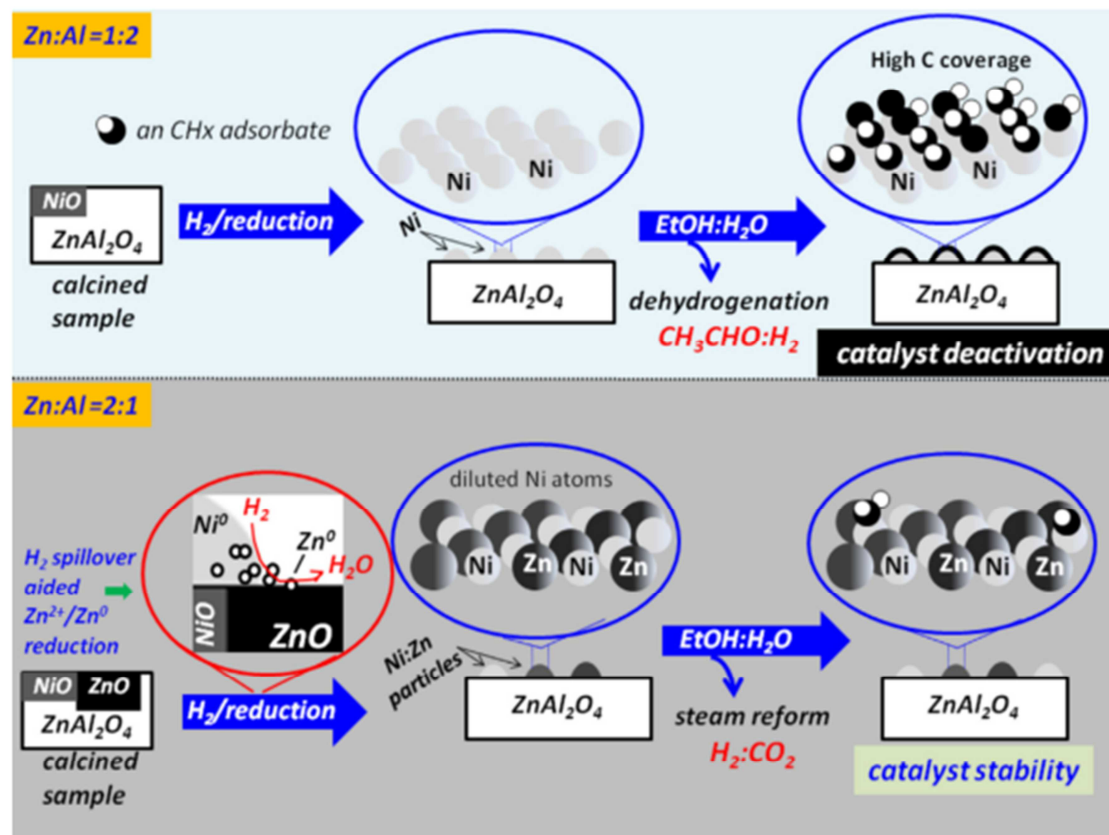
Os trabalhos na área de desenvolvimento de compostos nanoestruturados utilizam-se do ZnO devido às suas características mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas e químicas. Os métodos comumente utilizados nesses trabalho para obtê-los de forma ordenada são: a deposição física e química, a co-precipitação, a via sol-gel e a via hidrotérmica, sendo que as duas últimas figuram como as mais simples [55].

O metal zinco caracteriza-se pela facilidade de oxidação, em função do potencial de redução muito abaixo do potencial de formação do hidrogênio a partir da redução da água, que o configura como um metal pouco nobre. É um metal maleável, com propriedades físicas que lhe conferem facilidade para moldagem e para o trabalho mecânico. A sua grande facilidade de combinação com outros metais permite a utilização na fabricação de ligas e catalisadores, o único estado de oxidação que apresenta é 2⁺. Reage com ácidos não oxidantes passando para o estado de oxidação 2⁺ liberando hidrogênio. O metal apresenta uma grande resistência à deformação plástica a frio que diminui com o aquecimento. Os óxidos e pós de zinco, possuem grande variedade de utilização industrial,

como o cloreto de zinco (em desodorantes), a zinco piritiona (em xampus), sulfato de zinco (tintas luminescentes), e o zinco dietílico na indústria farmacêutica, entre outros como cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel, também podemos pontuar a utilização do óxido de zinco como elemento purificador de correntes biogás, pois o óxido é capaz de absorver H_2S presente na corrente, que é um contaminante das células combustível e dos catalisadores a base de níquel [56].

Anjaneyulu *et al.* [57] estudaram o efeito da adição de zinco em um sistema de reforma a vapor de etanol utilizando três tipos de catalisadores o primeiro Ni/Al_2O_3 , e os outros dois $Ni/ZnO-Al_2O_3$ e $Ni/ZnAl_2O_4$, pois a adição de um segundo metal sua intenção era de prevenir a coqueificação e induzir um aumento de seletividade. Os autores observaram que o catalisador $Ni/ZnO-Al_2O_3$ precursor do catalisador calcinado, composta principalmente de fases cristalinas NiO/ZnO dispersos sobre uma matriz em vez de Al_2O_3 amorfa, é transformada em uma fase metálica sobre um suporte $ZnAl_2O_4$. Que apesar de ser um espinélio, não dispersou o zinco sobre a área do catalisador, resultando em um processo de coqueificação, já que o metal que participou da reforma foi apenas o níquel. Ao se adicionar mais zinco no processo de síntese desses catalisadores os autores verificaram que ocorreu uma melhora considerável no que diz respeito a desativação por formação de carbono. Eles suspeitam que após a calcinação, o zinco que não foi agregado a estrutura do espinélio, auxiliou na dispersão metálica do níquel, resultando em um catalisador de resistência excelente no que tange a desativação por coque. A proposta dos mecanismos de reação encontra-se apresentada na Figura 5:

Figura 5– Modelo Esquemático do funcionamento do composto intermetálico Zn/Ni na reação de reforma a vapor de etanol (Fonte: Anjaneyulu *et al* [57])



O efeito dispersivo do zinco também foi comprovado em trabalho de Avgouropoulos *et al.* [58] que estudaram a dispersão de ouro em catalisadores de Cério dopados com Samário, Zinco e Lantânio e encontraram que os melhores valores de dispersão de ouro e seletividade catalítica ocorreram para os catalisadores com Zinco.

Outro exemplo da utilização de zinco nos processos de reforma de hidrocarboneto, é a produção de metanol a partir do gás de síntese proveniente da biomassa, onde utiliza-se catalisadores de Cu/Zn; com muitas plantas de transformação distribuídas pelo mundo [59].

Nesse contexto, acredita-se que a adição de zinco a catalisadores para a reforma a vapor de metano, incidirá de forma benéfica diminuindo os efeitos de sinterização e coqueificação, devido ao seu excelente poder de doação de oxigênio e capacidade de dispersão de metais.

2.5. Técnicas de Caracterização de Catalisadores

Os resultados obtidos nos processos de reforma catalítica são consequência das características da superfície catalítica e seus sítios ativos. Logo, a importância dos métodos de caracterização no processo de entendimento das reações heterogêneas é vital. Nesse contexto, se faz necessário conhecer quais os conceitos físicos e químicos envolvidos nos métodos de caracterização, bem como o significado dos resultados das caracterizações.

2.5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste no aquecimento constante de uma amostra, de modo a monitorar continuamente a massa da mesma durante o processo de aquecimento, isso porque, nesse processo ocorrerão reações de volatilização e rearranjo da estrutura da amostra que resultarão numa diminuição de sua massa inicial.

È de extrema importância saber qual o comportamento do suporte quando submetido às condições extremas e, essa análise, indica ao pesquisador, além do comportamento prévio de seu catalisador, qual deverá ser a temperatura apropriada para calcinação de suas amostras e quais as regiões em que seu catalisador sofre maiores perdas de massa e rearranjos estruturais.

A análise Termogravimétrica consiste num conjunto de técnicas, cada uma com a habilidade de acompanhar uma propriedade física específica [60]. As técnicas comumente utilizadas são aquelas que envolvem o comportamento da amostra em relação à massa e a temperatura, são elas o TGA (Análise Termogravimétrica) e sua derivada (DTGA), que avaliam o comportamento com relação à massa e o DTA (Análise Térmica Diferencial) que avalia o comportamento da amostra com relação à temperatura. Os dados de TGA determinam temperaturas em que ocorrerão processos de decomposição, desidratação e oxidação enquanto que os de DTA indicam quais as temperaturas em que ocorrem mudanças de fase na amostra.

Outra técnica muito utilizada dentre as técnicas de Termogravimetria é o DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), esse processo consiste em medir continuamente as variações do fluxo de calor que está sendo enviado ou recebido pela amostra, essa diferença

indica ao pesquisador sobre as possíveis reações presentes no seu suporte, provendo a equipe a possibilidade de avaliar qual a influência que essa reação secundária teria sobre a reação de reforma, por consistir num sistema que mede continuamente o fluxo de calor envolvido, o DSC mede a entalpia da amostra.

A técnica de TGA e DTA são amplamente utilizadas em catálise para a definição de parâmetros importantes para a reação de reforma, dentre as quais a mais importante é a da temperatura indicada para a reforma, pois sabe-se que a altas temperaturas existe a possibilidade de ocorrer a sinterização do metal sobre o sítio ativo, acelerando assim sua desativação. Todavia, em temperaturas mais amenas não há energia suficiente para promover a quebra das ligações dos reagentes e posterior formação de produtos, logo a escolha da temperatura de calcinação bem como os degraus que essa irá seguir deve ser feito com base nos resultados obtidos das curvas de TGA e DTG. Os degraus de aquecimento serão definidos pelas temperaturas onde existem elevadas perdas de massa e rearranjo cristalino, bem como a temperatura final de reação deve ser uma em que não haja mais perda de massa do catalisador, haja visto que a massa do mesmo influi diretamente na sua capacidade de conversão.

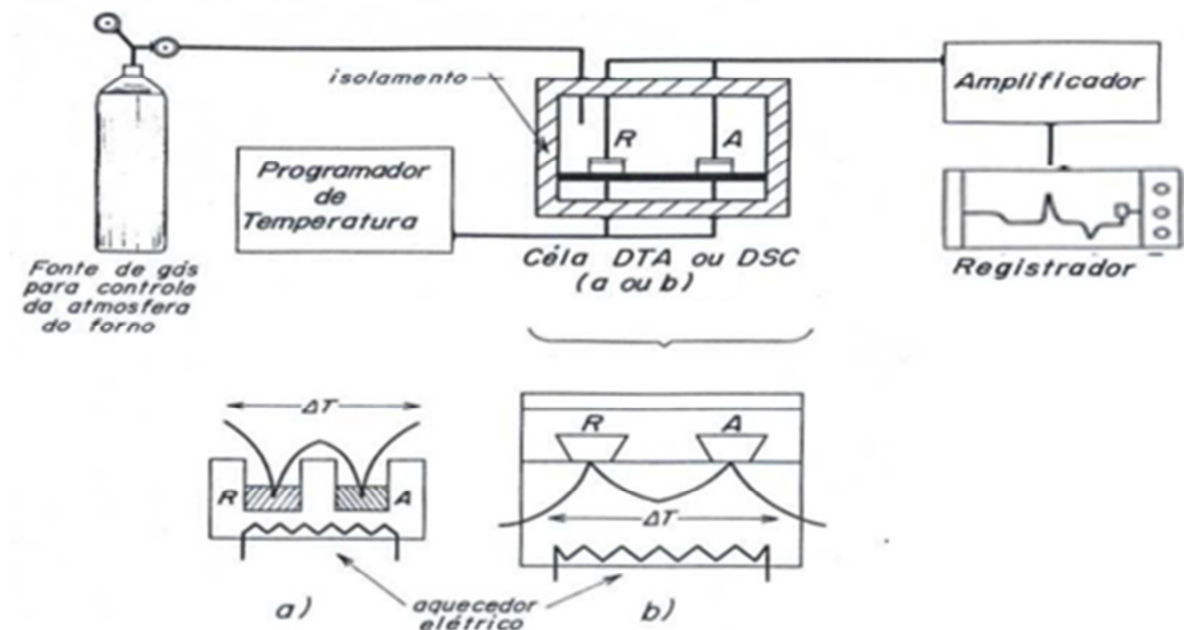
O TGA é a técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Já a Termogravimetria Derivada (DTG), nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Em outras palavras, a DTG é a derivada primeira da TGA. [60].

Pode-se dizer que o equipamento da análise termogravimétrica é composto basicamente pela termobalança. O equipamento pode mudar de configuração de um fabricante para outro, mas os fundamentos de todos eles são os mesmos. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os principais componentes de uma termobalança são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. [60].

O procedimento se inicia com a separação de uma alíquota de aproximadamente 10 mg de amostra, essa amostra num cadinho cuja a massa foi previamente auferida, em

seguida esse cadinho é depositado sobre uma das células da termobalança, ao lado dessa termobalança deposita-se outro cadinho de massa conhecida, a partir daí a amostra passa a sofrer aquecimento constante sob uma atmosfera de gás inerte de fluxo constante, na maioria dos casos N_2 , isto é feito com o intuito de minimizar o erro de medição da perda de massa. A amostra é aquecida até a temperatura em que se verifica que não ocorre mais variação de perda de massa. O diagrama do equipamento pode ser observado na Figura que segue:

Figura 6– Modelo Esquemático de um equipamento para análise de DTA/DSC
a) DTA b) DSC com fluxo de calor (Fonte: Denari *et al* [60])



2.5.2. Método de Adsorção de N_2 (BET)

O Método de Adsorção de N_2 consiste na medida da adsorção/dessorção física de um gás inerte em um suporte com o intuito de descobrir sua área interna e externa, isso porque é sabido que a atividade catalítica é função da localização dos sítios metálicos, bem como os efeitos aos quais esses podem estar expostos são resultado de sua localização sobre o catalisador.

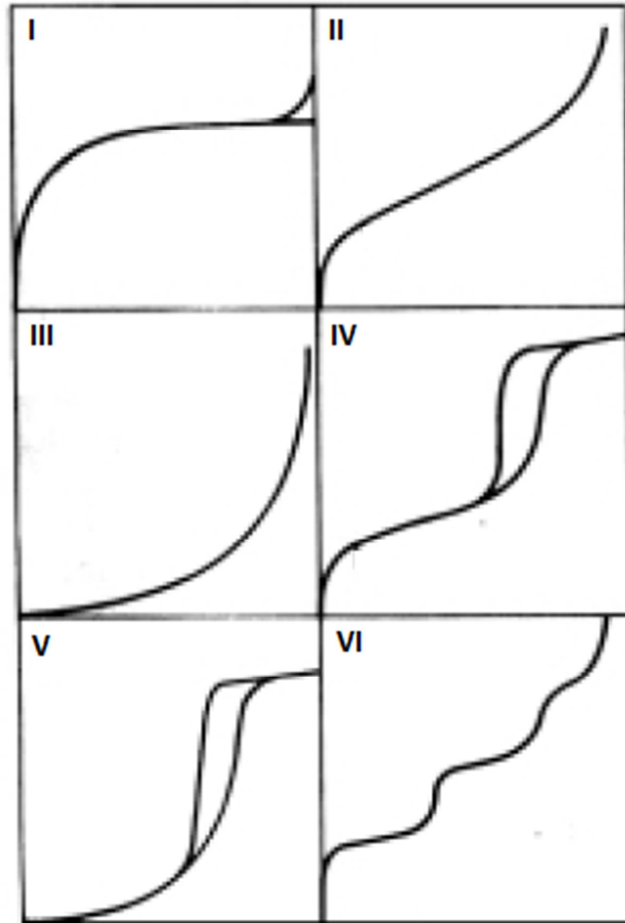
Os sítios internos são suscetíveis a mais efeitos difusionais do que os sítios metálicos externos. Enquanto no primeiro caso o reagente precisa difundir sobre a camada externa e por dentro do poro para que a reação ocorra, nos sítios externos apenas os efeitos da camada externa estão presentes. Por isso os catalisadores com alta porosidade possuem velocidade de reação definida pela difusão, enquanto que aqueles com sítios na área externa tem velocidade definida pela reação que ocorre na superfície externa.

Uma reação química catalisada envolve fenômenos físico-químicos de adsorção e desorção além da reação química. Portanto, numa reação química catalisada, as adsorções são exotérmicas e permitem que as moléculas em fase gasosa estejam adsorvidas sobre a superfície com uma determinada força, tanto de adsorção como de desorção, diminuindo o seu grau de liberdade e facilitando a reação química catalisada. A energia de ativação catalisada mostra, portanto que a energia de barreira é menor. Logo, torna-se fundamental determinar as taxas da adsorção e desorção num processo catalisado. [61]

Para tal determinação utiliza-se formar um vácuo sobre a amostra e resfria-la, a partir daí adiciona-se N_2 sob a amostra, mantendo sua temperatura constante, até que se forme sob a superfície do catalisador uma única camada de moléculas de adsorvato, ao sofrer adsorção o gás faz variar na câmara a pressão. Durante esse período os volumes ocupados por essas moléculas vão sendo medidos e quando plotados com os valores de pressão relativa resultam numa curva que descreve a característica textural da amostra, a saber, a Isoterma de Langmuir.

Segundo Teixeira *et al.* [62], o comportamento dessas curvas pode auxiliar na definição da geometria dos poros presentes na amostra, A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Os tipos de isotermas podem ser vistos na Figura 7:

Figura 7– Tipos de Isotermas de adsorção/dessorção (Fonte: Teixeira *et al* [62])



A Isoterma I, indica uma material com grande número de microporos, pois possui na região de baixa pressão um elevado patamar indicando que o gás foi facilmente adsorvido no material, após esse início a curva segue de forma constante até a região de alta pressão.

Os tipos II e IV são característicos de materiais sem porosidade ou com poros de grande dimensão, o tipo II indica que não existe efeito de histerese, que nada mais é do que a diferença de pressão existente para o gás adsorvido/desorvido. Esse efeito ocorre devido a rápida expansão sofrida pelo gás quando se reduz a pressão na etapa de desorção. Ao ser adsorvido no poro o gás sofre uma condensação capilar pois no processo final de obtenção da isoterma o gás se aproxima muito da pressão de condensação. É justamente esse efeito que ocorre no tipo IV indicando a presença de mesoporos, onde podem ser depositados os

metais para formação de sítios ativos no catalisador. A ausência de histerese não indica ausência de poros, afinal as curvas adsorção/desorção podem se sobrepor quando a configuração de porosidade permitir.

As isotermas do tipo III e V apresentam características de sólidos que não interagem com o gás, logo as interações moleculares ocorrem entre gás-gás e não entre suporte-gás, logo esses materiais ficam excluídos para a utilização dos mesmos como suporte para catalisadores. A isoterma do tipo VI é um caso especial em que o gás encontra-se sob uma estrutura não porosa e quase uniforme, A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida, no caso da Figura , três camadas adsorvidas sob a superfície [27].

Ao realizar o método de impregnação úmida, ocorre que os metais tendem a se impregnar nos poros do suporte, para avaliar a eficiência do processo de impregnação, deve-se verificar se o volume do suporte sofreu diminuição, e se os efeitos de histerese foram reduzidos, indicando que os metais se alocaram nos poros formando assim sítios internos.

2.5.3. Método de Absorção Atômica (FAAS)

A Absorção atômica pelo método de chama (FAAS) figura como uma das mais importantes técnicas de caracterização quantitativa de metais presentes em catalisadores para reforma, pois a mesma é capaz de retornar ao experimentador as quantidades mássicas presentes em sua amostra, mesmo quando se tratar de valores ínfimos, como aqueles utilizados em métodos de dopagem.

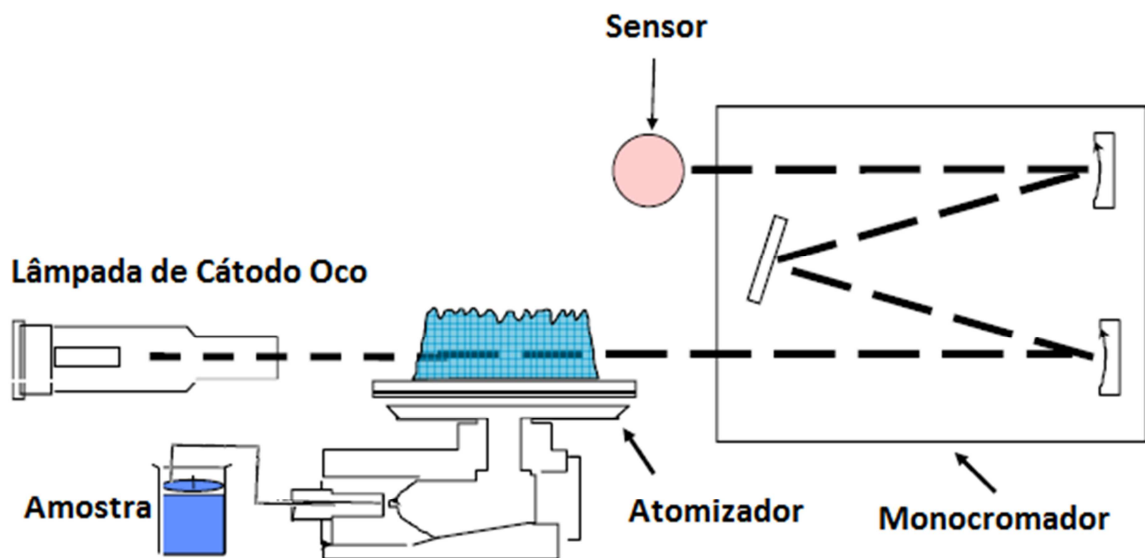
O método consiste em injetar por meio de bomba peristáltica uma amostra líquida, previamente preparada por um processo denominado abertura ou digestão, cuja finalidade é solubilizar todo o sólido por meio de adição de ácidos, em um atomizador que irá nebulizar a amostra e queimá-la em uma chama de acetileno. Ao receber o calor da chama a amostra torna-se uma nuvem atômica que quando atingida por uma lâmpada contendo o filamento do metal que se deseja conhecer a concentração, ou lâmpada de cátodo-oco, absorve a energia irradiada por essa. Ao fundo existe um detector de radiação luminosa que capta

essa variação de energia e a traduz para uma quantidade mássica do metal presente na amostra, por meio de comparação com uma curva de calibração construída a partir de Soluções-padrão dos metais em questão [63].

Essa energia é absorvida apenas em um comprimento de onda, logo entre o sensor e a nuvem o aparelho de absorção atômica possui um mecanismo chamado monocromador, que filtra a energia luminosa de outros comprimentos, permitindo que o sensor identifique apenas o comprimento de onda desejado.

A Figura 8 apresenta o modelo esquemático do equipamento de Absorção Atômica pelo método da chama:

Figura 8 – Modelo Esquemático de um equipamento FAAS (Fonte: Forato *et al* [64])

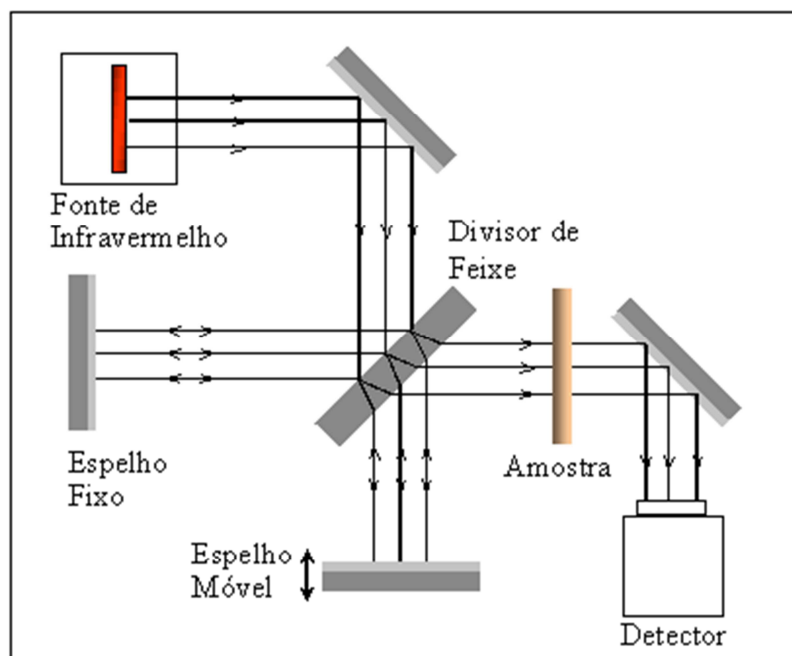


O método possui algumas restrições com relação a amostra a ser utilizada. Na Absorção atômica se faz necessário que a amostra esteja toda na fase líquida, dispersa na forma de íons metálicos, daí a importância do processo de abertura dos catalisadores ser conduzido de forma acertada. A maior parcela do erro amostral deste método provém dessa fase, pois não se pode aqui permitir que a amostra não se solubilize completamente. Também é de extrema importância que ao construir as curvas de calibração, que servirão de referência para definição dos teores metálicos, as diluições dos padrões estejam de acordo e resulte em uma curva com elevada correlação.

2.5.4. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A Espectroscopia de Infravermelho (IV) baseia-se na premissa de que os elementos presentes na amostra possuem ligações químicas entre si, logo a amostra é bombardeada por um feixe de luz no intuito de avaliar quais são essas interações e como elas influenciarão na atividade ou formação do sítio ativo é que se faz interessante realizar caracterizações por meio de Espectroscopia. Esse processo consiste em bombardear a amostra com um feixe de luz concentrado de modo que ele excite os elétrons da camada de valência da molécula orgânica adsorvida. Ao retornar para o seu estado inicial o elétron emite essa energia na forma de luz, que é captada por um sensor fotoelétrico, que traduz o sinal para um valor de transmitância percentual T (%). A Figura abaixo ilustra como ocorre o processo em um aparelho de IR.

Figura 9 – Modelo Esquemático de um equipamento de FTIR (Fonte: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm> em 20/06/2016)



Para que uma determinada molécula apresente absorção no IV, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos são as alterações da distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição dessa distância, alternadamente. Já as deformações angulares podem consistir de uma mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula [64]. Devido a possibilidade de um mesmo elemento químico possuir várias direções de vibração, ocorre que as bandas são quase sempre bem espaçadas, ocorrendo em alguns casos a sobreposição dos estados de refletância.

Pode ocorrer durante o processo de impregnação, a evaporação ou mesmo a chance do precursor não interagir com o suporte, uma das caracterizações em que o experimentador pode verificar se a técnica foi feita de modo correto é a Espectroscopia, isso porque as bandas do elemento precursor costumam surgir na curva do Espectro indicando a presença de grupos orgânicos precursores na estrutura do suporte.

Além de sólidos como os catalisadores, é possível realizar a Espectroscopia em amostras líquidas e gasosas, no caso de sólidos utiliza-se uma pastilha de KBr onde o pó fica finamente disperso, já para os líquidos e gases, existem células especialmente construídas para armazená-los. O Procedimento consiste em retirar uma pequena alíquota da amostra, triturá-la com KBr, prensar em um pastilhador e inserir no suporte para obter o espectro.

Um dos efeitos que podem levar ao aumento do erro experimental nessa técnica é a não realização da secagem prévia das amostras antes da trituração, devido a pastilha de KBr ser intensamente higroscópica, essa umidade residual da amostra pode interferir nos resultados obtidos, bem como a adsorção de gases presentes na atmosfera, como CO e CO₂. No caso de catalisadores que se utilizam de Nitratos hidratados como precursores, é esperado que surjam bandas nas frequências de vibrações de Nitratos e Nitritos.

Para reconhecer as mudanças ocorridas nos catalisadores é importantes realizar espectroscopia dos materiais antes e após a calcinação, tendo em vista que grande parte das bandas em formas complexadas não estará mais visível após a calcinação, devido a sua evaporação quando submetidos a elevadas temperaturas.

2.5.5. Método de Difração de Raio-X (DRX)

No processo de caracterização de catalisadores, é relevante que se conheça a configuração cristalina dos átomos metálicos sobre a superfície catalítica, bem como para verificar se o método de síntese catalítica é eficiente na formação de sítios com elevadas interações, essas informações podem ser obtidas por meio do método de difração de raio-X (DRX).

Para Albers *et al.* [65] a técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destaca-se pela simplicidade, rapidez do método, confiabilidade dos resultados obtidos e a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases.

Segundo Filho *et al.* [66] quando uma onda atravessa uma região onde há obstáculos cujo tamanho se aproxima do comprimento de onda da radiação, esta sofre um espalhamento, denominado difração onde parte dessa onda e a absorção parcial da energia transportada pela onda, e outra parte é irradiada em várias direções. Se existe mais de um obstáculo à trajetória da radiação, as ondas espalhadas por ambos podem interagir, sendo este fenômeno conhecido como interferência, e estas podem ser construtiva ou destrutiva.

A radiação incidente atravessa as camadas cristalinas que se formam sobre a superfície do catalisador, e penetra no cristal, alcançando os átomos internos da estrutura, ao difratar sobre esses átomos retorna com ondas de mesmo ângulo de incidência mas com um pequeno atraso de fase. Quando se trata de uma mesma fase cristalina, esses picos resultam em interferências construtivas que se repetem conforme o ângulo de incidência varia. A energia difratada é captada e marcada em um gráfico como um sinal, e para cada ângulo de incidência obtém-se um valor de energia captada, esse gráfico é conhecido como difratograma. A partir da diferença de fase entre as ondas captadas para um mesmo cristal é possível definir a distância interplanar entre os átomos, essa distância é calculada por meio da lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

onde: λ – comprimento de onda

d – distância interplanar

θ – ângulo de incidência

Para obtenção de um difratograma, o catalisador seco e calcinado é depositado em uma célula, e em torno dessa existe um detector móvel giratório que faz uma varredura de uma faixa de ângulos de incidência, um mecanismo chamado goniômetro, detecta os raios refletidos e retorna os valores na forma de picos de intensidade dados em contagens por segundo (cps).

È de grande relevância, a comparação dos resultados dos difratogramas com bancos de dados de difratogramas de misturas padrão, um dos mais conhecidos é o JCPDS - *International Center Diffraction Data*.

2.5.6. Método de Redução à Temperatura Programada (TPR)

Da mesma forma que é de extrema importância conhecer quais as interações existentes entre o óxido metálico e o suporte, também é necessário conhecer qual a disponibilidade desses óxidos para a reação, e quais as diferentes transformações que esses sofrerão dependendo da temperatura reacional. Para catálise heterogênea esta técnica apresenta as vantagens adicionais de permitir o estudo da superfície do catalisador em condições próximas às reacionais, sem necessidade de vácuo [67].

Além disso, para que a reação se processe se faz necessário que o catalisador passe por um estágio onde todo o oxigênio presente nos sítios seja retirado, isso é feito por meio de um processo chamado ativação catalítica, que consiste na passagem de uma corrente gasosa de H₂ sob um leito em determinada temperatura por um período de tempo definido. Em algumas reações, os óxidos presentes nos suportes estão intensamente interligados, então existe a possibilidade de ocorrer duas situações distintas, a primeira em que a temperatura de ativação do catalisador não seja suficiente para reduzir todos os óxidos presentes, e a segunda onde a temperatura é além da necessária para a redução, ocasionando um aumento no custo energético da reação. O ensaio de TPR, auxilia na definição da temperatura em que os óxidos estarão todos disponíveis.

Segundo Nele *et al.* [67] as variáveis que mais influenciam no perfil de TPR são a taxa de aquecimento e a concentração de agente hidrogênio na corrente redutora. Portanto, estas são as variáveis que devem ser manipuladas preferencialmente para se obter melhores perfis de TPR. A quantidade de espécies redutíveis e a vazão de gás devem ser tais que possibilitem a minimização dos fenômenos de transporte externo de massa e a exaustão de agente redutor na alimentação facilitando a transferência de calor. É importante selecionar catalisadores com baixas granulometrias, de forma a evitar os efeitos difusivos nos perfis de redução.

Para obtenção de um perfil TPR, se faz necessário um reator de quartzo onde uma alíquota de 5 mg da fase metálica será depositada, ao pesar o catalisador previamente calcinado, deve-se considerar apenas a fase ativa ali presente e não o conjunto suporte - metal. Em seguida esse será acoplado em um sistema com dois cilindros de gases, um contendo Argônio e o outro uma mistura de Argônio e Hidrogênio (1,75% H₂/98,25% Ar), o reator deverá estar instalado dentro de um forno elétrico, e este forno necessita que sua temperatura seja controlada por Programador Linear de temperatura, que realize o aquecimento em uma taxa constante. Na saída do reator existe um sistema com um Registrador Potenciométrico e um Fluxímetro.

Conforme o reator aquece, os valores de Voltagem e a vazão da corrente de H₂/Ar vão sendo medidos de modo a obter uma curva que correlaciona a temperatura do leito com a diferença entre dois patamares, um primeiro com uma voltagem para a corrente pura de Argônio, e outro com a voltagem da corrente H₂/Ar.

Ao se avaliar os perfis obtidos, é interessante observar as temperaturas em que os picos de redução ocorreram, bem como a intensidade desses picos, pois as áreas resultantes desses picos revelam o percentual de óxido reduzido em cada temperatura, indicando o nível de ativação para o catalisador na temperatura reacional.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

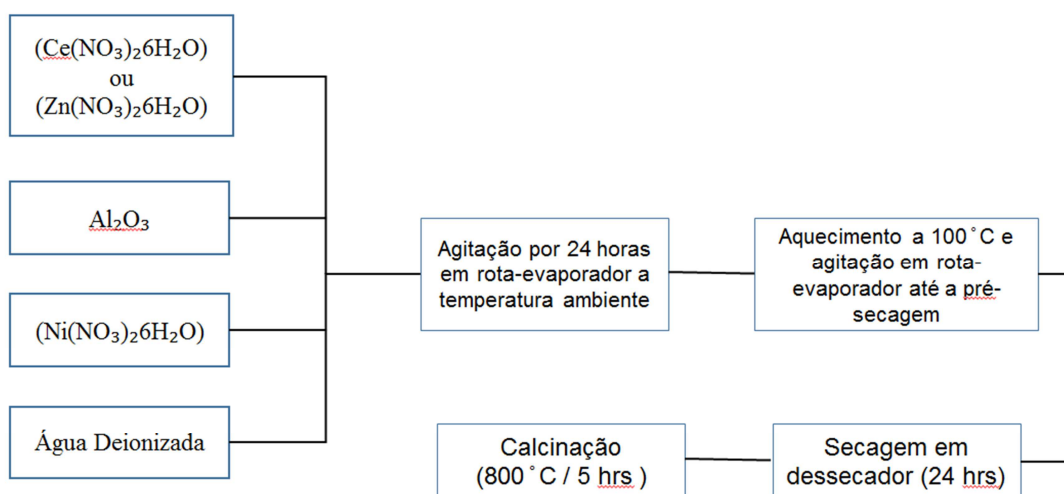
Neste capítulo serão especificados os materiais envolvidos na pesquisa e a descrição dos métodos para a síntese e caracterização dos catalizadores, além do módulo reacional.

3.1. Síntese do catalisador Ni/Al₂O₃ dopado com Zn e Ce

3.1.1. Impregnação Úmida

Os catalisadores foram preparados de acordo com a metodologia de impregnação via úmida [28], que consiste na mistura de α - Alumina (α -Al₂O₃) da Sigma Aldrich com nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) da Induslab. Essa mistura foi dissolvida em 150 ml de água. Para a dopagem, adiciona-se ainda Nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O) da Sigma Aldrich ou Nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O) da Induslab. Transfere-se a solução do precursor para um balão (250 mL) e mantém-se a mistura em agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Na sequência inicia-se pré-secagem em rotaevaporador à 100 °C, até que o catalisador inicie o desprendimento da parede do balão. Logo após, a amostra passa por secagem em dessecador por 24 horas e calcinação em mufla. O Fluxograma para a síntese está descrito na Figura 10:

Figura 10– Fluxograma de síntese de catalizadores via impregnação úmida



Utilizando a técnica de impregnação via úmida, foram obtidos 9 catalisadores Ni/Al₂O₃ com 5%, 8% e 15% Ni. Um terço desses catalisadores foi dopado com 0,5% Ce, e um terço foi dopado com 0,5% Zn. Após a síntese, foram realizadas caracterizações por meio de Análise Termogravimétrica (TGA), Método de Difração de Raio X (DRX), área BET, Espectroscopia IR, Redução a Temperatura Programada (TPR) e Espectroscopia de Absorção Atômica.

3.1.2. Rampa de Calcinação

O Processo de calcinação obedeceu ao seguinte procedimento: iniciou-se o aquecimento da amostra partindo de 25 °C e aumentando 2,5 °C por minuto até o patamar de 100 °C para retirada de umidade residual dos catalisadores, nesse degrau a amostra permaneceu por 1 hora, passado esse tempo a amostra sofreu novo aquecimento de 6 °C por minuto para alcançar um patamar médio de 300 °C para eliminar os nitratos provenientes dos sais precursores formadores dos sítios metálicos, a amostra permaneceu nesse patamar por 2 horas, a partir desse ponto os catalisadores sofreram aquecimento de 6 °C por minuto para alcançar o patamar final de 800 °C, nesse ponto da curva de aquecimento os sítios metálicos assumem sua configuração mais estável. A amostra permaneceu nessa temperatura por 5 horas.

3.1.3. Processo de Abertura dos Catalisadores para FAAS

Para a realização da digestão dos catalisadores ou abertura das amostras procedeu-se da seguinte forma. Foram pesadas em balança analítica alíquotas de 0,200 g dos catalisadores, em seguida adicionou-se 0,5 mL de água régia (HNO_3 e HCl na proporção 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico a um recipiente de teflon juntamente com a amostra, feito isso o conjunto foi alocado sobre uma chapa de aquecimento dentro de uma capela que coletou os gases que dispersados pela reação de solubilização da amostra.

O conjunto ali permaneceu até que houvesse solubilização da amostra, isso verificado por meio da redução de seu volume e diminuição de sua cor característica. Os recipientes de Teflon ficaram em capela até que atingissem a temperatura ambiente. Na sequência, adicionou-se 10 mL de água deionizada, 5 mL de H_3BO_3 (4%) e 1 mL de HCl fumegante e realizou-se novo aquecimento com o intuito de finalizar o processo de solubilização, isso verificado por meio de observação da solução, que apresentou aspecto límpido. Resfriou-se novamente a solução até a temperatura ambiente e foi feita filtração dessa amostra e diluição em um balão de 100 mL.

Para preparar as curvas de calibração de Zinco e Níquel, foram utilizadas soluções-padrão de níquel metálico e Zinco metálico. Foram preparadas soluções em cinco concentrações diferentes todas nas faixas de concentração metálica nominal dos catalisadores tendo em vista um resultado mais apurado de detecção.

3.2. Instrumentação Analítica

O equipamento empregado para realizar as Análises termogravimétricas neste trabalho foi uma microbalança NETZSCH modelo STA 409 PG, e os resultados foram obtidos na forma de um termograma, com taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A vazão do gás de tratamento (N_2) foi mantida em $30\text{ ml}/\text{min}$ *. A faixa de temperatura da análise se encontrou entre a temperatura ambiente e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Para avaliação da área superficial, diâmetro de poros e Isotermas, foi empregado o método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) que consistiu em realizar as medidas de adsorção física de N_2 à temperatura de $(-196\text{ }^\circ\text{C})$ em um equipamento QUANTA CHROME

modelo Nova-1200. Para retirada de umidade residual, os catalisadores calcinados foram alocados em dessecador por 24 horas antes de realizar a determinação de suas características texturais.

As concentrações percentuais dos íons metálicos foram determinadas nas soluções das amostras solubilizadas por meio do método de digestão em equipamento Spectra AA, Modelo 50B da Varian.

Para verificar as fases e a cristalinidade das amostras analisou-se os óxidos calcinados por difração de raios-X, em um equipamento da Bruker modelo D8-Advance, usando radiação CuK- α . Os dados foram coletados em um intervalo de variação angular entre 10 e 70°.

Foram realizados ensaios de TPR, em equipamento montado no DEQ-UEM, com o intuito de avaliar a distribuição e temperaturas de redução dos óxidos sobre os catalisadores. Iniciou-se o procedimento realizando a calcinação desses catalisadores conforme a rampa de aquecimento previamente apresentada, na sequência foram pesadas alíquotas de 30 a 65 mg, dependendo da carga metálica do catalisador em questão, nesse método é interessante que haja 5 mg da fase ativa. As amostras foram introduzidas em um reator de quartzo em forma de U, definidos dois patamares de oxidação, primeiro alimentou-se o reator com um gás inerte, no caso argônio, e anotou-se o primeiro patamar quando a condutividade tornou-se constante, depois o reator foi alimentado com uma mistura gasosa redutora (1,75% H₂/98,25% Ar), a uma vazão constante, para anotar o segundo patamar. Na sequência o reator passou por aquecimento programado na razão de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio e construída uma curva representativa da redução dos óxidos.

3.3. Módulo e Condições Reacionais

3.3.1. Procedimento de Ativação e Reação Catalítica

A ativação catalítica é um procedimento realizado com a intenção de disponibilizar os sítios ativos por meio de passagem de nitrogênio e hidrogênio em determinadas condições. No presente trabalho, a primeira etapa, consistiu em realizar o ajuste das vazões dos gases montando todo o sistema e regulando a pressão dos cilindros até que alcançassem as vazões de 60 ml/min na linha de H₂/N₂ e 160 ml/min na linha de CH₄. Logo após, iniciou-se o processo de retirada de umidade do catalisador por meio da passagem uma corrente N₂ com vazão de 60 ml/min, numa temperatura de 200 °C. o módulo permaneceu nessa condição de operação por aproximadamente 1 hora. Na sequência do procedimento, a temperatura do leito foi modificada para 800 °C e iniciou-se a passagem de uma corrente com 5% de H₂ e 95% de N₂ e vazão de 60 ml/min por 12 horas. Para definição desta vazão foram feitos testes preliminares, com tempos de ativação de três, cinco e doze horas, com o catalisador 8%Ni, e estes testes indicaram que o tempo de ativação mais apropriado foi o acima descrito.

As velocidades de aquecimento destas rampas foram de 10 °C/min, tanto para a secagem com N₂, quanto para a ativação do óxidos com H₂. Para regulagem da vazão de água utilizou-se manter a relação H₂O/CH₄ = 1, isso foi possível por meio da regulagem de vazão feita em um *by-pass* de onde se retirava uma alíquota de líquido para ajustar a vazão molar de água.

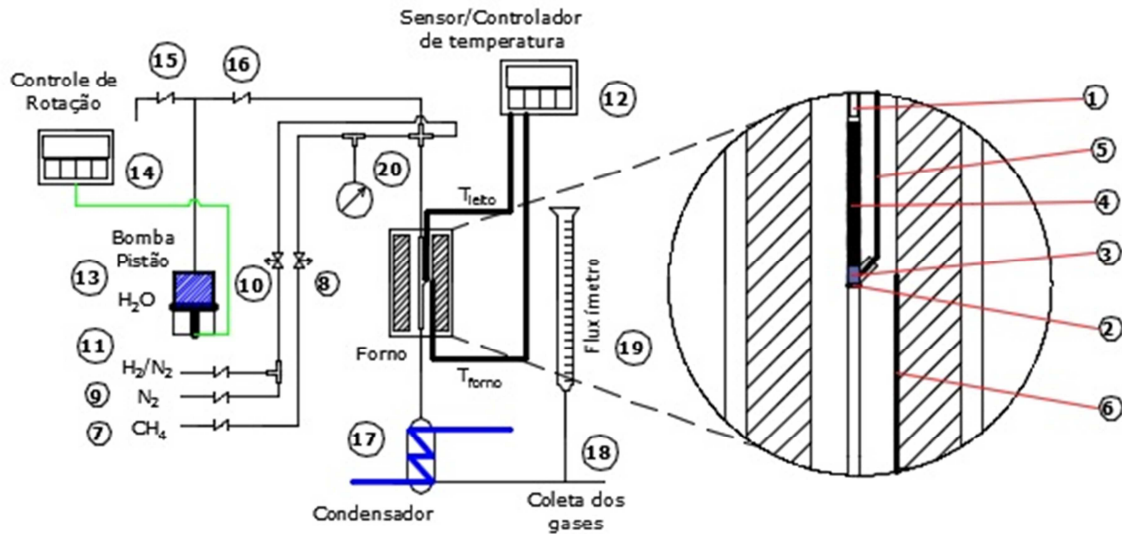
Caso a reação fosse iniciada diretamente após a ativação, o procedimento ocorria com o fechamento da corrente de ativação com 5% de H₂ e 95% de N₂ e abertura da corrente de água para o leito catalítico, após a verificação de que havia saída de condensado após o leito, ocorria a abertura da válvula de alimentação de metano e iniciava-se a contagem do tempo de reação. Caso após a ativação não ocorresse o início da reação, as válvulas de saída e entrada do módulo eram fechadas, bem como a alimentação de ativação e o módulo era resfriado até a temperatura ambiente até que fosse iniciada a reação, o procedimento de fechamento ocorria para evitar a entrada de oxigênio no módulo reacional e possível oxidação dos sítios. Para reiniciar desse ponto, realizava-se novo aquecimento

até 800 °C com corrente inerte de gás para após atingir esse patamar iniciar alimentação com as correntes de reagentes.

As reações catalíticas ocorreram em reator diferencial de aço inoxidável, o mesmo era alocado dentro de um forno elétrico ligado a um controlador de temperatura que promovia o aquecimento dentro de set-points previamente definidos, dentro deste reator havia um leito fixo com 0,5 g de catalisador e sobre esse catalisador, foram depositadas esferas de alumina com o intuito de equalizar a vazão dos reagentes sobre o leito, bem como propiciar a formação de vapor de água de forma mais consistente. A escolha das esferas de alumina, se fez necessária tendo em vista a temperatura em que ocorre a reação. Em testes preliminares com esferas de vidro, o mesmo sofreu sinterização. Logo, para verificar se não ocorreria reação da corrente reacional com o leito fixo de inerte, foi realizado um pré-teste por 3 horas com o leito de alumina, sem adição de catalisador; a corrente efluente foi caracterizada indicando apenas metano em sua composição.

Na parede do reator, ao lado do leito encontra-se acoplado um termopar do tipo K que mede a temperatura do leito catalítico enquanto se processa a reação, e na parte interna da parede do forno bem ao centro, encontra-se um segundo termopar que indica a temperatura do forno. Na saída desse módulo reacional, existe um condensador para retirada de vapor de água proveniente do leito, e ligado a corrente gasosa resultante desse condensador havia um fluxímetro de bolhas, para medir a vazão total dos gases. As reações se processaram com o forno em pressão e temperatura estável 800 °C e 0,5 atm. O fluxograma exemplificativo do módulo encontra-se conforme Figura 11:

Figura 11– Fluxograma explicativo do Módulo Reacional



- | | |
|--|------------------------------|
| ① Entrada da mistura reacional no leito | ⑪ Entrada de hidrogênio |
| ② Tela perfurada | ⑫ Controlador de temperatura |
| ③ Leito catalítico (d = 4 mm) | ⑬ Bomba pistão |
| ④ Leito inerte de esferas de alumina | ⑭ Controle de rotação |
| ⑤ Termopar do leito | ⑮ Purga de água |
| ⑥ Termopar do forno | ⑯ Entrada de água no reator |
| ⑦ Entrada de metano | ⑰ Condensador |
| ⑧ Válvula reguladora de vazão de metano | ⑱ Ponto de coleta de gases |
| ⑨ Entrada de nitrogênio | ⑲ Fluxímetro |
| ⑩ Válvula reguladora de vazão de hidrogênio/nitrogênio | ⑳ Pressostato |

Na Figura 11, temos vários pontos indicados para cada um dos elementos citados anteriormente. O ponto 1, é por onde o metano e a água líquida era descarregada no reator, logo abaixo havia uma leito de esferas inertes de alumina (ponto 4), com o intuito de homogeneizar a amostra e distribuir o líquido de forma a vaporizá-lo com maior facilidade; ao final desse leito encontrava-se o leito catalítico (ponto 3) suportado em um tela metálica perfurada (ponto 2), encostado na parede do reator pelo lado externo, instalou-se um termopar que captava a temperatura do leito (ponto 5). Também havia outro termopar instalado na parede do forno (ponto 6), este era controlado por um sistema de controle de

temperatura, e o valor da temperatura do leito também era lido nesse mesmo sistema (ponto 12).

Após montado o reator dentro do forno, o procedimento de início da ativação se dava por meio de ajuste das vazões das correntes gasosa procedendo-se da seguinte maneira: abria-se a válvula de estrangulamento da linha de metano (ponto 7) e regulava-se a vazão numa válvula agulha a frente da linha (ponto 8), após conferir a vazão desejada no fluxímetro (ponto 19) fechava-se a válvula de estrangulamento do ponto 8. O mesmo procedimento era feito para as linhas de N_2 e H_2/N_2 nos pontos 9 e 11, respectivamente, a regulagem dessas duas linhas era para uma mesma vazão e foi feita na válvula agulha do ponto 10.

Regulada as vazões iniciava-se o processo de ativação pré aquecendo o forno à $200\text{ }^\circ\text{C}$ e com vazão de N_2 liberada. A regulagem da vazão de água era realizada por meio do acionamento de uma bomba pistão (ponto 13) cuja rotação de bombeamento era controlada (ponto 14), o ajuste dessa vazão se dava por meio de um sistema by-pass no meio da linha. Ao acionar a bomba a válvula de estrangulamento do ponto 16 mantinha-se fechada, enquanto a válvula do ponto 15 estava aberta na saída dessa válvula a vazão do líquido foi regulada, ao atingir o valor desejado, e após a ativação do leito, a válvula do ponto 15 era fechada e a do ponto 16 aberta simultaneamente.

Antes de liberar o metano para o leito, injetou-se a água no sistema, ao verificar-se que essa estava sendo condensada no condensador do ponto 17, abria-se a válvula de metano do ponto 7, e a partir daí iniciava-se a reação de reforma. a pressão do sistema era controlada por meio do pressostato no ponto 20, e a temperatura pelos sensores do ponto 12. A cada hora de reação uma alíquota de amostra era retirada no ponto 18, e a vazão medida no ponto 19.

As amostras efluentes do reator foram analisadas por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo Modelo GC-2000, elas foram coletadas a cada 60 minutos por meio de um kit de transferência e introduzidas no cromatógrafo. A alíquota gasosa atravessou uma coluna porosa onde os gases ficaram adsorvidos, para realização da leitura dos valores de fração molar, o equipamento injetou automaticamente na coluna cromatográfica um gás inerte, o argônio, que expeliu de forma ordenada um gás por vez, ao

passar pelo sensor o sinal destes gases foram captados e indicados por meios de picos, utilizando da programação da coluna, para que os picos de concentração não se sobrepujassem, o cromatógrafo tinha em sua programação uma rampa de aquecimento constante para purga dos gases. Esses picos retornaram as áreas equivalentes, e que após comparação com a leitura feita de uma mistura padrão dos gases de interesse (H_2 , CH_4 , CO e CO_2) foram calculadas as frações molares resultantes da reação em determinado instante de tempo. Antes de iniciar a leitura das correntes efluentes, realizava-se a passagem de gás padrão com 50% de H_2 , 5% de CH_4 , 2% de CO e 2% de CO_2 , por meio de comparação de leituras, os valores de frações molares dos efluentes foram obtidos para cada corrida reacional.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

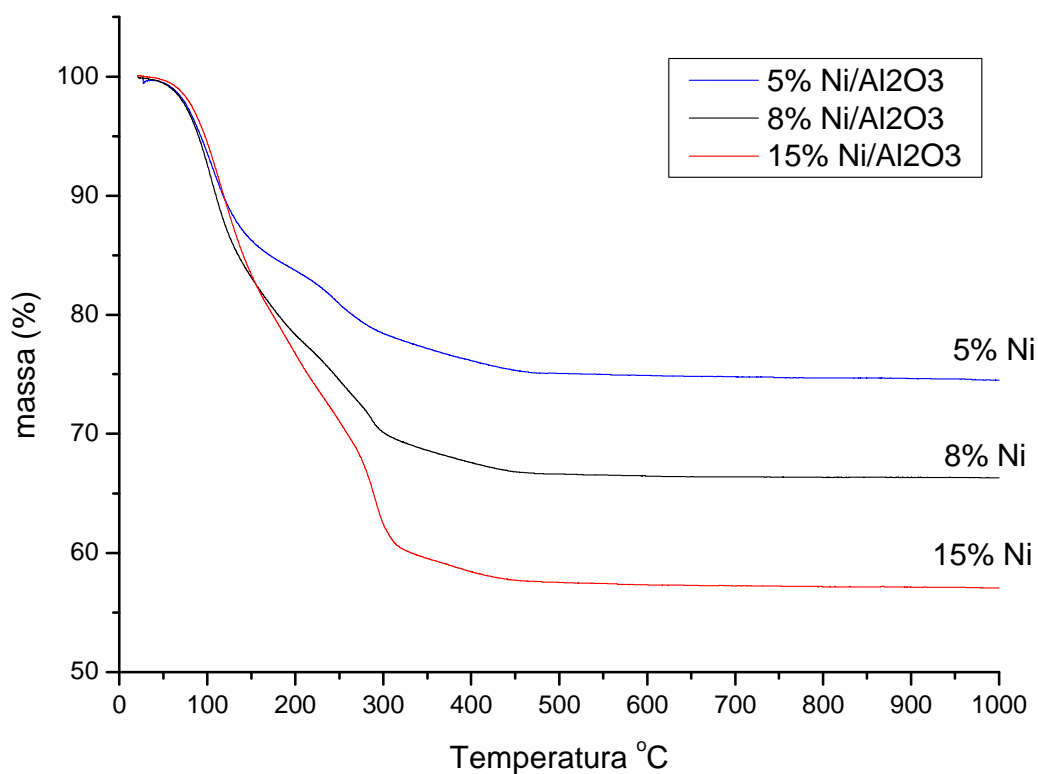
Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos dos métodos de caracterização bem como aqueles provenientes das reações de reforma a vapor. Os resultados serão discutidos por meio de comparação das cargas metálicas de níquel, e dos metais dopantes

4.1. Temperaturas na rampa de calcinação e perda de massa dos catalisadores

Feita a síntese dos catalisadores, foi necessário que o suas características fossem investigadas no que tange ao comportamento do suporte no meio reacional. Nesse sentido o procedimento de Análise Termogravimétrica mostrou-se imprescindível, pois através dele pode-se definir quais as possíveis mudanças que o catalisador sofreria na temperatura de reação.

A Análise Termogravimétrica ou TGA é um método eficiente para a determinação da perda de massa com aumento da temperatura. Nela determina-se a perda de massa da amostra referentes a remoção de água à decomposição dos precursores ou às transformações de fases durante o aquecimento. A análise resulta em uma curva de percentual de massa versus temperatura, e também pode ser avaliada como a variação da massa da amostra contra a temperatura, essa é chamada de TGA e resulta em picos que significam onde ocorrem as maiores perdas de massa, ao observar os resultados obtidos para os catalisadores a 5, 8 e 15% obtém-se a seguinte curva de TGA:

Figura 12 - Resultados de TGA para catalisadores impregnados a 5, 8 e 15% Ni

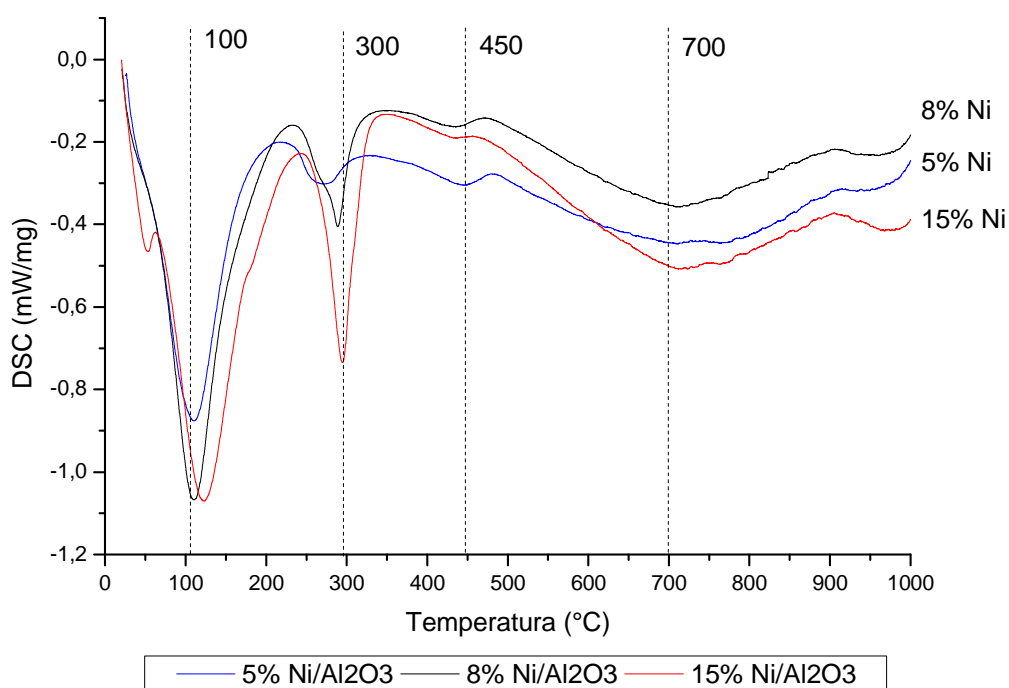


Ao observar a Figura 12, verifica-se que a amostra sofre maior perda de massa nas temperaturas de 100 e 300 °C , e que a perda de massa acumulada dos catalisadores variou conforme o teor metálico, sendo que o maior foi para os catalisadores 15% Ni de aproximadamente 40 %, enquanto os catalisadores com 5% Ni reduziram sua massa em apenas 20%. As amostras perdem considerável quantidade de massa até 500 °C. o que indica que a partir dessa temperatura não ocorre mais mudanças que eliminam fases gasosas e que catalisadores calcinados nessa temperatura não perderiam mais peso, entretanto acima dessa temperatura podem ocorrer rearranjos de cristais que podem ser interessantes para a reforma a vapor.

Para entender quais as transformações ocorreram durante o aquecimento destes catalisadores e os motivos pelos quais ocorreu tamanha diferença entre os percentuais de massa

perdida, utilizamos os resultados de DSC, expostos na Figura 13, que apresentam a variação dos calores envolvidos em função da temperatura.

Figura 13 - Resultados de DSC para catalisadores impregnados a 5, 8 e 15% Ni



Na Figura 13, verifica-se que os picos demarcados nas temperaturas de 100 °C e 300 °C são resultado da saída de água residual e nitratos da amostra. Próximo a 450 °C ocorre a eliminação de hidroxilas e formação da boemita, e em 700 °C ocorre um pico de grande amplitude que indica a passagem da boemita para γ -alumina [39].

Foi escolhida a temperatura de 800 °C por ser essa a temperatura de reação utilizada na grande maioria dos trabalhos consultados, e devida estar bem próximo das mudanças indicadas nas curvas DSC.

Os resultados das análises termogravimétricas e DSC encontram-se no anexo C.

4.2. Caracterização textural, porosidade e teor metálico dos catalisadores

Na sequência foram feitas análises de BET dos catalisadores sintetizados, O método de adsorção de BET é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total. Nesse método, o gás (N₂) passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P₀) inferiores a 0,3.

Os resultados obtidos das propriedades texturais e sobre a carga metálica dos catalisadores encontram-se na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades Texturais e carga metálica dos catalisadores de Ni/Al₂O₃

Materiais	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	A _p (m ² /g)	R _P (Å)	% Ni	% Zn	% Ce
Al ₂ O ₃	104,50	0,00664	13,76	8,9	-	-	-
5% Ni/Al ₂ O ₃	72,06	0,00301	4,06	9,5	4,37	-	-
8% Ni/Al ₂ O ₃	60,89	0,00418	4,62	9,5	9,11	-	-
15% Ni/Al ₂ O ₃	53,56	0,00385	4,27	9,5	13,37	-	-
0,5% Zn - 5% Ni/Al ₂ O ₃	67,82	0,00424	7,30	9,3	5,29	0,75	-
0,5% Zn - 8% Ni/Al ₂ O ₃	60,77	0,00323	5,71	9,4	8,85	0,76	-
0,5% Zn - 15% Ni/Al ₂ O ₃	55,95	0,00285	6,60	9,0	14,07	0,69	-
0,5% Ce - 5% Ni/Al ₂ O ₃	65,92	0,00360	3,33	9,6	4,98	-	N/A
0,5% Ce - 8% Ni/Al ₂ O ₃	62,18	0,00318	5,56	9,2	7,46	-	N/A
0,5% Ce - 15% Ni/Al ₂ O ₃	50,74	0,00289	3,97	9,4	15,37	-	N/A

Como era esperado, observa-se uma redução da área superficial total com o aumento da quantidade de metal, já que este deve depositar-se na superfície dos poros do catalisador, diminuindo sua área, mas nesse contexto é interessante verificar que ao dopar os catalisadores com zinco houve um considerável aumento na área dos poros, situação essa não observada na dopagem com Cério que resultou em uma redução da área de poros quando comparado com os catalisadores sem efeito dopante. É interessante verificar que os catalisadores com 8% de níquel obtiveram um aumento da área de poros independente do metal dopante.

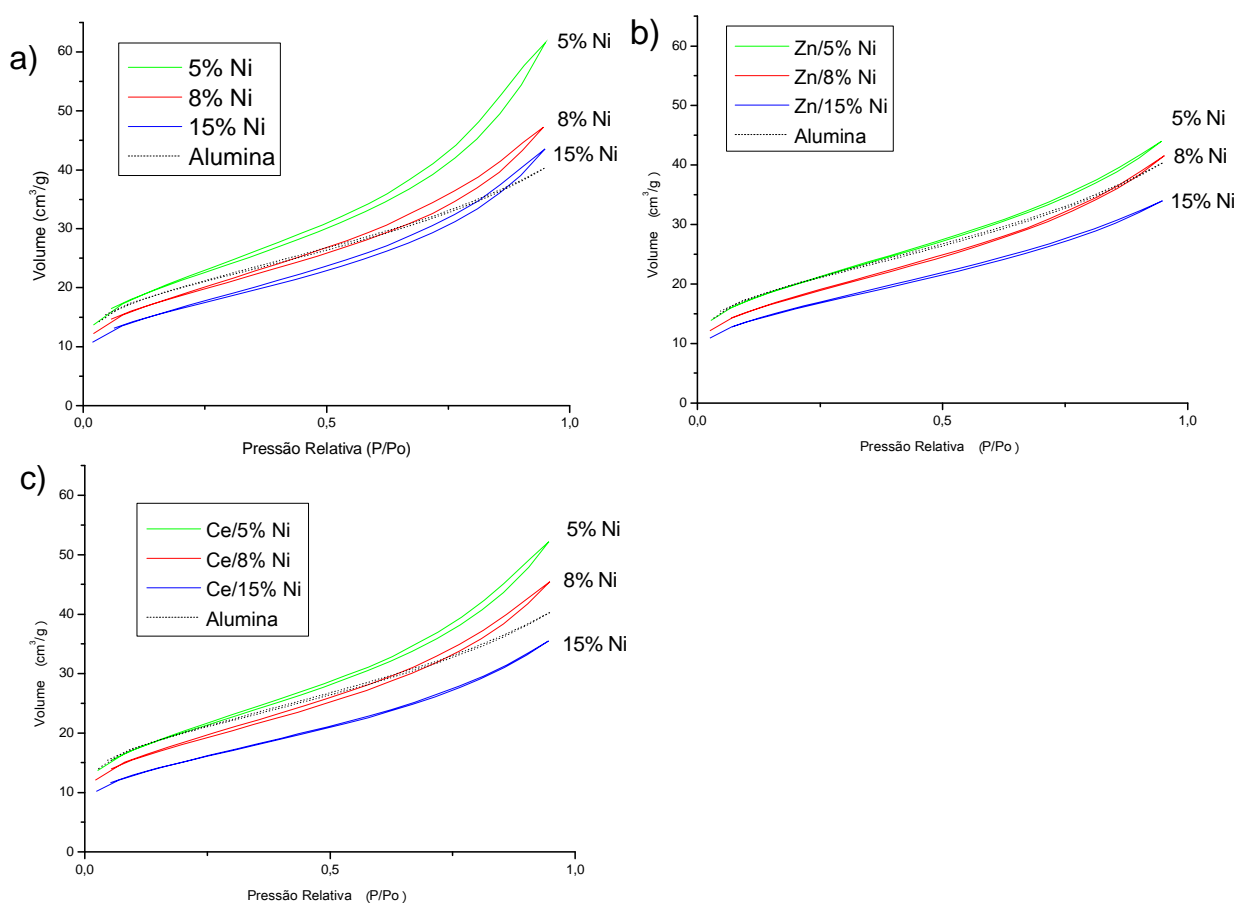
Ao observamos a Tabela 1, pode-se concluir que o método de impregnação foi eficiente, pois os valores encontram-se próximos dos valores nominais, logo o processo de impregnação úmida foi eficiente no que tange a impregnação do metal no suporte. Observa-se também que nos catalisadores em que houve a dopagem com óxidos de zinco e cério, excetuando-se aqueles com carga metálica nominal de 8% níquel onde ocorreu uma maior concentração metálica sobre o suporte, suspeita-se que esse efeito se deve ao fato de que ambos os metais dopantes possuem efeito dispersivo, auxiliando assim no processo de formação de sítios metálicos no catalisador. Não foi possível avaliar a quantidade de Óxido de Cério presente nos catalisadores pois não havia lâmpada de Cátodo-oco para tal metal, mas considerando que os resultados foram similares aqueles obtidos para o Zinco.

Com relação às características texturais, é relevante que se observe as isotermas resultantes para cada catalisador, e qual a influência da adição de Níquel na distribuição do tamanho dos poros. O processo de adsorção/dessorção do gás resulta num efeito chamado de histerese, que nada mais é do que a diferença entre as curvas adsorção/dessorção. Isso ocorre devido o tipo de poro existente no catalisador, o que ocasiona uma diferença entre os processos de condensação e evaporação do gás.[62]

Conforme se adiciona fase ativa em seu suporte, os volumes máximos atingidos pela curva se reduzem, pois ocorre o entupimento do poro com o Níquel que ali se deposita e conseqüentemente a redução da área do suporte. Entretanto, caso a fase ativa esteja dispersa, condição essa obtida através da dopagem, pode-se alcançar poros bem impregnados e com quantidade considerável de sítios ativos.

Com o intuito de avaliar essas características as isothermas dos catalisadores foram comparadas com a isoterma do suporte conforme a Figura 14:

Figura 14 - Isothermas de adsorção/desorção para os catalisadores sem dopante, dopados com cério e dopados com zinco.



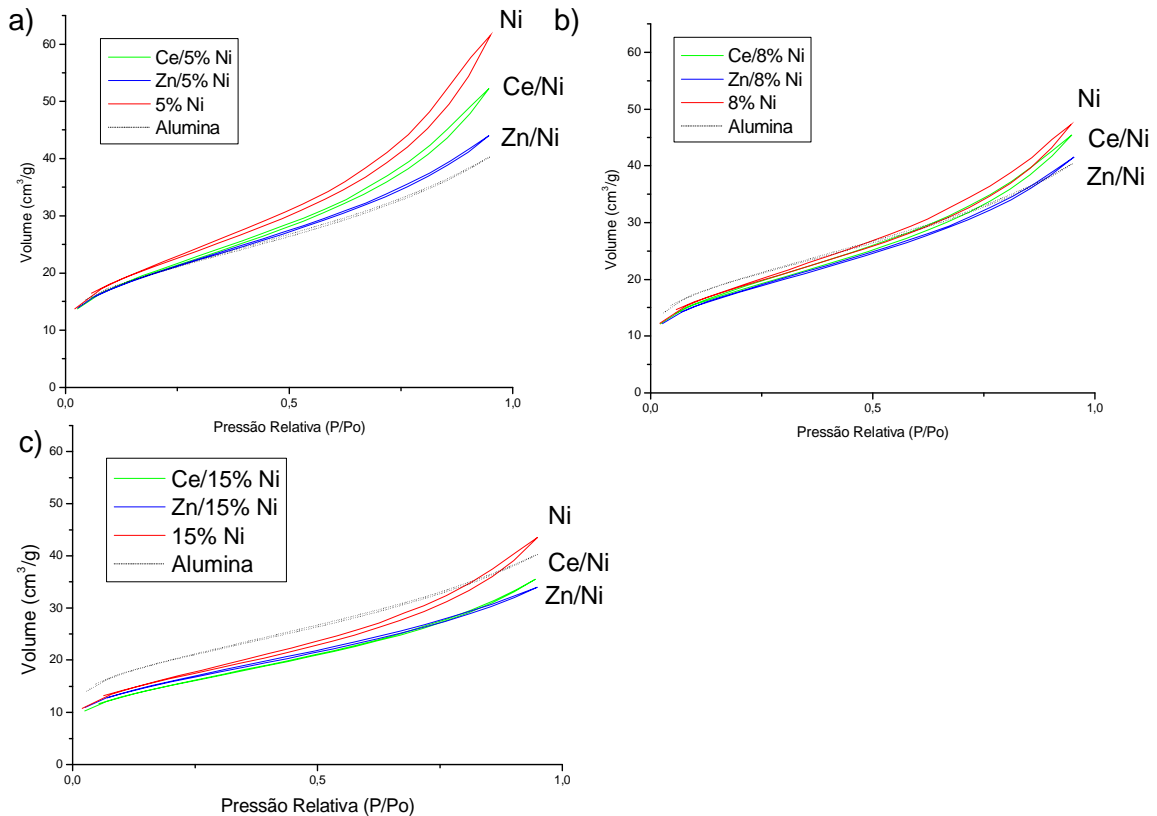
Pelas Figuras 14-a, 14-b e 14-c pode-se observar que exceto no caso do catalisador com 5% de carga metálica, houve uma redução do volume adsorvido nos poros ou seja uma diminuição da área superficial devido a deposição do metal nos poros, esse aumento de carga metálica resultou numa diminuição do efeito de histerese indicando que o processo de impregnação úmida foi eficiente. Também observa-se que as isothermas apresentam características de formação de microporos e mesoporos, segundo a literatura [62].

A Figura 14-a indica que a adição de pequena quantidade de Níquel promoveu a formação de mesoporos e um aumento nos efeitos de histerese, esse efeito é atípico já que o esperado era que a adição de carga metálica reduzisse a área superficial do catalisador. Mas conforme adiciona-se níquel sobre o suporte, o efeito de histerese diminui bem como o volume de gás adsorvido, isso revela que o procedimento de impregnação úmida foi efetivo no que tange a impregnação de fase ativa nos poros do suporte.

Nas Figuras 14-b e 14-c observa-se que os catalisadores dopados com Zinco resultaram em um menor volume adsorvido, enquanto que os apresentados na Figura 14-c obtiveram maiores valores área superficial. Ao compararmos a região de baixa pressão dos dois Gráficos, ou seja, a região dos microporos, não se verifica grandes variações. Essas variações ocorreram de forma mais consistente na região mesoporosa com os catalisadores dopados com Cério obtendo maiores quantidades de mesoporos quando comparados com aqueles da Figura 14-b.

Com o intuito de facilitar a visualização dos efeitos de dopagem, a Figura 15 apresenta as isotermas distribuídas por carga metálica:

Figura 15 - Isotermas de adsorção/desorção para os catalisadores sem dopante e dopados com cargas metálicas de 5, 8 e 15% de Níquel



A Figura 15-a indica que a adição de 5% de carga metálica resultou num aumento da histerese e formação de mesoporos, aumentando a área superficial desses catalisadores. Observa-se ainda que após a dopagem, esses efeitos foram amenizados. Suspeita-se que a adição de níquel nos poros do suporte resultou numa maior estabilidade dos poros do catalisador, devido a interação Ni/Al, motivo pelo qual após a calcinação a 800 °C, os catalisadores com 5% de carga metálica apresentaram volume adsorvido maior do que da alumina calcinada, onde provavelmente parte da amostra presente nos poros sofreu sinterização.[5], [28].

Já na Figura 15-b, os catalisadores com carga metálica de 8%, apresentaram um volume aproximadamente igual ao da alumina calcinada, isso indica que os efeitos de aumento de área superficial proveniente da adição do Níquel competem com os efeitos de entupimento dos

poros. Assim como na Figura 15-a a adição de metal dopante resultou numa diminuição dos efeitos de histerese. Na Figura 15-c a impregnação do metal resultou num menor volume adsorvido, caracterizando dessa forma que os sítios ativos foram ocupados pelo metal a ponto de causar o entupimento dos poros presentes na amostra, os efeitos da dopagem foram os mesmos observados nos gráficos anteriores.

Ao observar os gráficos pode-se considerar o fato de que mesmo após a dopagem o catalisador que reduziu de forma menos acentuada seu volume foi aquele dopado com óxido de cério, esse resultado é corroborado pela literatura que afirma que a adição desse tipo de material aumenta a resistência mecânica do suporte mantendo sua área superficial mesmo após calcinação [53]. Esse efeito pode ser observado quando comparamos os catalisadores dopados com óxido de zinco que tiveram redução de volume maior para todos os teores de níquel aqui expostos.

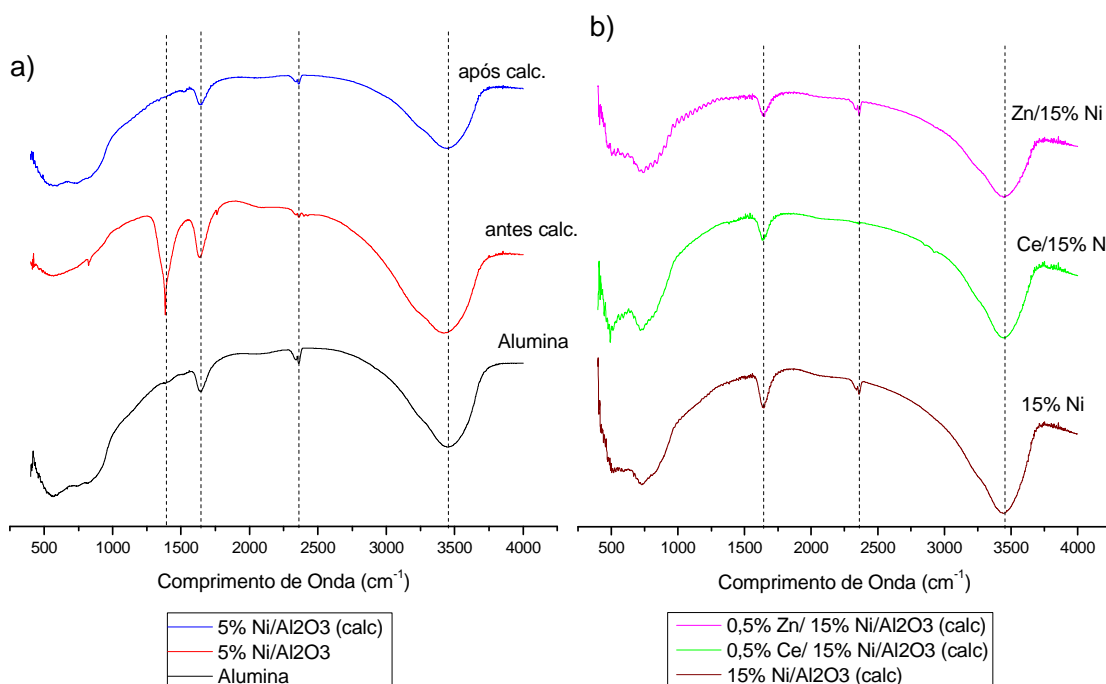
4.3. Formação de grupos precursores de sítios metálicos

Na sequência, as amostras foram submetidas a Espectroscopia de Infravermelho; o objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um material dado. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

Algumas das vantagens dessa técnica são: a facilidade de preparação da amostra e a possibilidade do uso de amostras em filmes sólidos, amostras líquidas e gasosas; bem como o custo, o tamanho e a versatilidade do equipamento necessário para as análises.

Os resultados obtidos para o catalisador a 5%Ni/Al₂O₃ encontram-se na Figura 16, os resultados para os outros encontram-se elencados no Anexo D, e possuem a mesma tendência:

Figura 16– Resultados do Infravermelho para catalisador 5% e 15% de carga metálica dopados com Zinco e Cério



A Figura 16-a demonstra que ao adicionar nitrato de Níquel, houve a formação de compostos nitrados sobre o catalisador, isso se observa conforme a banda demarcada em 1384 cm⁻¹, que representa a banda relativa aos nitratos, mais especificamente a vibração de ânions NO₃ [68]. Esse resultado corrobora com os resultados de TGA, pois a curva do catalisador calcinado mostra que não há nitratos presentes na amostra calcinada, comprovando assim que a calcinação foi eficiente.

Segundo a literatura [68], [69], as bandas de frequência entre 1500 – 1600 cm⁻¹ e 3400 – 3600 cm⁻¹ são resultado de umidade presente na amostra ou na pastilha utilizada no método. Essas bandas representam o estiramento de ligações hidroxilas. Após a calcinação a umidade é absorvida pelo poro dos catalisadores e novamente indicada na análise.

Para avaliar o efeito da dopagem nos catalisadores deve-se atentar para o Gráfico 4-b, ele indica que a banda em 2340 cm⁻¹, é visível em todas as curvas apresentadas exceto aquela do catalisador dopado com cério, segundo Lambert *et al.* [69], a região de formação de nitrilas,

iminas e carbonilas, motivo pelo qual existe a banda demarcada no suporte sem o precursor, suspeita-se que essa carbonila provêm do ar atmosférico, na forma de CO₂. Existe um forte indício de que após a calcinação, o óxido de cério presente no catalisador atuou como um inibidor da reação de atração das moléculas de CO₂ atmosférico, motivo pelo qual não há indícios dessa banda nesse catalisador após calcinado.

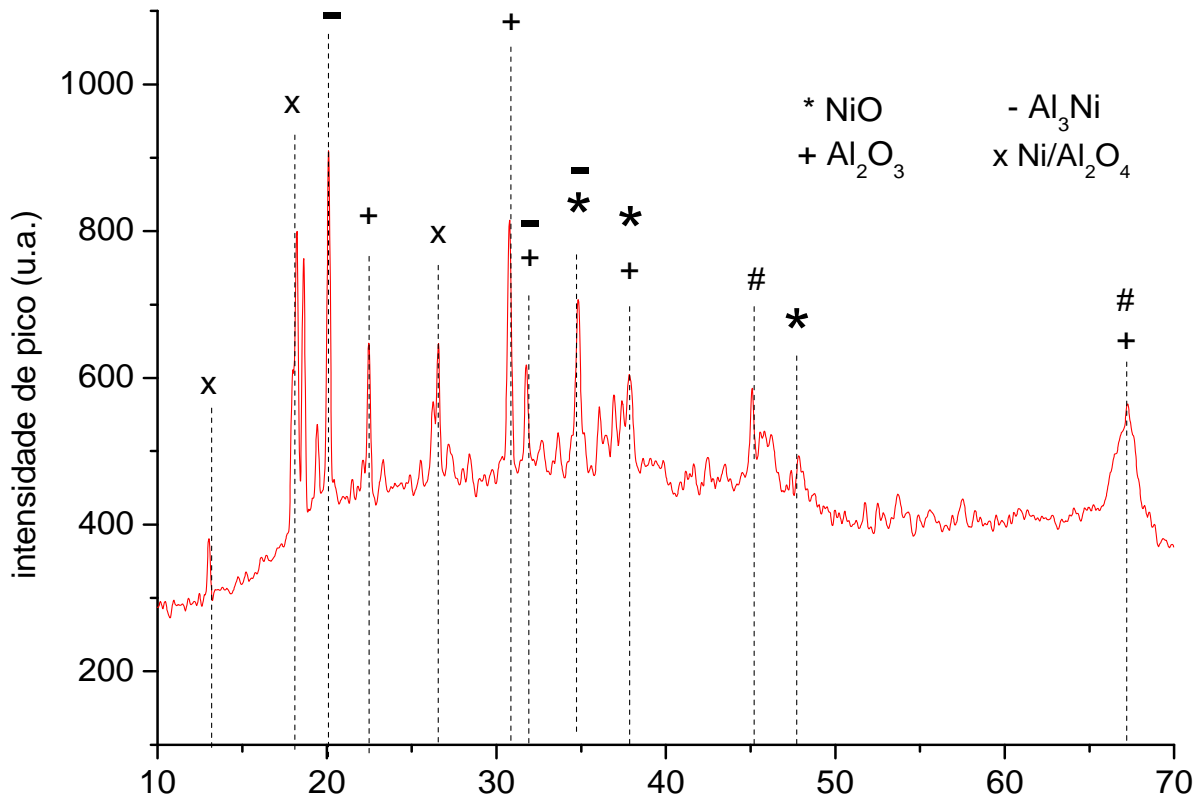
Knupp *et al.* [70] realizaram um estudo para identificação de formação de compostos monometálicos e bimetálicos e concluíram que suas bandas representativas concentraram-se na região de 320 – 540 cm⁻¹, ao observar as curvas obtidas verifica-se que existe para todos os catalisadores uma banda larga na faixa de 450 – 1000 cm⁻¹. Essas bandas apresentam forte possibilidade de formação de compostos Intermetálicos na estrutura do catalisador, suspeita-se que esses compostos devam ser resultantes da interação metal/suporte e que a adição de dopante favoreceu a formação destes devido a reorientação das bandas nos catalisadores dopados.

4.4. Formação de óxidos e cristais na superfície catalítica

Com o intuito de verificar os possíveis óxidos formados após a calcinação, foram feitas análises de DRX, Esse método consiste no método de bombardeamento da amostra com um feixe de raio-X, quando esse feixe definido difrata em um cristal, a medida dos ângulos de difração dos raios pode determinar a distância dos átomos no cristal e sua estrutura cristalina.

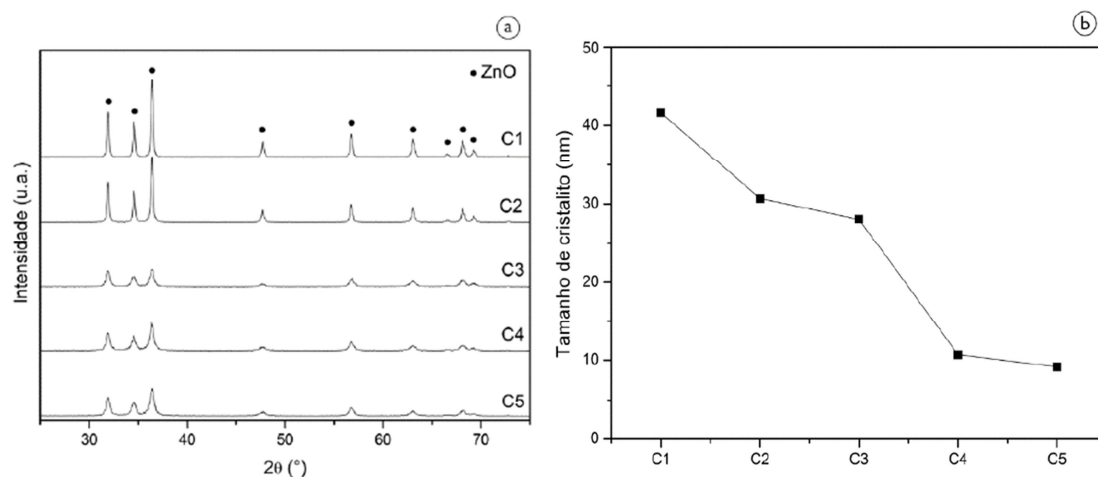
Para efeito de discussão será apresentado na Figura 17 o resultado para o catalisador 15%Ni/Al₂O₃. Para identificação desses picos utilizou-se como padrão de comparação o banco de dados JCPDS – International Center Diffraction Data, esses difratogramas são apresentados no Anexo A, bem como os resultados dos difratogramas dos demais catalisadores encontram-se a disposição no anexo B.

Figura 17 - Resultados de DRX para catalisador impregnado a 15% Ni/Al₂O₃



Pode-se observar na Figura 17 que houve a formação de óxido de níquel, além do composto intermetálico alumínio/níquel, houve também a formação de aluminato de níquel, conforme os picos demonstrados na curva acima. Guaglianoni *et al.* [54] em seu trabalho sobre a formação de óxido de zinco por meio de combustão, observaram que o aumento dos picos formados resultaram em cristalitas de maiores dimensões, isto pode observado na Figura 18 que foi extraída do trabalho em questão.

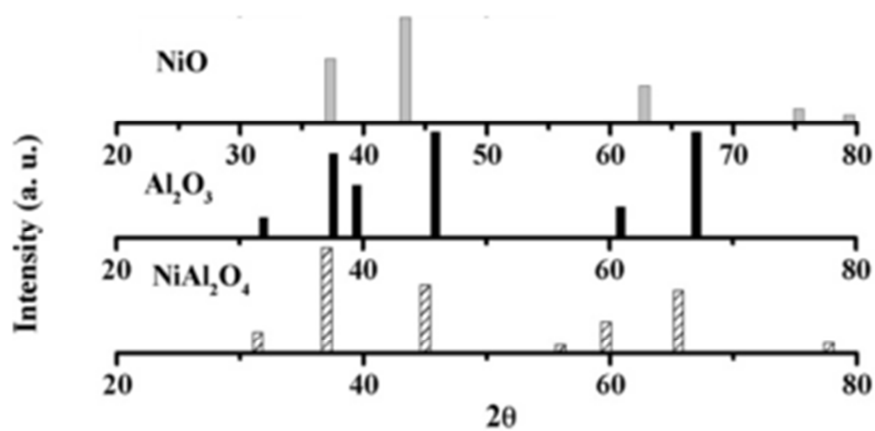
Figura 18– Difratoograma do ZnO e a correlação da intensidade dos picos formados com o tamanho dos cristais (Fonte: Guaglianoni *et al* [54]).



A Figura 18 apresentada por Guaglianoni *et al.* [54] indica que quanto maior a intensidade dos picos na região de baixo ângulo de incidência, maior o tamanho dos cristais presentes no catalisador, o que pode influenciar no efeito de dispersão metálica sobre o suporte.

Almeida *et al.* [71] apresentaram em seu trabalho sobre decomposição de metano em esferas de níquel alumina alguns difratogramas referentes aos óxidos de Níquel e de alumina, o resultado encontra-se na Figura 19:

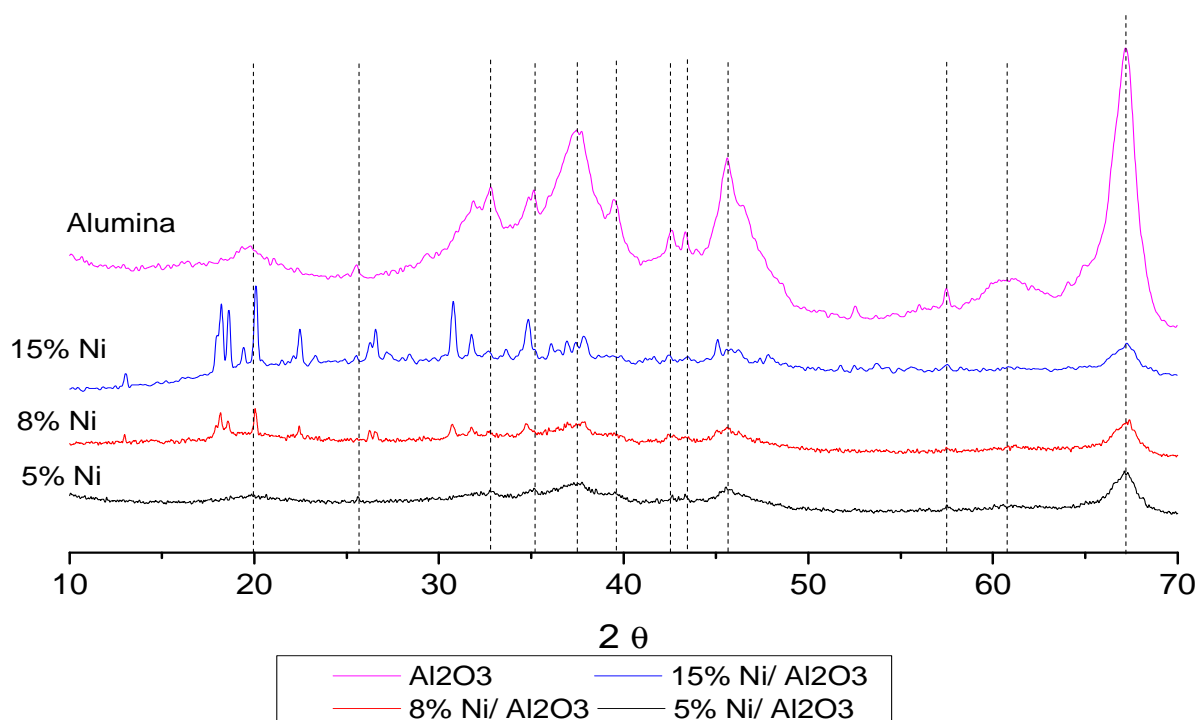
Figura 19– Difratoogramas de NiO, Al₂O₃ e NiAl₂O₄ sob várias temperaturas de calcinação (Fonte: Almeida *et al* [71]).



A Figura 19, indica que os picos de intensidade para o óxido de níquel encontram-se mais concentrados nas regiões de menor ângulo de incidência, mais especificamente na região de $2\theta = 44$ enquanto que para a alumina os ângulos de incidência de maior intensidade encontram-se na região de $2\theta = 45,5$ e 67 , ao analisar o composto bimetálico Ni/Al₂O₄ obtido após a calcinação, verifica-se que houve uma redução dos picos na região de alta inclinação em detrimento ao aumento dos picos na região de baixa inclinação.

Para avaliar os efeitos da adição do NiO no suporte e como ele influencia na orientação dos cristais, construiu-se a Figura 20, onde compara-se a intensidade dos picos de acordo com o teor metálico de Níquel presente nos catalisadores.

Figura 20 – Resultados de DRX para catalisadores impregnados a 5%, 8% e 15% de Ni



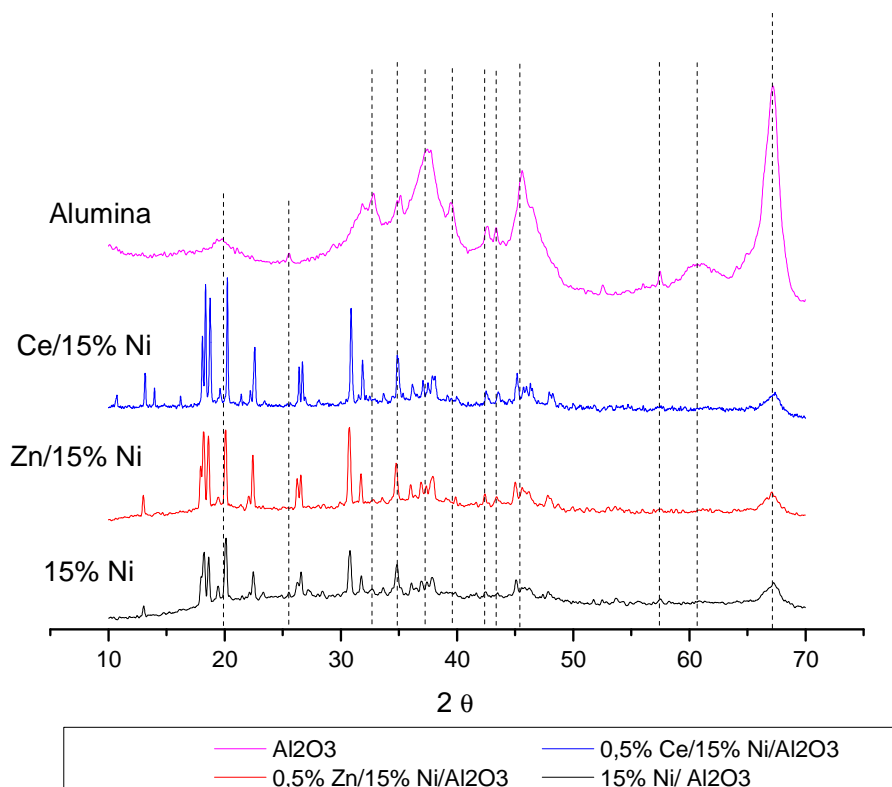
A Figura 20 indica que ao adicionar níquel, os picos referentes aos cristais presentes na alumina foram sendo reduzidos e os picos referentes aos compostos intermetálicos apresentaram considerável incremento.

Os catalisadores com as maiores cargas metálicas apresentaram um reordenamento maior dos cristais, o que é comprovado pela formação de picos nas regiões de menor ângulo de difração. Os resultados demonstraram que o método de impregnação foi efetivo não apenas para a impregnação do óxido de níquel como também na formação de compostos intermetálicos, indicando intensa coesão entre metal e suporte.

Com relação ao tamanho dos cristais, com base na região de formação dos picos, existem fortes indícios de que os cristalitos assumiram tamanhos menores do que aqueles apresentados no suporte sem metal, indicando portanto um efeito de dispersão metálica satisfatório.

Os efeitos de dopagem foram discutidos na Figura 21, para desenvolvimento de tal discussão se fez necessária a escolha de um teor metálico impregnado e devido os picos mostrarem-se mais aparentes no maior teor metálico, construiu-se a Figura 21 que compara os catalisadores no maior teor metálico com aquele sem dopante.

Figura 21 – Resultados de DRX para catalisadores impregnados com 15% de NiO, e dopados com Zinco e Cério



Ao compararmos as intensidades dos picos alcançadas pelos catalisadores dopados em detrimento daquele sem dopante, observa-se na Figura 21 que houve um aumento da cristalinidade, principalmente na região de baixo ângulo de incidência, esse indicio mostra que a adição desses metais influenciou positivamente na dispersão metálica do catalisador.

Os resultados obtidos corroboram com aqueles descritos na literatura onde a adição de óxido de Cério resultou numa melhora da dispersão metálica, bem como a adição de óxido de Zinco auxiliou na distribuição do metal sobre o suporte. [72]

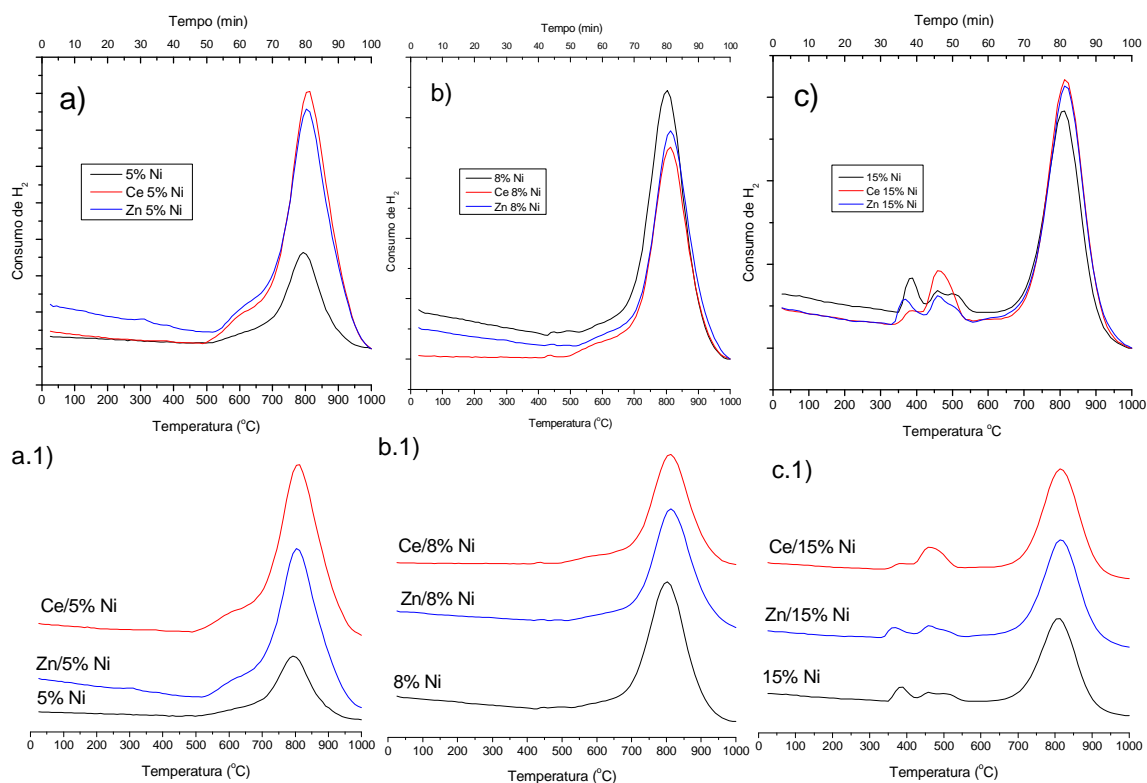
4.5. Distribuição e Redução de Óxidos de acordo com a temperatura

As amostras foram submetidas a redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura contendo 2 % de hidrogênio em argônio. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 K/min até atingir a temperatura de 1273 K, permanecendo constante por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado durante o aumento de temperatura.

Os valores de tensão foram anotados, minuto a minuto, e obtida uma curva que determinava o consumo de hidrogênio, a área abaixo da curva foi comparada, por meio de Gaussianas, com os padrões de argônio e hidrogênio, definindo assim, os percentuais de óxidos reduzidos em cada pico.

Os resultados obtidos para o TPR encontram-se na Figura 22:

Figura 22 – Resultados de TPR para catalisadores impregnados Ni/Al₂O₃



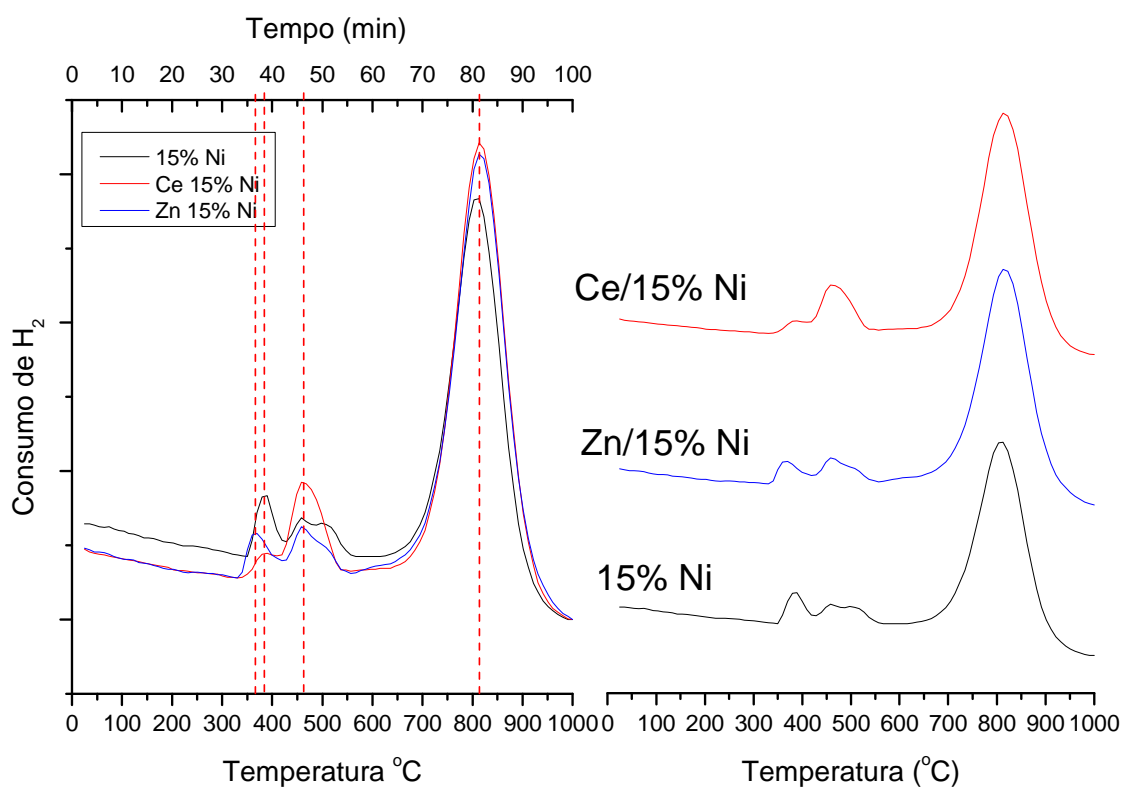
Para os catalisadores com 5% de carga metálica apresentados na Figura 22-a, ficou aparente o efeito promotor da dopagem sobre o aumento da disponibilidade dos óxidos no catalisador. A adição de outros tipos de óxidos resultou num aumento da redução metálica, isso mostra que a dopagem favoreceu a ativação dos óxidos presentes no catalisador, aumentando os sítios disponíveis para redução, ou seja, a atividade catalítica desses sobre o suporte. Mesmo que esses sítios estejam na parte mais interna do catalisador.

Pode-se verificar nas Figuras 22-a e 22-b que os catalisadores com nas concentrações nominais de 5 e 8% de níquel apresentaram comportamentos similares, com picos bem demarcados na região de 820 °C ou 1093 K. Segundo Resende *et al* [42], os picos nessa região são representativos da Redução de Níquel na estrutura interna do catalisador.

Ao observarmos a Figura 22-b concluímos que a adição dos elementos dopantes não favoreceu a dispersão metálica dos óxidos nos catalisadores ali representados, já que os perfis para os três catalisadores mostraram-se bem similares.

Já nos catalisadores com teor metálico de 15% Ni apresentados na Figura 22-c temos duas regiões de redução metálica, uma na faixa de 350 °C a 500 °C, e a segunda em 820 °C. Conforme pode ser melhor visualizado na Figura 23 que apresenta os picos de redução dos catalisadores com 15% Ni nominal.

Figura 23 – Resultados de TPR para catalisadores impregnados com 15%Ni/Al₂O₃



Visualiza-se na Figura 23 que as amostras com 15% Ni apresentaram picos em 380 °C, 404 °C e 463 °C, respectivamente. Segundo Lima *et al.* [73] os primeiros picos em torno de 415°C e 460 °C são respectivamente, a redução de Ni³⁺ para Ni²⁺ e redução de pequenos cristais de NiO. Tanabe *et al.* [74] propõem que picos na região de 600 °C são representativos da passagem de Ni²⁺ para níquel metálico. Todos dispersos na superfície do catalisador.

Quando ocorre essa redução de óxidos a temperaturas menores, existe o indicativo de que houve a dispersão metálica dos óxidos de modo mais substancial, facilitando dessa forma sua oxidação [41], com base nessa assertiva podemos inferir que o aumento da carga metálica até o valor de 15% resultou na formação de sítios metálicos na área superficial mais externa do

catalisador, isto é, uma região onde a redução do metal ocorre com maior facilidade, promovendo ainda o surgimento de espécies de alto poder oxidativo, como o Ni^{2+} e o Ni^{3+} .

Com efeito, observa-se ainda nessa região que os picos de redução atingidos pelo catalisador dopado com Zinco atingiram valores menores do que aqueles atingidos pelos catalisadores sem dopante e dopados com óxido de Cério, indicando assim que nessa concentração metálica o óxido de Zinco influenciou de forma menos construtiva do que o óxido de Cério, já que o segundo atingiu o maior pico de redução observado para aquela região de temperatura. Suspeita-se que a adição de óxido de cério nesse tipo de catalisador resultou num aumento da formação de cristais sobre a superfície do catalisador, pois ao observar o catalisador sem dopante esse apresenta pico de redução próximo a $415\text{ }^{\circ}\text{C}$, característico de espécies Ni^{2+} e Ni^{3+} , enquanto que o mesmo catalisador dopado com Cério indica pico mais proeminente na região de $460\text{ }^{\circ}\text{C}$, região característica de pequenos cristais de NiO .

4.6. Resultados de Conversão e Frações molares dos produtos da reforma

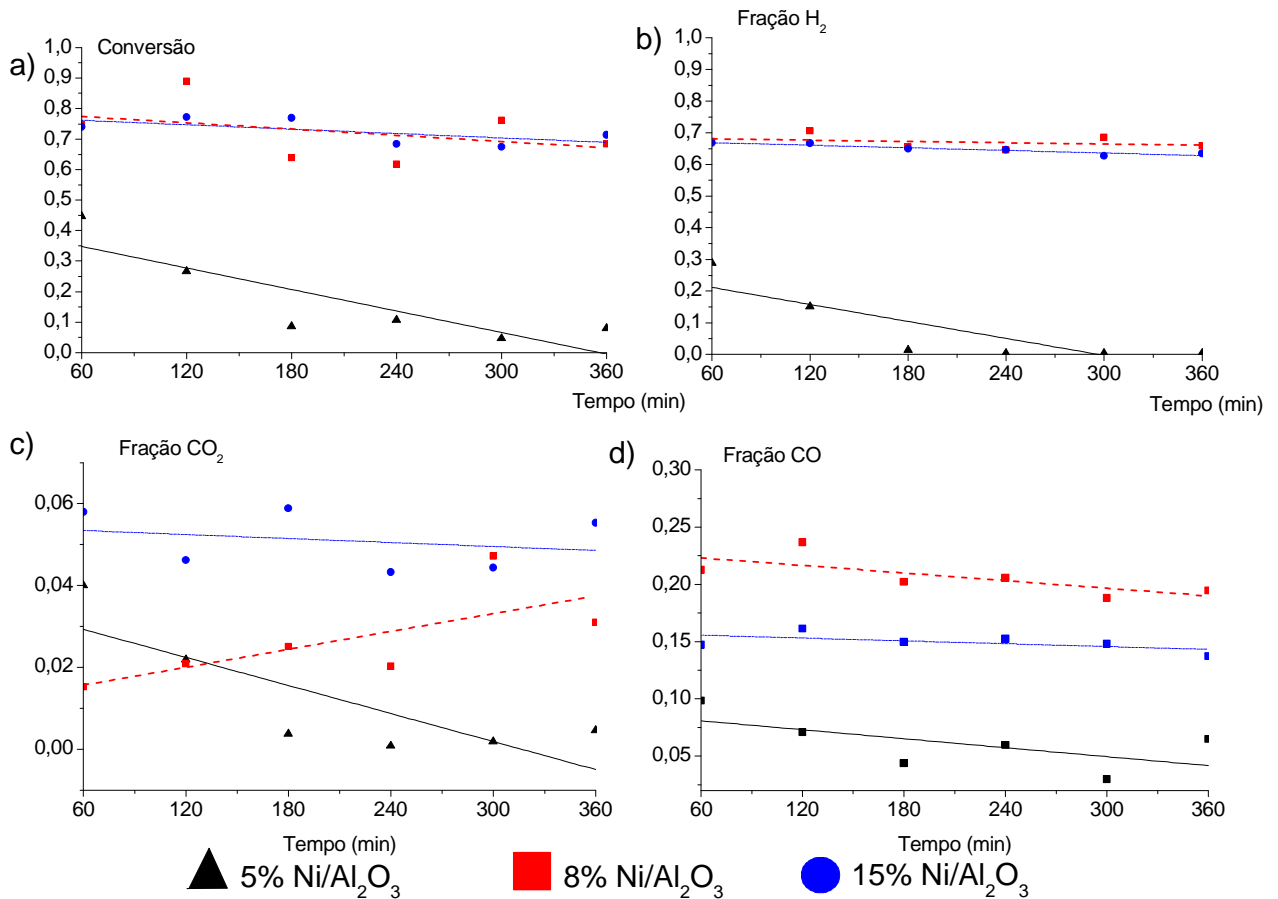
Para avaliar sua eficiência na produção de hidrogênio, bem como suas capacidades de conversão de metano, e como as cargas metálicas e seus dopantes influenciaram nesses indicadores; os catalisadores foram submetidos a ensaios catalíticos.

Os ensaios catalíticos foram realizados em módulo de reforma a vapor, com uma razão molar $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1$, por 6 horas. Para montagem do sistema reacional, 0,5 grama de catalisador foi pesado em balança analítica de precisão e adicionado ao reator, na sequência um leito inerte de esferas de alumina foi adicionado. Então o sistema passou por uma hora de secagem de leito, por meio de passagem de corrente de N_2 (60 ml/min) por 1 hora a uma temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; feito isso, a ativação foi realizada por meio da passagem de uma corrente de 60 ml/min com 5% de H_2 por 12 horas, a uma temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os testes iniciais foram realizados para os catalisadores sem dopantes e revelaram que eles são aptos para a reforma a vapor de metano, os resultados das frações molares dos componentes na saída do reator, bem como a conversão alcançada por cada um deles

encontram-se na Figura 24:

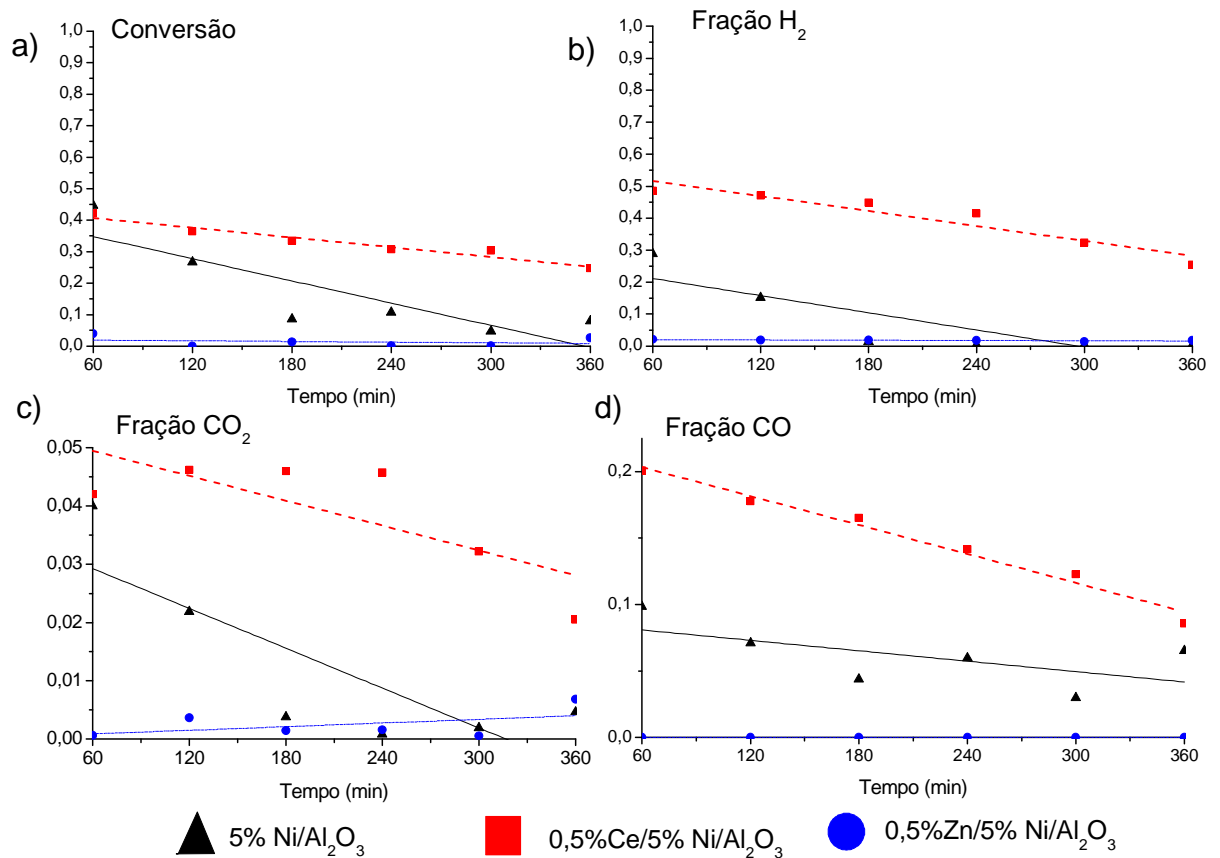
Figura 24 – Resultados dos testes catalíticos para catalisadores impregnados Ni/Al₂O₃



Ao observarmos a Figura 24-a e 24-b, podemos verificar que quanto maior a carga metálica mais estável é o catalisador. Também pode-se inferir que a conversão e fração de hidrogênio alcançou os melhores resultados para os catalisadores com 8% e 15% níquel. Nas Figuras 24-c e 24-d, verificou-se que o catalisador com 8% de níquel é mais seletivo para o CO, enquanto o com 15% é mais seletivo para CO₂. Observou-se também que dentre os três catalisadores apresentados, o que demonstrou maior estabilidade, para todos os produtos da reação, foi o de maior carga metálica. Suspeita-se que a adição de um metal dopante poderia melhorar os resultados de estabilidade para os catalisadores com cargas metálicas menores.

Então munidos dessa suspeita, foram feitos novos testes com os catalisadores com carga metálica dopados com Zinco e Cério. Os resultados encontram-se nas Figuras 25, 26 e 27:

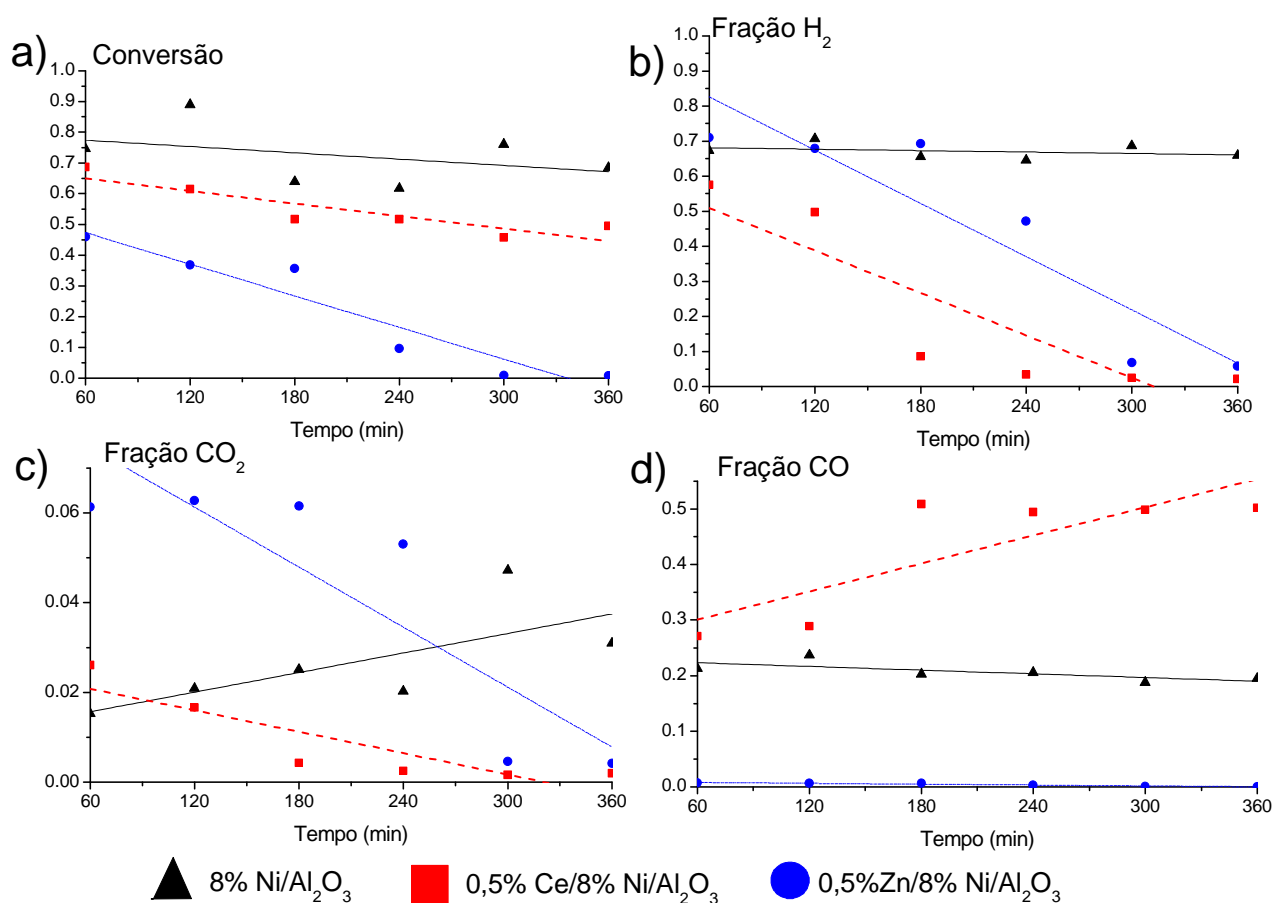
Figura 25 – Resultados dos testes para catalisadores 5% Ni/Al₂O₃ dopados com Cério e Zinco.



A Figura 25-a deixa claro que a dopagem com os metais foi favorável apenas para o caso do óxido de Cério, já que os resultados para o catalisador dopado com zinco, indicaram redução de todas as frações do produtos de reação. Em contrapartida, o Cério favoreceu o sistema catalítico, atingindo maiores valores de conversão e mantendo-se mais estável se comparados com os catalisadores de mesma carga de níquel. Para a concentração metálica de 5% Ni, a adição de pequena quantidade de CeO₂ resultou numa melhora da conversão, bem como um aumento significativo na produção de hidrogênio, conforme explicitado na Figura 25-b esse resultado confirma a proposição de que o efeito oxidativo do Cério resulta numa maior disponibilidade do sitio ativo, logo um aumento na fração de hidrogênio produzido. Além de que a adição de CeO₂ resultou em um suporte de maior resistência as altas temperaturas em que ocorreram as reações.

É importante salientar que além do aumento na produção de H₂ a dopagem com cério resultou numa maior produção de CO e CO₂, quando comparado com os outros catalisadores de mesma carga metálica, isto pode ser comprovado verificando as frações desses elementos que estão apresentados nas Figuras 25-c e 25-d. Além disso, este catalisador apresentou a melhor razão H₂/CO para produção de gás de síntese dentre os catalisadores 5% Ni (H₂/CO=2,7). O efeito esperado para o ZnO era o de que a adição desse elemento como dopante auxiliasse na dispersão e conseqüente melhora da conversão, esse efeito não ocorreu para essa carga metálica, acredita-se que nessa concentração os óxidos formados podem ter sofrido sinterização diminuindo assim sua efetividade, resultando em frações menores tanto para H₂ quanto para CO e CO₂. Os efeitos da dopagem também foram avaliados em catalisadores com cargas metálicas mais elevadas e esses resultados encontram-se na seqüência, conforme Figura 26.

Figura 26 – Resultados dos testes para catalisadores 8% Ni/Al₂O₃ dopados com Cério e Zinco.



A Figura 26 apresenta uma situação atípica, nesse contexto era esperado que a adição de metais dopantes favorecesse a dispersão metálica dos óxidos, esse efeito não ocorreu conforme os resultados das Reduções de Temperatura Programada (TPR). Logo a adição desses metais para esse teor metálico desfavoreceu a reação de reforma, ao se comparar o resultado de conversão apresentado na Figura 26-a e 26-b com os dados apresentados nas isotermas destes catalisadores observamos que a adição de metal nessas isotermas resultou numa diminuição dos mesoporos, logo uma diminuição da área e possível entupimento dos poros. Esse é um indicativo de que a dopagem desses catalisadores promoveu uma formação de sítios internos ao suporte, onde o efeito de entupimento é mais efetivo no que tange a diminuição da Conversão e Produção de H₂ desses catalisadores.

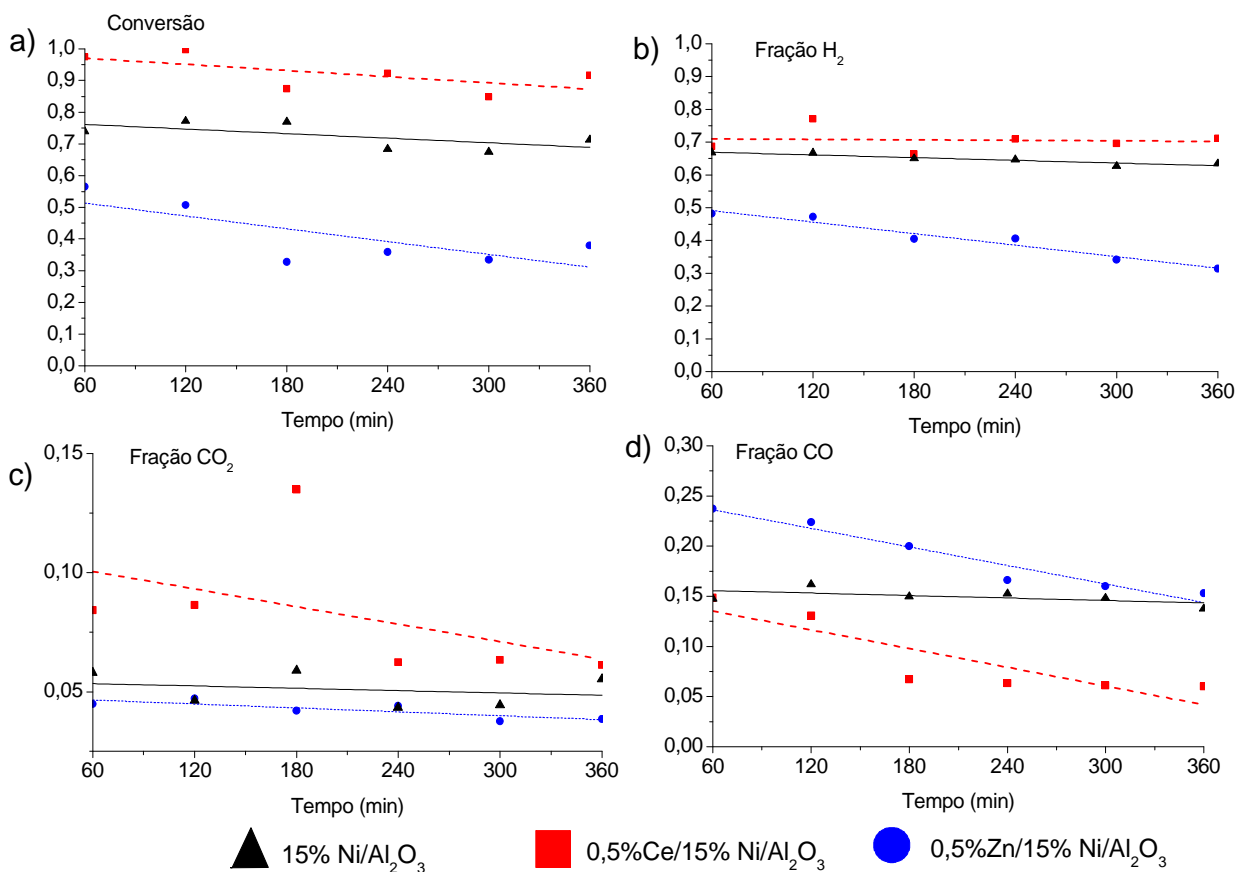
Interessante notar que o catalisador sem dopante com carga de 8% Ni, possui estabilidade excelente, principalmente na produção de H₂ e CO, o que o coloca como um forte candidato à catalisador de reações para produção de gás de síntese, já que este apresentou razão média H₂/CO \approx 3 durante todo o processo de reforma.

As Figuras 26-c e 26-d mostram que nesse teor metálico, o catalisador dopado com Cério é mais seletivo para a produção de CO, em contrapartida, o catalisador dopado com óxido de Zinco resulta numa maior fração de CO₂ na mistura.

A dopagem dos sítios de Níquel nesses catalisadores não favoreceu a estabilidade, fator que pode ser observado nas Figuras 26-a e 26-b, a maior carga metálica levou os catalisadores dopados a desativação de forma mais rápida do que o catalisador sem dopante. Apesar dessas reduções de conversão e estabilidade, as frações atingidas para os catalisadores 8% Ni foram maiores do que aquelas alcançadas pelos catalisadores 5% Ni, na Figura 25.

Para finalizar o estudo sobre os efeitos de dopagem em catalisadores Ni/Al₂O₃, os gráficos comparativos dos resultados de conversão, e frações de produtos para o catalisador com 15% de teor metálico encontram-se elencados na Figura 27 que segue.

Figura 27 – Resultados dos testes para catalisadores 15% Ni/Al₂O₃ dopados com Cério e Zinco.



Quando avaliamos a Figura 27, podemos verificar que a dopagem com Cério foi mais eficiente para a produção de hidrogênio do que a feita com Zinco, apesar de ambas favorecerem a dispersão metálica. Segundo o Gráfico 27-a e 27-b o catalisador dopado com Cério resultou numa melhora da conversão e da fração de H₂, alcançando dentre todos os catalisadores os maiores valores de conversão e fração de hidrogênio. Já no caso da dopagem com Zinco ocorreu um processo de desativação do catalisador. Nas Figuras 27-c e 27-d observa-se que o catalisador dopado com Cério resultou numa maior produção de CO₂ em detrimento da produção de CO. Já no caso do Zinco, ocorreu o oposto. Os catalisadores dopados com Zinco favoreceram a produção de CO, e se mostraram como excelente candidato na produção de gás

de síntese, produzindo de forma estável gás numa razão H₂/CO ≈ 2.

A dopagem com Zinco foi benéfica quando se tratou de estabilidade, apesar de iniciarem com valores de conversão similares, os catalisadores Zn/8%Ni/Al₂O₃ desativaram em maior velocidade do que os com 15% Ni. Para o Cério o aumento da carga de Níquel influenciou no alcance de maiores valores de conversão, iniciando com 40% de conversão para o catalisador com 5% Ni e alcançando 95% de conversão para aquele com 15% Ni. O grande ganho dos catalisadores dopados com Cério foi na questão da produção de hidrogênio, pois ao aumentar a carga metálica ocorreu uma melhora visível na estabilidade dessa variante.

4.7. Resultados de Rendimento e Seletividade dos catalisadores Ni/Al₂O₃

Para avaliar o Rendimento dos catalisadores aqui apresentados, os dados foram dispostos em superfícies que permitem avaliar não só o efeito da carga metálica e do tempo de reação, mas também o efeito dos metais que serviram como dopantes.

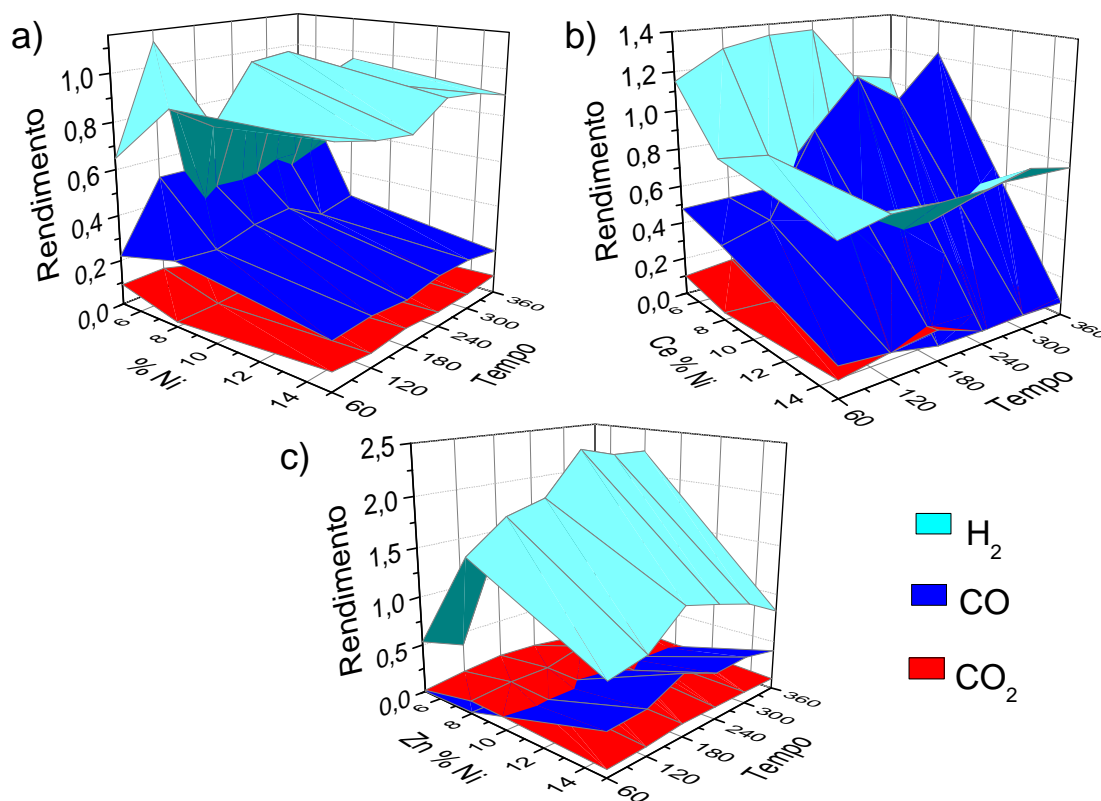
O Cálculo do Rendimento foi realizado, a partir dos dados de frações molares dos produtos de reação, apresentados nos gráficos acima, as equações para os cálculos dos pontos dos planos encontram-se na sequência e os resultados de Rendimento encontram-se expostos na Figura 28:

$$\text{Rendimento } H_2 = \frac{\text{Fração Molar de } H_2 \text{ no tempo "t"}}{\text{Conversão no tempo "t"}} \quad (9)$$

$$\text{Rendimento } CO_2 = \frac{\text{Fração Molar de } CO_2 \text{ no tempo "t"}}{\text{Conversão no tempo "t"}} \quad (10)$$

$$\text{Rendimento } CO = \frac{\text{Fração Molar de } CO \text{ no tempo "t"}}{\text{Conversão no tempo "t"}} \quad (11)$$

Figura 28 – Rendimentos para os catalisadores Ni/Al₂O₃ sem dopantes e dopados com Cério e Zinco.



A Figura 28-a indica que os catalisadores apresentaram maior rendimento para o Hidrogênio, seguido por CO e CO₂, esse era o resultado esperado tendo em vista que a razão molar de alimentação H₂O/CH₄ =1 favorecia a reação de reforma, e não a reação de deslocamento da água. Na Figura 28-b observamos que a adição de CeO₂ resultou em um aumento do rendimento de H₂, para catalisadores com 5% e 15% Ni, já no caso dos catalisadores com 8% de Ni ocorreu uma inversão do plano a partir de 120 minutos de reação, nessa concentração o rendimento de H₂ foi menor do que aquela encontrada para H₂, em contrapartida ocorreu uma maior produção de CO, aumentando assim o rendimento para esse produto e mantendo a elevada taxa de conversão. Para os catalisadores dopados com ZnO apresentados na Figura 28-c, observa-se um máximo para o rendimento de H₂, na região em que

o teor metálico é de aproximadamente 8% NiO, é importante salientar que nessa concentração metálica, os catalisadores atingem valores similares de rendimento tanto de CO como de CO₂. Para concentrações metálicas menores do que 8% ocorreu um maior rendimento para CO₂ indicando favorecimento para a reação de shift. Acima desse valor ocorreu um maior rendimento para o CO, logo para os teores mais elevados a reação de produção de gás de síntese em baixas concentrações de H₂ foi favorecida.

Para avaliar a seletividade dos catalisadores com relação a produção de CO e CO₂, foram calculados os valores médios de razão CO/H₂ e CO₂/H₂ conforme as equações abaixo para os 360 minutos de reação, isto é, 6 horas; os resultados foram plotados na Figura 29:

$$\text{Razão média CO/H}_2 = \frac{\sum_1^6 \frac{X_{CO}}{X_{H_2}}}{6} \quad (12)$$

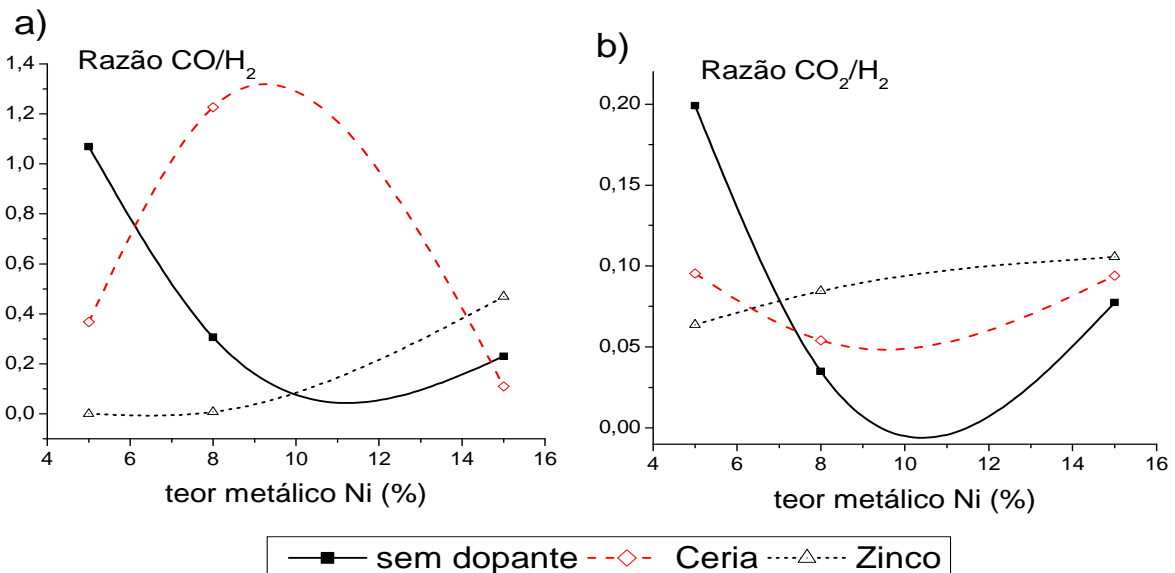
$$\text{Razão média CO}_2/\text{H}_2 = \frac{\sum_1^6 \frac{X_{CO_2}}{X_{H_2}}}{6} \quad (13)$$

Onde: X_{H_2} – Fração Molar de Hidrogênio no tempo "i"

X_{CO_2} – Fração Molar de Dióxido de carbono no tempo "i"

X_{CO} – Fração Molar de Monóxido de carbono no tempo "i"

Figura 29 – Razões CO/H₂ E CO₂/H₂ para os catalisadores Ni/Al₂O₃ sem dopantes e dopados com Cério e Zinco.



Ao observarmos a Figura 29-a, verifica-se que com o aumento do teor metálico ocorreu o efeito diminuição da razão de CO, isto é a produção de gás de síntese com maior teor de H₂, Para os catalisadores dopados com zinco, a tendência mostrou-se inversa, indicando que o aumento da carga metálica propiciou um gás com maior teor de monóxido, vale ressaltar aqui que as linhas de razão de CO e de CO₂, dopados com Zinco apresentaram característica bem constante, indicando que a dopagem subsidiou o catalisador com uma característica mais estável no que tange a razão das correntes de saída do reator, praticamente independente do teor metálico de níquel. Os catalisadores dopados com cério apresentaram característica incomum, indicando uma ponto de inflexão nessa região de concentração metálica, próximo a concentração de 8% onde ocorre a maior razão de CO, essa condição pode ser interessante quando houver o interesse em trabalhar com produção de gás de síntese com elevadas concentrações de CO.

Já na Figura 29-b os catalisadores Ni/Al₂O₃, comportaram-se de forma similar a seletividade de CO, indicando que o aumento da carga metálica resulta numa maior fração

molar de H₂ e por consequência uma menor seletividade de CO₂, a dopagem com Zinco resultou em catalisadores com baixa seletividade de CO₂ para teores metálicos na faixa de 5% e um aumento de seletividade de CO₂, na região de 8 e 15%, acredita-se que esse aumento na seletividade se deve ao fato de seu efeito oxidativo e dispersivo sobre o catalisador mantenha a disposição para reação mais átomos de oxigênio favorecendo a reação de deslocamento. Os catalisadores dopados com CeO₂ também alcançaram valores menores de seletividade na região de baixo teor enquanto aqueles de alto teor tiveram uma ampliação de sua seletividade, o alto poder oxidativo da Céria pode ser um dos motivos pelo qual ocorreu esse aumento de seletividade para o catalisador dopado, em altas concentrações metálicas.

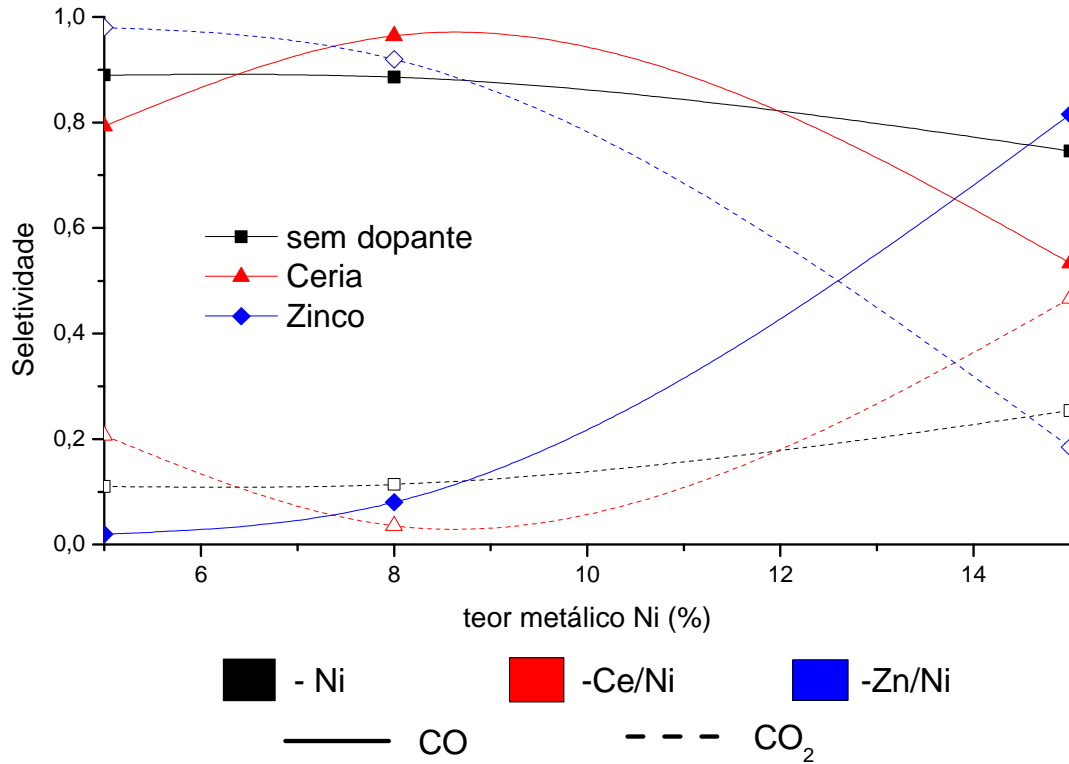
Os resultados de seletividade de CO₂, corroboraram com os dados apresentados por Armor *et al* [11] que apresenta uma razão de CO₂/H₂ = 0,25 para hidrogênio obtido a partir de reforma a vapor de metano.

Utilizando as equações apresentadas por Rakass *et al* [75] realizando pequenas modificações expostas nas equações que seguem, pois o autor realizou cálculo da seletividade por meio das razões de pressão parcial enquanto neste trabalho utilizou-se as correntes molares efluentes para o cálculo de seletividade de CO e CO₂, obtemos a Figura 30 apresentada na sequência:

$$\textit{Seletividade média CO}/(\textit{CO}_2 + \textit{CO}) = \frac{\sum_1^6 \frac{x_{CO}}{x_{CO} + x_{CO_2}}}{6} \quad (14)$$

$$\textit{Seletividade média CO}_2/(\textit{CO}_2 + \textit{CO}) = \frac{\sum_1^6 \frac{x_{CO_2}}{x_{CO} + x_{CO_2}}}{6} \quad (15)$$

Figura 30 – Seletividades $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ E $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ para os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sem dopantes e dopados com Cério e Zinco.



Observa-se na Figura 30, que a seletividade de CO é maior para os menores teores metálicos e vai diminuindo de forma praticamente linear com o aumento do teor de níquel. Ao dopar os catalisadores com Zinco, a situação se inverte resultando em valores de seletividade de CO maior para os teores mais elevados de níquel. Assim como no Gráfico 15, o catalisadores dopados com Cério resultaram em uma curva onde existe um máximo local na região com teor metálico de 8% Ni, para a seletividade de CO.

5. CONCLUSÕES

O método de impregnação úmida foi eficiente para sintetizar catalisadores níquel alumina dentro das especificações desejadas para a carga metálica de níquel, o método também foi eficiente no processo de dopagem com óxidos de cério e zinco.

A Análise termogravimétrica foi eficiente na definição dos patamares da rampa de calcinação, definindo três patamares de aquecimento (100 °C, 300 °C e 800 °C).

O processo de Espectroscopia de Infravermelho indicou a presença de grupos precursores na forma de nitratos para a formação de sítios metálicos, corroborando a eficiência do método de impregnação, também apontou que após a calcinação os grupos de nitratos foram eliminados, indicando que a temperatura de calcinação foi suficiente.

As Isotermas de adsorção obtidas pelo método de BET, apontaram que o material possui características de mesoporos, e que esses poros sofreram impregnação com os metais precursores, isso observado pela redução dos efeitos de histerese. Bem como o método de absorção atômica, corroborou esse resultado indicando que os valores de metais impregnados no suporte foram próximos aos nominais utilizados no processo de impregnação.

A técnica de Difração de Raio – X, mostrou que os óxidos presentes na superfície catalítica sofreram rearranjo cristalográfico, saindo das fases NiO e Al₂O₃, para a formação de um composto intermetálico Al/Ni e o espinélio NiAl₂O₄. Também conclui-se que ocorreu um aumento no tamanho dos cristais, isso indicado pela mudança na configuração dos difratogramas.

Foi possível verificar que os óxidos formados, sofreram redução catalítica à temperatura de reação, para tal conclusão o TPR foi essencial, esses resultados indicaram que o aumento da carga metálica promoveu a formação de espécies menor interação além daquela formada na região do níquel metálico, e que a dopagem favoreceu esse surgimento, isso verificado pelo aumento dos sinais em temperaturas reduzidas.

Os ensaios catalíticos indicaram que o catalisador de maior conversão de metano foi o

0,5%Ce/15%Ni/Al₂O₃, alcançando conversões de 95%, sendo também este o que alcançou os melhores resultados na produção de hidrogênio, sendo o mais indicado para utilização em um sistema de produção de H₂ independente para suprir uma célula PEMFC ou SOFC. Ao se avaliar os rendimentos concluiu-se que a dopagem com Zinco e Cério promoveu uma melhora nos rendimentos de H₂ para todos os teores metálicos estudados, excetuando-se o catalisador 0,5%Ce/8%Ni/Al₂O₃, que mostrou-se com maior rendimento para CO. observou-se um ponto de máximo de rendimento em H₂ para catalisadores 0,5%Zn/8%Ni/Al₂O₃.

Com relação a seletividade de CO em H₂, pode-se observar que com o aumento da carga metálica ocorreu uma diminuição dessa para os catalisadores sem dopante, enquanto que os catalisadores dopados com zinco, apresentaram tendência oposta, isto é aumentaram a sua seletividade com o aumento do % Ni. Ao se utilizar a Ceria como dopante, encontrou-se um ponto de máximo local na região de 8% Ni. Já os resultados de seletividade de CO₂ em H₂, apresentaram um valor de mínimo para os catalisadores sem dopantes na região de carga metálica igual a 10% Ni. Ao se verificar os resultados dos catalisadores dopados, concluiu-se que esse mínimo de seletividade sofreu uma considerável redução, atingindo os melhores valores para os catalisadores dopados com Zinco. Os catalisadores que produziram gás de síntese mais próximo do valor desejado de CO/H₂ = 0,33 foram: 8% Ni/Al₂O₃ com razão CO/H₂ = 0,306, o catalisador 0,5%Ce/5%Ni/Al₂O₃ com razão CO/H₂ = 0,367.

Também ao se comparar as seletividades resultantes apenas das correntes de CO e CO₂ concluiu-se que com o aumento da carga metálica ocorreu uma diminuição da seletividade de CO em CO e CO₂, e aumento da seletividade de CO₂ em CO e CO₂. Após a dopagem os catalisadores com Cério alcançaram resultados melhores de seletividade de CO, enquanto os dopados com Zinco foram mais seletivos para CO₂.

5.1. Propostas para trabalhos futuros

Seguem pontuadas propostas para trabalhos futuros a partir dos resultados aqui obtidos:

- Avaliação dos rendimentos e seletividades de outros catalisadores Ce/Ni/Al e Zn/Ni/Al sintetizados por outros métodos como o método sol-gel e o de co-precipitação.
- Modificar condições de temperatura, e razão molar metano/água com o intuito de propor uma cinética de reação.
- Realizar testes catalíticos com outros tipos de reforma a saber: reforma a seco, oxidação parcial e reforma autotérmica.
- Realizar testes catalíticos com biogás, em várias concentrações de contaminantes, para avaliar a resistência dos catalisadores ao envenenamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. G. Lenzi, M. K. Lenzi, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. M. M. Jorge, and O. A. A. Santos, "Cobalt, nickel and ruthenium-silica based materials synthesized by the sol-gel method," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 42–44, pp. 4811–4815, 2008.
- [2] J. P. Bortolozzi, T. Weiss, L. B. Gutierrez, and M. a. Ulla, "Comparison of Ni and Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction," *Chem. Eng. J.*, vol. 246, pp. 343–352, Jun. 2014.
- [3] A. Effendi, K. Hellgardt, Z. Zhang, and T. Yoshida, "Optimising H₂ production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions," vol. 84, pp. 869–874, 2005.
- [4] G. Gonçalves, R. Maria, M. Jorge, and L. Mario, "Simulation Studies of Steam Reforming of Methane using Ni-Al₂O₃ Catalysts," *Int. J. Chem.*, vol. 8, 2010.
- [5] G. Gonçalves, F. Q. Martinelli, C. Maieru, M. Costa, M. De Matos, and O. Aparecida, "Catalisadores sol-gel de Ni-Al₂O₃ aplicados na reforma de metano com CO₂," pp. 17–22, 2005.
- [6] A. C. C. De Souza and J. L. Silveira, "Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio," *Congr. Bras. Ensino Eng.*, 2004.
- [7] Y. J. O. Asencios, C. B. Rodella, and E. M. Assaf, "Oxidative reforming of model biogas over NiO-Y₂O₃-ZrO₂ catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132–133, pp. 1–12, Mar. 2013.
- [8] H. J. Alves, C. B. Junior, R. R. Niklevicz, E. P. Frigo, M. S. Frigo, and C. H. Coimbra-Araújo, "Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 5215–5225, 2013.
- [9] J. Plou, P. Durán, J. Herguido, and J. A. Peña, "Purified hydrogen from synthetic

biogas by joint methane dry reforming and steam-iron process : Behaviour of metallic oxides and coke formation,” *FUEL*, vol. 118, pp. 100–106, 2014.

- [10] J. R. Rostrup-nielsen, “New aspects of syngas production and use,” vol. 63, pp. 159–164, 2000.
- [11] J. N. Armor, “The multiple roles for catalysis in the production of H₂,” vol. 176, no. 1999, 2005.
- [12] J. L. C. W. Pimenta, R. M. Neto, and L. M. D. M. Jorge, “Contribuição ao projeto de um reator de reforma a vapor de metanol acoplado a uma célula o combustível autônoma.”
- [13] T. A. Maia, J. D. A. Bellido, E. M. Assaf, and J. M. Assaf, “Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃,” *Quim. Nova*, vol. 30, no. 2, pp. 339–345, 2007.
- [14] N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen, and S. Assabumrungrat, “Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni / Al₂O₃ at SOFC temperature : Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂,” *Fuel*, vol. 85, pp. 323–332, 2006.
- [15] L. S. Neiva, A. C. F. M. Costa, H. M. C. Andrade, L. Gama, U. Federal, D. C. Grande, and C. De Ondina, “dopado com elementos metálicos diferentes,” vol. 58, pp. 186–194, 2012.
- [16] S. C. S. Pereira, R. C. R. Neto, A. B. Gaspar, and L. E. P. Borges, “Avaliação do desempenho de catalisadores de níquel na reação,” pp. 1692–1697.
- [17] K. Lin, H. Chang, and A. C. Chang, “Biogas reforming for hydrogen production over mesoporous Ni₂x Ce₁Lx O₂ catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 20, pp. 15696–15703, 2012.
- [18] Q. Zhang, Y. Li, and B. Xu, “Reforming of methane and coalbed methane over nanocomposite Ni / ZrO₂ catalyst,” vol. 98, pp. 601–605, 2004.
- [19] N. de Vasconcelos, “Reforma a vapor do metano à base de níquel promovidos com

nióbia,” UFF, 2006.

- [20] S. Araki, N. Hino, T. Mori, and S. Hikazudani, “Durability of a Ni based monolithic catalyst in the autothermal reforming of biogas,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 4727–4734, 2009.
- [21] X. Zhu, K. Li, J. Liu, and X. Li, “Effect of CO₂ / CH₄ ratio on biogas reforming with added O₂ through an unique spark-shade plasma,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–7, 2014.
- [22] A. Vazzoler, “Oxidação Parcial do Propano para Geração de Hidrogênio em Catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃,” 2013.
- [23] A. Ballarini, F. Basile, P. Benito, I. Bersani, G. Fornasari, S. De Miguel, S. C. P. Maina, J. Vilella, A. Vaccari, and O. a. Scelza, “Platinum supported on alkaline and alkaline earth metal-doped alumina as catalysts for dry reforming and partial oxidation of methane,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 433–434, pp. 1–11, Aug. 2012.
- [24] R. L. Oliveira, I. G. Bitencourt, and F. B. Passos, “Partial Oxidation of Methane to Syngas on Rh/Al₂O₃ and Rh/Ce-ZrO₂ Catalysts,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 68–75, 2013.
- [25] Y. J. O. Asencios and E. M. Assaf, “Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO – MgO – ZrO₂ catalyst : Effect of nickel content,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 247–252, 2013.
- [26] D. Pakhare and J. Spivey, “A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, p. -, 2014.
- [27] G. Gonçalves, “Avaliação e desativação de catalisadores aplicados na reação de reforma de metano com CO₂,” UEM, 2001.
- [28] G. Goncalves, L. M. S. Colpini, R. M. Neto, O. A. A. Santos, and L. M. M. Jorge, “Coke formation quantitative analysis on impregnated and sol-gel catalysts applied the dry reform of methane,” *Pushpa Publ. House*, 2013.
- [29] E. C. Faria, R. C. Neto, F. B. Noronha, and R. C. Simões, “Reforma Seca do Metano

- em Catalisadores de Níquel Suportados em CeZrO₂/Al₂O₃,” *An. do 16 Congr. Bras. Catálise*, pp. 597–602, 2011.
- [30] H. Wendt, M. Gotz, and M. Linardi, “Tecnologia de Células a combustível,” *Quim. Nova*, vol. 23, no. 4, pp. 538–546, 2000.
- [31] F. A. C. M. dos Santos and F. M. S. M. dos Santos, “Células De Combustível,” *Millenium - Rev. do ISPV*, pp. 146–156 p., 2004.
- [32] R. H. Camparin, L. A. C. Meleiro, R. M. M. Jorge, M. P. Cantão, and P. R. Impinnisi, “Avaliação da eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico,” *Quim. Nova*, vol. 30, no. 7, pp. 1523–1528, 2007.
- [33] A. L. da Silva, L. F. P. Dick, and I. L. Müller, “Performance of a PEMFC system integrated with a biogas chemical looping reforming processor: A theoretical analysis and comparison with other fuel processors (steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming),” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6580–6600, Apr. 2012.
- [34] S. J. McPhail, A. Aarva, H. Devianto, R. Bove, and A. Moreno, “SOFC and MCFC: Commonalities and opportunities for integrated research,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 16, pp. 10337–10345, 2011.
- [35] R. da P. Fiuza, M. A. da Silva, L. A. M. Pontes, L. S. G. Teixeira, and J. S. Boaventura, “A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido,” *Quim. Nova*, vol. 35, no. 8, pp. 1635–1643, 2012.
- [36] Y. Shiratori, T. Ijichi, T. Oshima, and K. Sasaki, “Internal reforming SOFC running on biogas,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 15, pp. 7905–7912, 2010.
- [37] A. Fuerte, R. X. Valenzuela, M. J. Escudero, and L. Daza, “Study of a SOFC with a bimetallic Cu e Co e ceria anode directly fuelled with simulated biogas mixtures,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 8, pp. 4060–4066, 2013.
- [38] M. Komiyama, R. P. Merrill, and H. F. Harnsberger, “Concentration profiles in impregnation of porous catalysts: Nickel on alumina,” *J. Catal.*, vol. 63, no. 1, pp. 35–52, 1980.

- [39] A. K. Alves, “Obtenção e Controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel,” UFRGS, 2005.
- [40] A. C. Fornari, C. H. M. Kuwabara, T. C. Ferrari, R. M. Neto, M. Jorge, and G. G. Lenzi, “Síntese e caracterização de catalisadores sol-gel destinados à reforma a vapor de metanol,” pp. 1–8, 2011.
- [41] A. L. Alberton, M. M. V. M. Souza, and M. Schmal, “Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts,” *Catal. Today*, vol. 123, no. 1–4, pp. 257–264, May 2007.
- [42] K. A. Resende, S. C. Dantas, and C. E. Hori, “Caracterização de catalisadores de níquel para a reforma de etanol,” *J. Mol. Catal.*, vol. 2, 2001.
- [43] D. de F. Bozano, A. de O. Florentino, and V. Sargentelli, “Influência da teor de SiO₂ nas propriedades texturais do suporte catalítico do sistema V₂O₅/(TiO₂)_{1-x}-(SiO₂)_x,” *Congr. Bras. Eng. e Ciência dos Mater.*, vol. C, no. 09, pp. 1531–1536, 2000.
- [44] R. C. Ambrosio and E. A. Ticianelli, “Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio,” *Quim. Nova*, vol. 24, no. 2, pp. 243–246, 2001.
- [45] J. T. Richardson, R. Scates, and M. V. Twigg, “X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 246, pp. 137–150, 2003.
- [46] J. T. Richardson, R. M. Scates, and M. V. Twigg, “X-Ray Diffraction Study of the Hydrogen Reduction of NiO/ α -Al₂O₃ Steam Reforming Catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 267, no. 1–2, pp. 35–46, 2004.
- [47] T. van Haasterecht, M. Swart, K. P. de Jong, and J. H. Bitter, “Effect of initial nickel particle size on stability of nickel catalysts for aqueous phase reforming,” *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 2, pp. 289–296, 2016.
- [48] T. Borowiecki, G. Giecko, and M. Panczyk, “Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons II. Ni – Mo / Al₂O₃ catalysts in reforming, hydrogenolysis and cracking of n-butane,”

Appl. Catal. A-General, vol. 230, pp. 85–97, 2002.

- [49] A. Morikawa, T. Suzuki, T. Kanazawa, K. Kikuta, A. Suda, and H. Shinjo, “A new concept in high performance ceria-zirconia oxygen storage capacity material with Al₂O₃ as a diffusion barrier,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, no. 3–4, pp. 210–221, 2008.
- [50] L. S. Carvalho, N. A. dos Santos, A. R. Martins, C. L. Pieck, and M. do C. Rangel, “Propriedades de catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃.MgO para reforma de metano,” *An. do VII Congr. Norte Nord. Pesqui. e Inovação*, 2012.
- [51] N. M. Deraz, “Effect of NiO content on structural, surface and catalytic characteristics of nano-crystalline NiO/CeO₂ system,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 747–753, 2012.
- [52] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, and S. Assabumrungrat, “Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni / Al₂O₃ : Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation,” vol. 112, pp. 13–22, 2005.
- [53] S. Damyanova and J. M. C. Bueno, “Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts,” vol. 253, pp. 135–150, 2003.
- [54] W. C. Guaglianoni, A. P. Garcia, and T. M. Basegio, “Microstrutural characterization and photocatalytic activity of zinc oxide nanostructured synthesized by combustion in solution,” *Tecnol. Met. Mater. Miner.*, vol. 12, no. 2, pp. 153–158, 2015.
- [55] C. Mayrinck, E. Raphael, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, “Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide,” *Rev. Virtual Química*, vol. 6, no. 5, pp. 1185–1204, 2014.
- [56] J. F. Dos Santos, “Cadeia Do Zinco,” *Ministério Minas E Energ. - Mme*, pp. 1–33, 2010.
- [57] C. Anjaneyulu, L. O. O. Da Costa, M. C. Ribeiro, R. C. Rabelo-Neto, L. V. Mattos,

- A. Venugopal, and F. B. Noronha, "Effect of Zn addition on the performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for steam reforming of ethanol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 519, pp. 85–98, 2016.
- [58] G. Avgouropoulos, M. Manzoli, F. Boccuzzi, T. Tabakova, J. Papavasiliou, T. Ioannides, and V. Idakiev, "Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction," *J. Catal.*, vol. 256, no. 2, pp. 237–247, 2008.
- [59] W. Zhang, "Automotive fuels from biomass via gasification," in *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no. 8, pp. 866–876.
- [60] G. B. Denari and É. T. G. Cavalheiro, "Princípios e Aplicações de Análise Térmica," São Carlos, 2012.
- [61] M. Schmal, "Catálise Heterogênea," *Synergia*, 2011, pp. 167–202.
- [62] V. G. Teixeira, F. M. B. Coutinho, and A. S. Gomes, "The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins," *Quim. Nova*, vol. 24, no. 6, p. 808, 2001.
- [63] A. R. de A. Nogueira, "Preparo de amostras," *VIII Encontro Nac. sobre métodos laboratório Embrapa*, p. 20, 2003.
- [64] L. A. Forato, R. B. Filho, D. Osiro, T. D. C. Bicudo, and L. A. Colnago, *A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações.*, 1st ed. São Carlos: 1, 2010.
- [65] A. P. F. Albers, F. G. Melchiades, R. Machado, J. B. Baldo, and a. O. Boschi, "Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X," *Cerâmica*, vol. 48, no. 305, pp. 34–37, 2002.
- [66] H. D. da F. Filho and G. A. de C. Lopes, "Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difratomia de Raios-X," *Periódicos UNIFAP*, vol. 3, no. 2001, pp. 31–45, 2013.
- [67] M. Nele, E. L. Moreno, and H. M. C. Andrade, "Análise estatística e otimização de

- perfis de redução termoprogramada (TPR),” *Quim. Nova*, vol. 29, no. 4, pp. 641–645, 2006.
- [68] E. da C. Mattos, I. Viganó, R. de C. L. Dutra, M. F. Diniz, and K. Iha, “Aplicações de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos - parte II,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 5, pp. 722–728, 2002.
- [69] J. B. Lambert, “Introduction to Organic Spectroscopy,” *Introduction to Organic Spectroscopy*. Macmillan Publ., New York, 1987.
- [70] V. F. Knupp, I. C. Nicesio, F. D. M. Queiroz, R. M. Matos, and B. D. F. T. Passos, “Síntese e caracterização estrutural de complexos mono e bimetálicos de paládio e platina com ligantes contendo nitrogênio e enxofre,” *Quim. Nova*, vol. 20, no. 4, pp. 382–387, 1997.
- [71] R. M. de Almeida, H. V. Fajardo, D. Z. Mezalira, G. B. Nuernberg, L. K. Noda, L. F. D. Probst, and N. L. V Carreño, “Preparation and evaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 328–335, Nov. 2006.
- [72] O. A. Bereketidou and M. A. Goula, “Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts,” *Catal. Today*, vol. 195, no. 1, pp. 93–100, Nov. 2012.
- [73] M. S. de Lima, J. Mansur, D. D. E. Química, U. Federal, D. S. Carlos, R. W. Luís, and S. C. Sp, “Artigo,” vol. 30, no. 2, pp. 298–303, 2007.
- [74] E. Y. Tanabe and E. M. Assaf, “Óxidos do tipo perovskita para reação de redução do NO com CO,” *Quim. Nova*, vol. 32, no. 5, pp. 1129–1133, 2009.
- [75] S. Rakass, H. Oudghiri-hassani, P. Rowntree, and N. Abatzoglou, “Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts,” vol. 158, pp. 485–496, 2006.

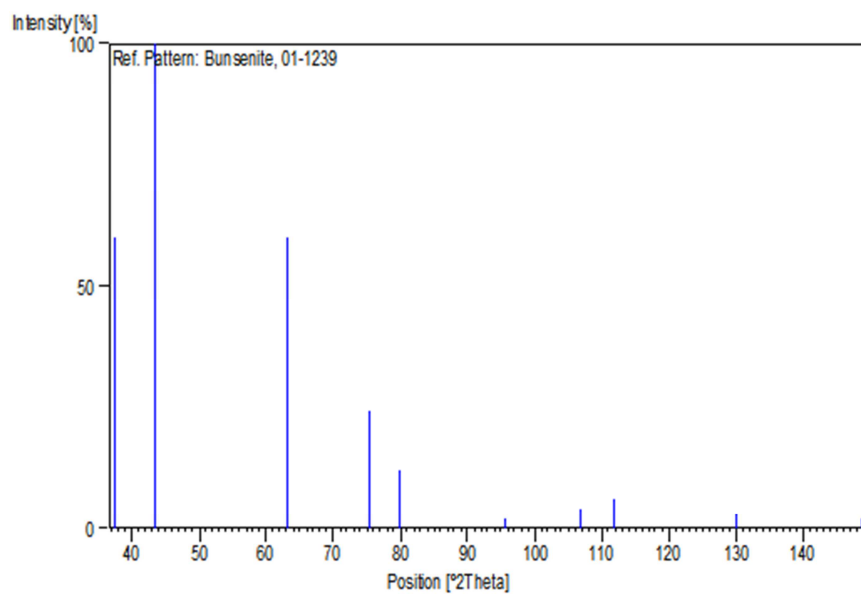
ANEXOS:

ANEXO A:

Difratogramas Padrão de NiO, Al₃Ni, Al₂O₃ e NiAl₂O₄

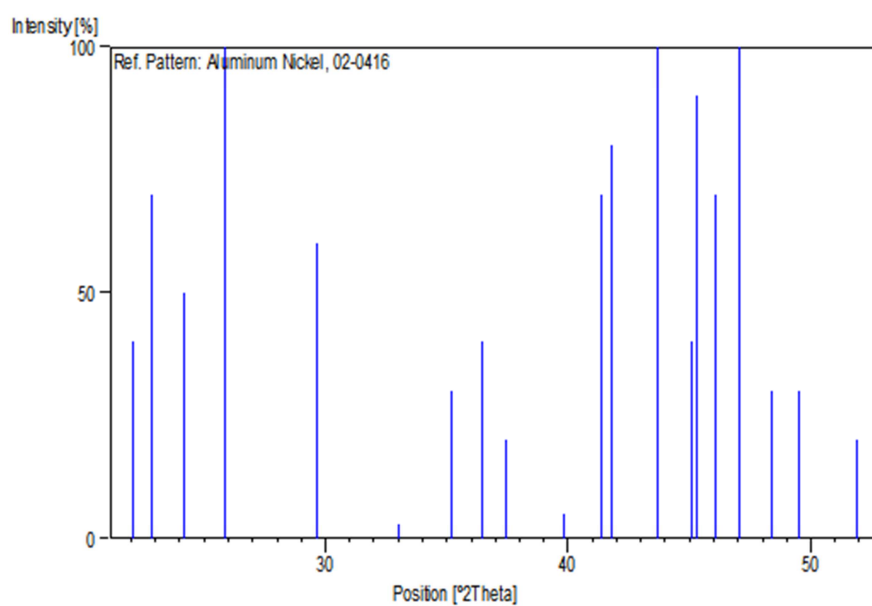
- 01-1239

Chemical formula: NiO



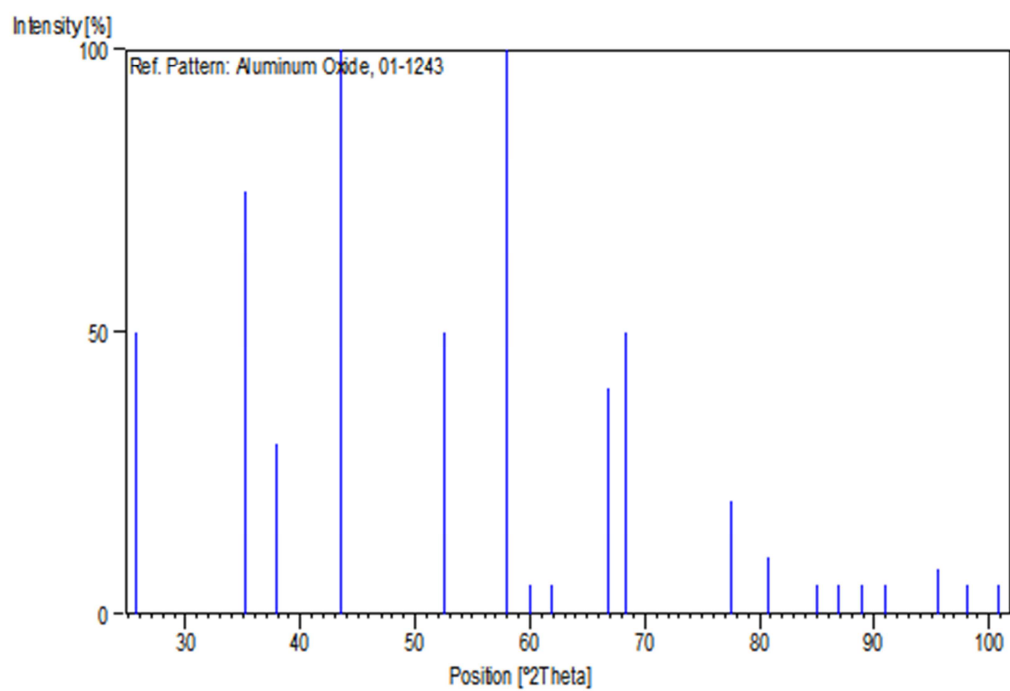
- 02-0416

Chemical formula: Al₃Ni



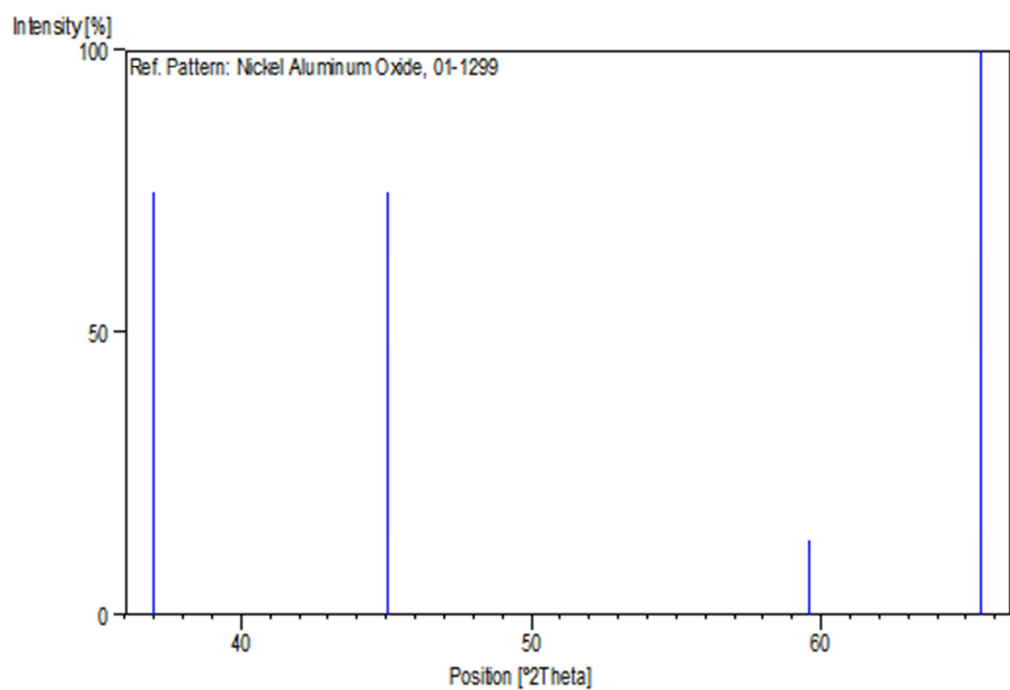
- 01-1243

Chemical formula: Al_2O_3



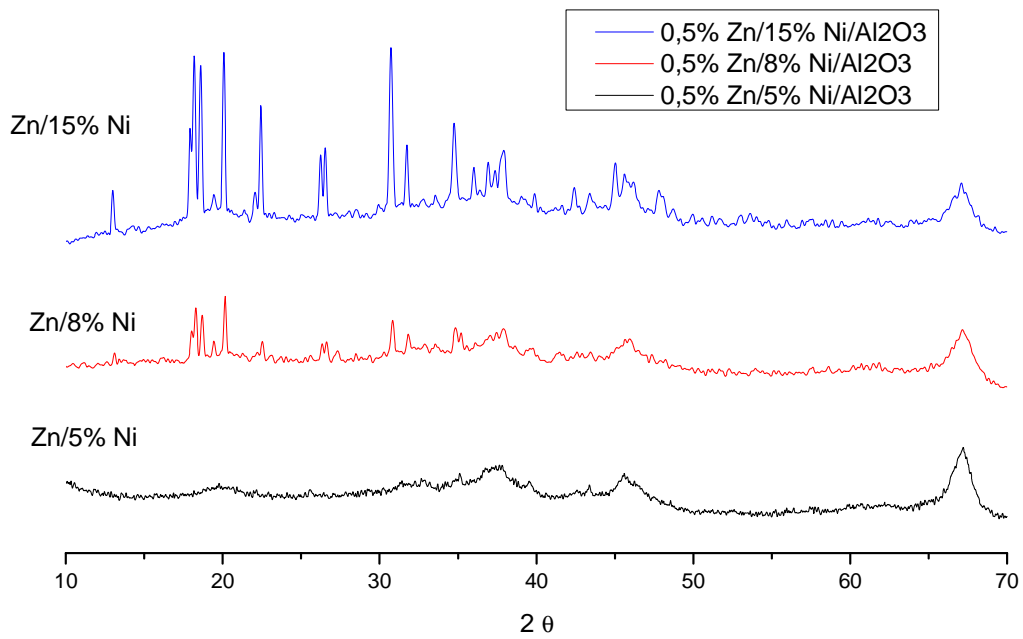
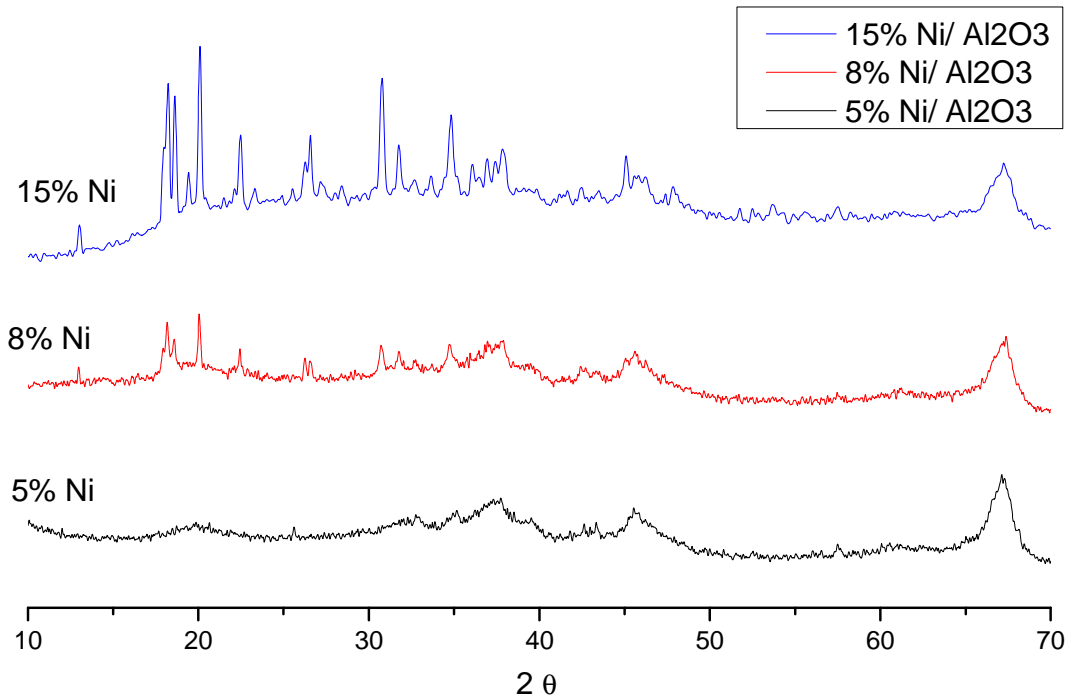
- 01-1299

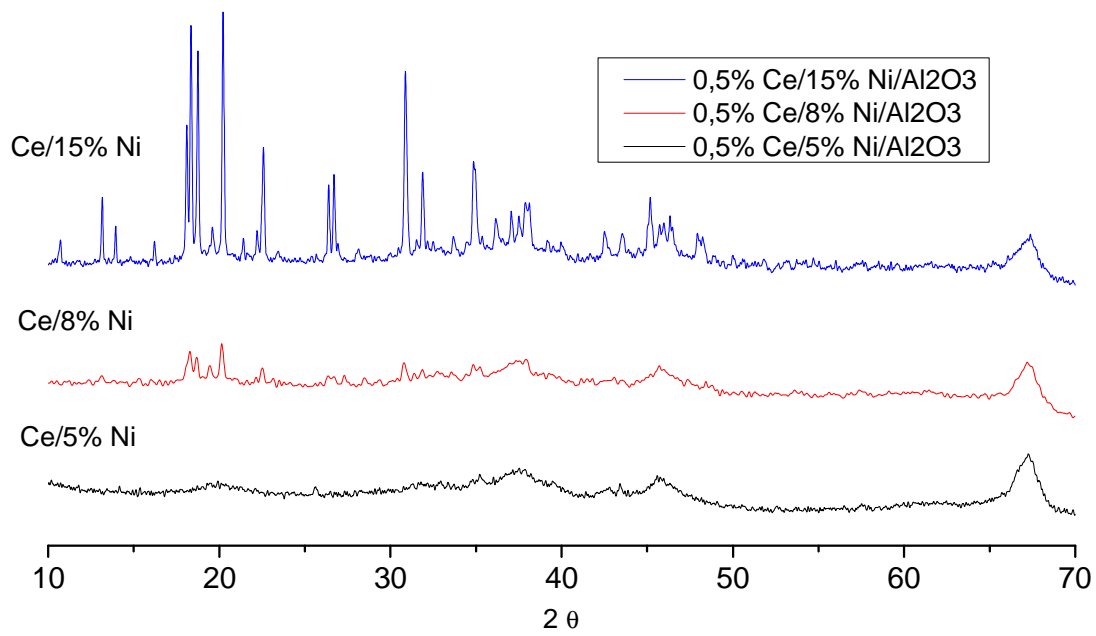
Chemical formula: NiAl_2O_4



ANEXO B:

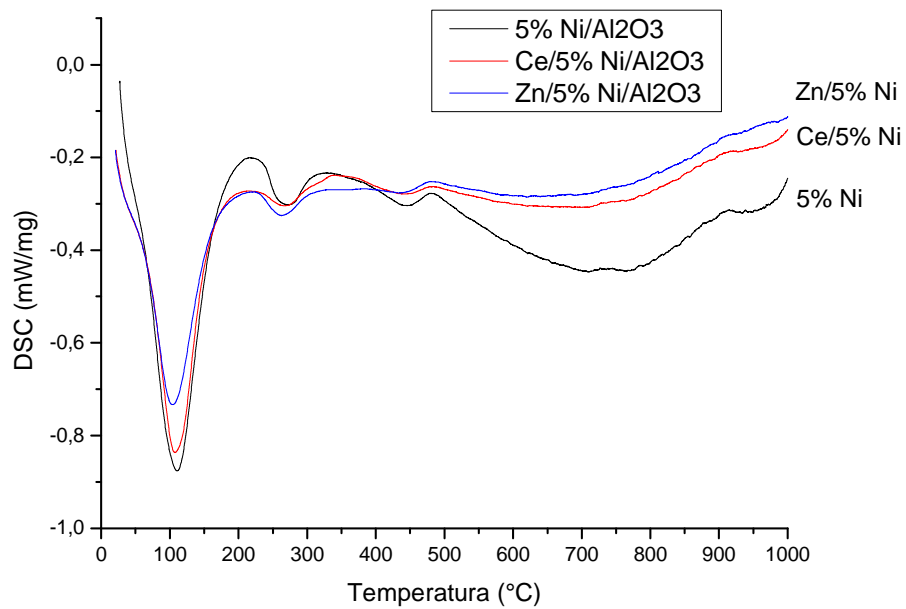
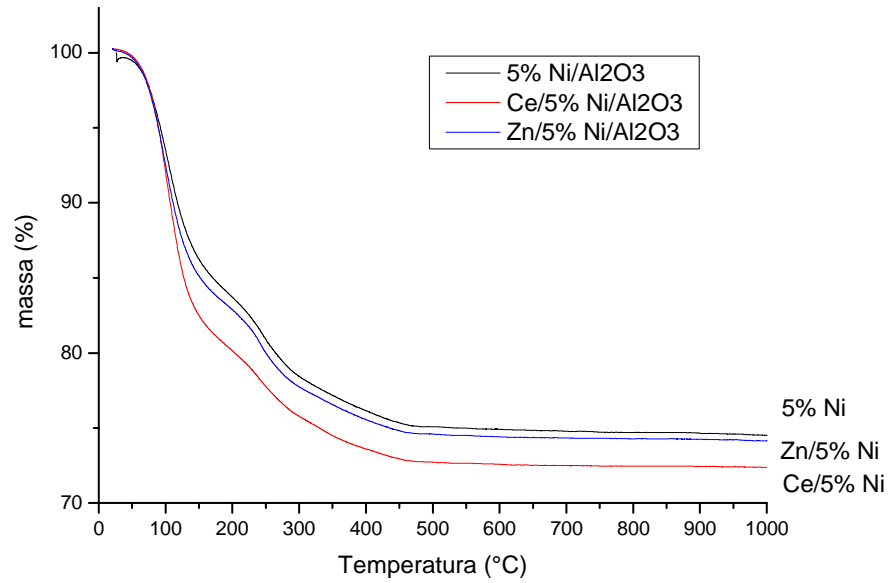
Difratogramas dos catalisadores Ni/Al₂O₃ sem dopante e dopados com Zinco e Cério

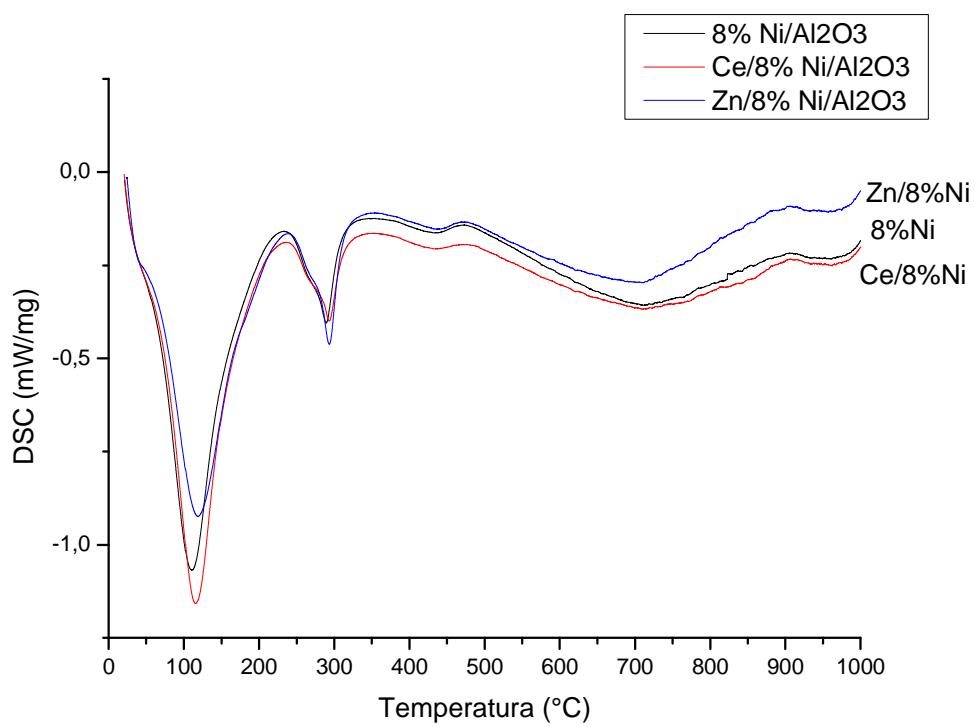
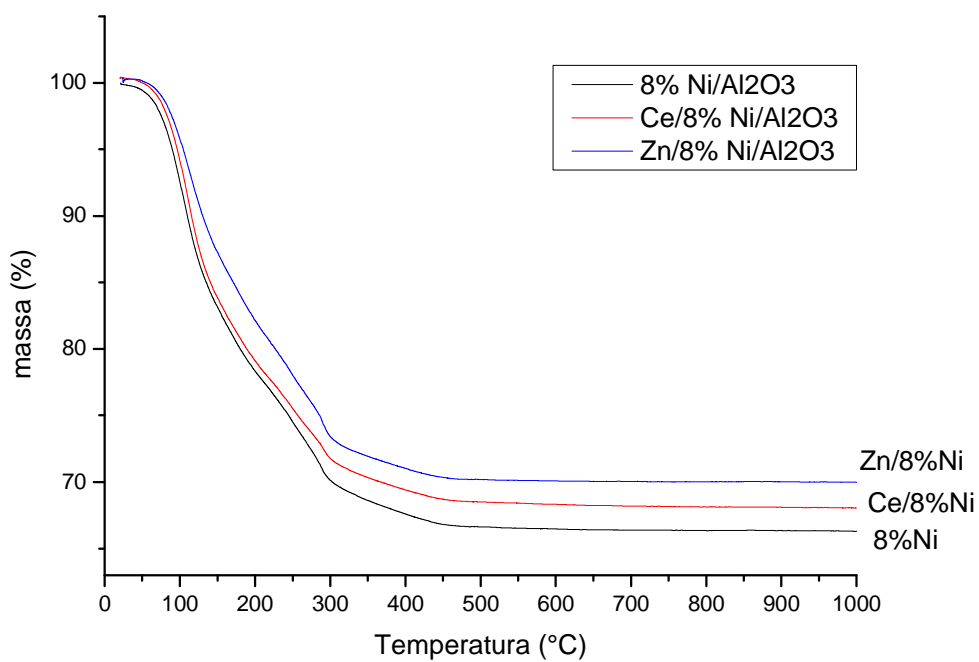


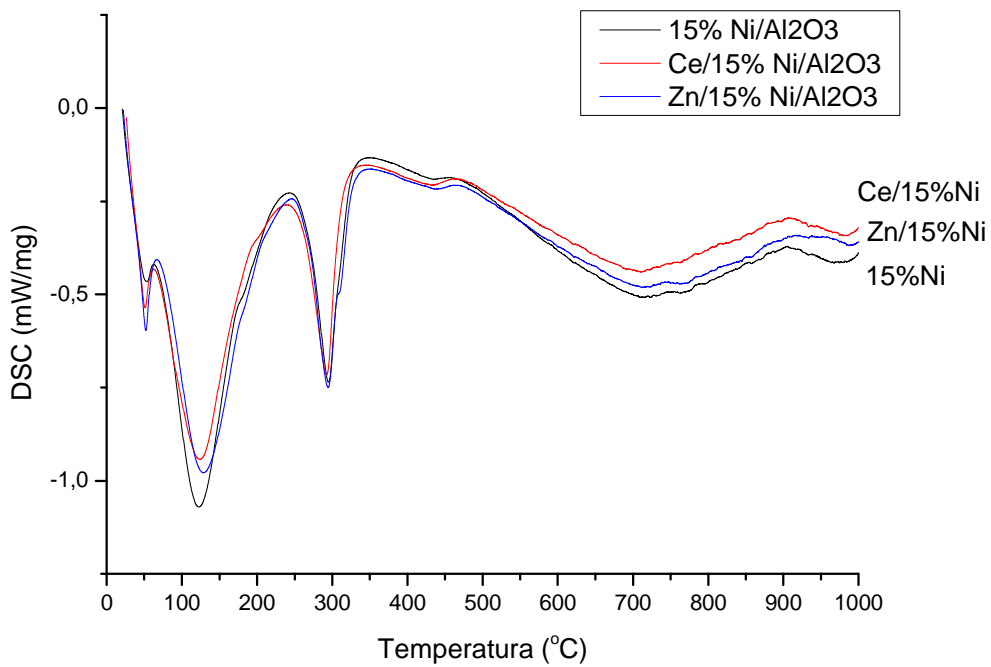
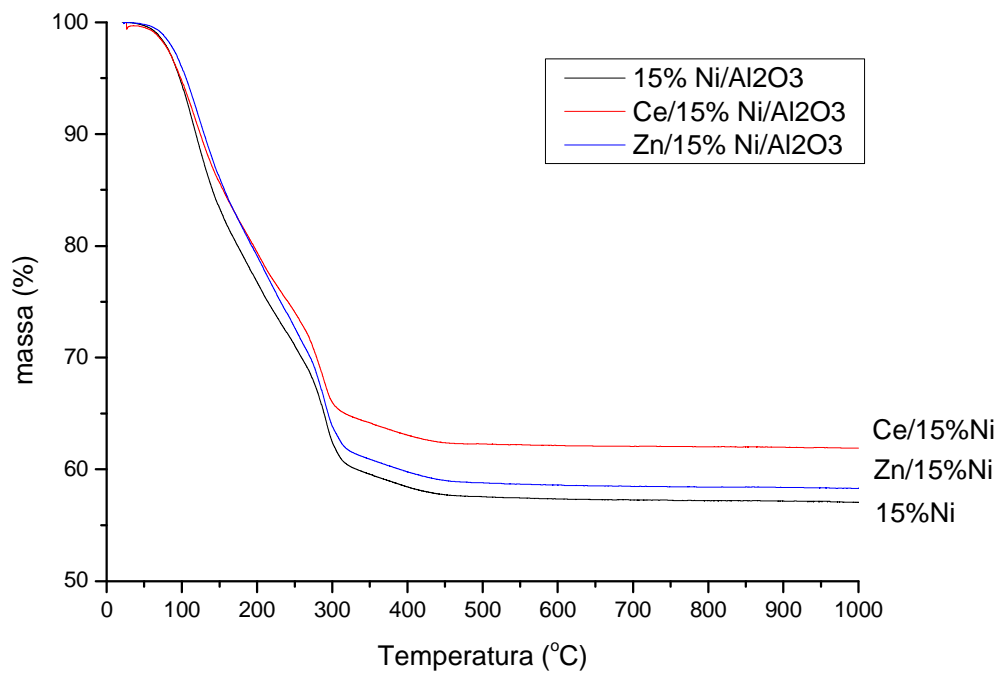


ANEXO C:

Resultados Termogravimétricos (TGA e DSC) dos catalisadores 5, 8 e 15%Ni/Al₂O₃ sem dopante e dopados com Zinco e Cério

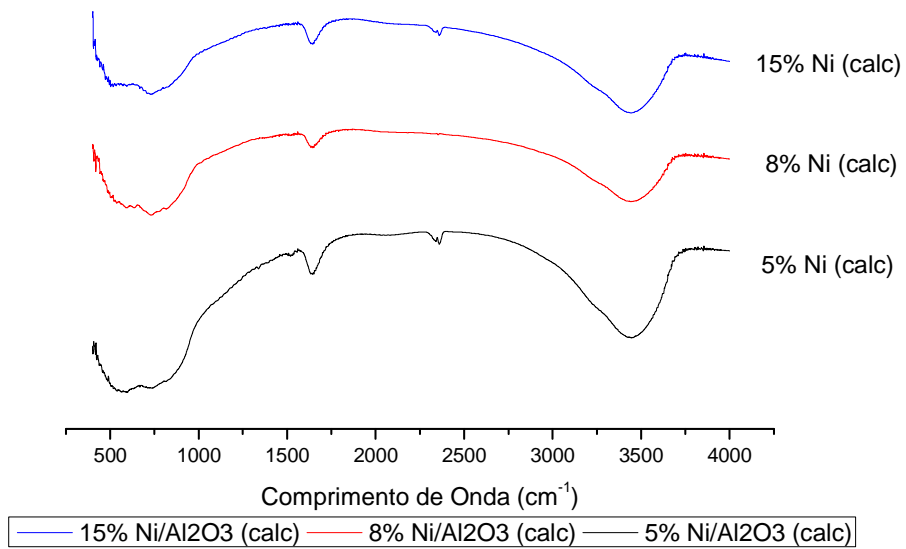
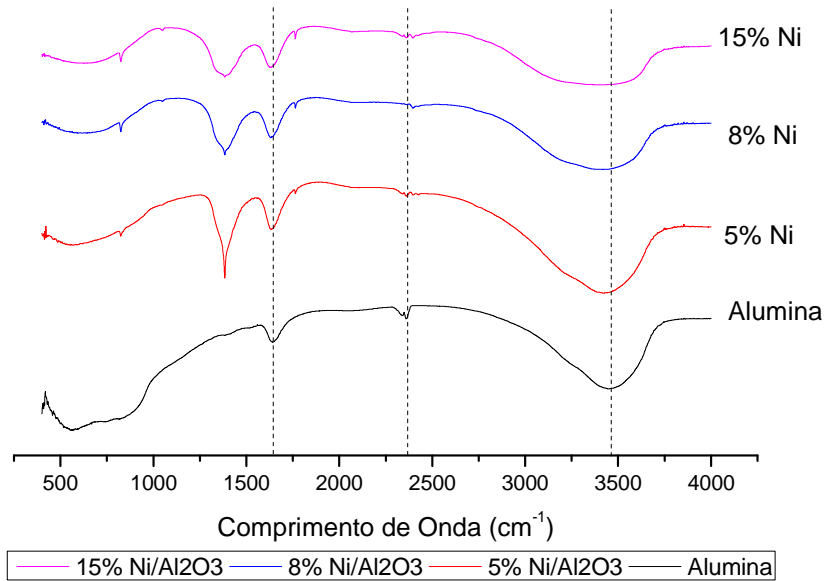


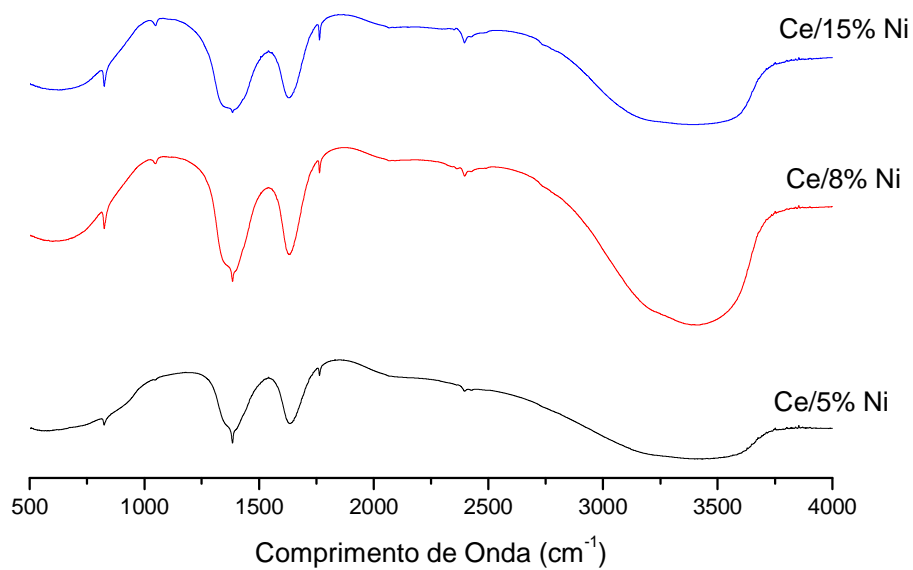




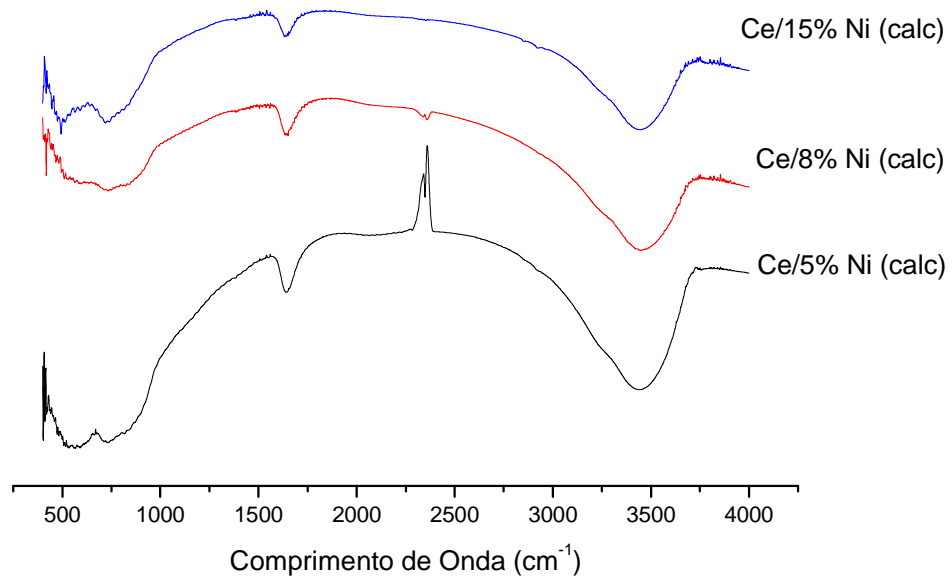
ANEXO D:

Resultados de Espectroscopia IR dos catalisadores 5, 8 e 15%Ni/Al₂O₃ sem dopante e dopados com Zinco e Cério (antes e após calcinação)

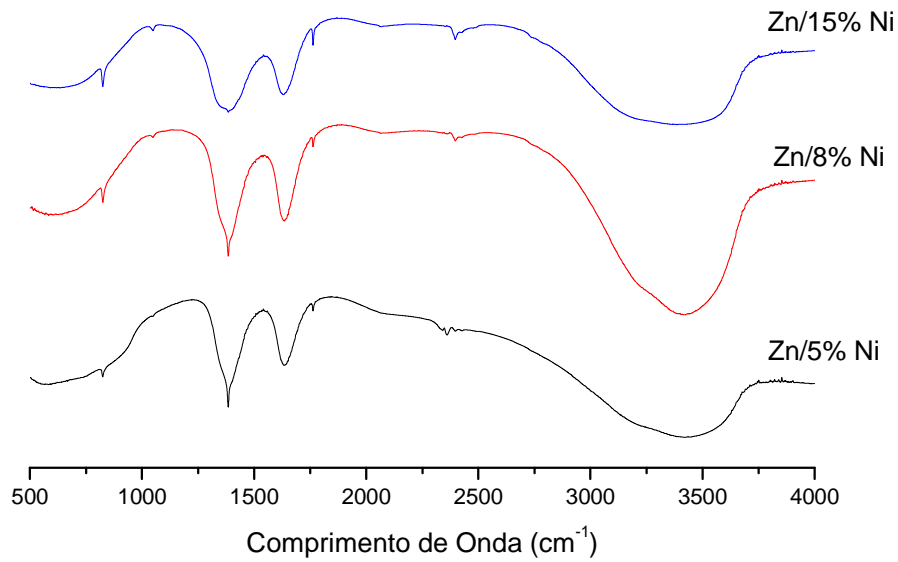




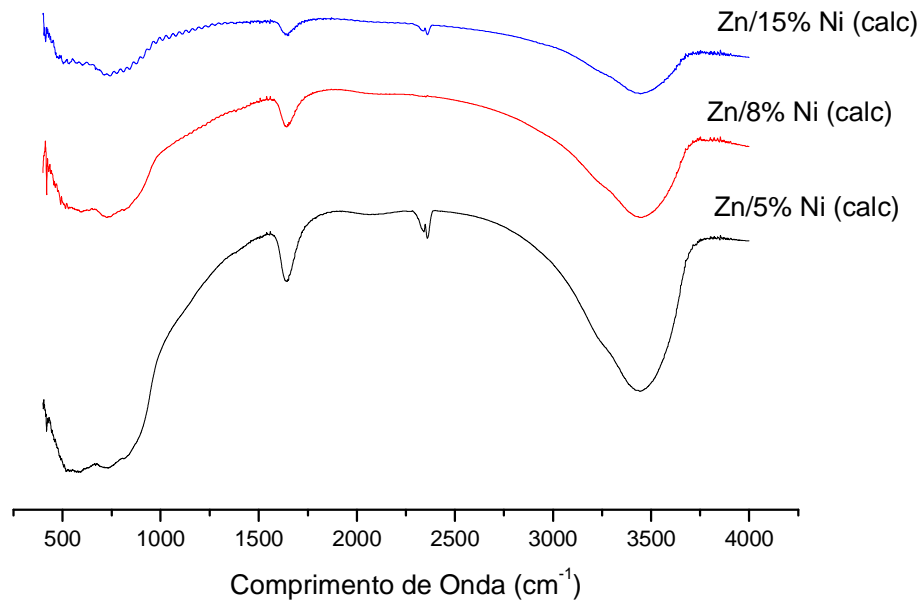
— 0,5% Ce/ 15% Ni/Al₂O₃ — 0,5% Ce/ 8% Ni/Al₂O₃ — 0,5% Ce/ 5% Ni/Al₂O₃



— 0,5% Ce/ 15% Ni/Al₂O₃ (calc) — 0,5% Ce/ 8% Ni/Al₂O₃ (calc) — 0,5% Ce/ 5% Ni/Al₂O₃ (calc)



— 0,5% Zn/ 15% Ni/Al₂O₃ — 0,5% Zn/ 8% Ni/Al₂O₃ — 0,5% Zn/ 5% Ni/Al₂O₃



— 0,5% Zn/ 15% Ni/Al₂O₃ (calc) — 0,5% Zn/ 8% Ni/Al₂O₃ (calc) — 0,5% Zn/ 5% Ni/Al₂O₃ (calc)

ANEXO E:

Tabela Percentual de Redução dos óxidos por região das curvas de TPR, obtidos por meio do método das Gaussianas dos catalisadores 5, 8 e 15%Ni/Al₂O₃ sem dopante e dopados com Zinco e Cério

		Picos de Redução (°C)											% Redução
		368	387,6	436,6	466	515	583,6	662	681,6	711	799,2	809	
sem dop.	5% Ni/Al₂O₃	-	-	-	-	-	-	25,10%	-	-	74,90%	-	98,15%
	8% Ni/Al₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	13,30%	-	86,70%	-	97,34%
	15% Ni/Al₂O₃	-	3,70%	-	4,70%	4,70%	-	-	10,60%	-	76,70%	-	86,30%
0,5% Zn	5% Ni/Al₂O₃	-	-	-	-	-	-	25,60%	-	-	74,40%	-	93,71%
	8% Ni/Al₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	12,40%	-	-	87,60%	82,49%
	15% Ni/Al₂O₃	3,00%	-	-	7,70%	-	-	-	-	15,20%	-	74,20%	86,31%
0,5% Ce	5% Ni/Al₂O₃	-	-	-	-	-	-	14,70%	-	-	-	85,30%	99,96%
	8% Ni/Al₂O₃	-	-	0,10%	-	-	-	13,00%	-	-	-	86,90%	98,47%
	15% Ni/Al₂O₃	-	1,40%	-	10,60%	-	2,80%	-	-	9,80%	-	75,30%	88,46%