



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

# **Reforma a Vapor do Etanol com Catalisadores Estruturados Metálicos**

**LUIS GUILHERME Z. SINDERSKI**

Maringá - PR - Brasil

Fevereiro de 2018

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

# **Reforma a Vapor do Etanol com Catalisadores Estruturados Metálicos**

Luis Guilherme Zacharias Sindferski

Engenheiro Químico, UEM, 2014

Orientador: Marcos de Souza

Coorientador: Sérgio Henrique B. de Faria

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

Maringá - PR - Brasil

Fevereiro de 2018

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

S616r Sinderski, Luis Guilherme Z.  
Reforma a vapor do etanol com catalisadores estruturados metálicos / Luis Guilherme Z. Sinderski.  
-- Maringá, PR, 2018.  
89 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza.  
Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Henrique B. de Faria.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Catalisadores estruturados. 2. Etanol - Reforma. 3. Hidrogênio. I. Souza, Marcos, orient. II. Faria, Sérgio Henrique B. de, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 23.ed. 660.2995

Márcia Regina Paiva de Brito – CRB-9/1267

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 Luis Guilherme Zacharias Sindorski perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 20 de fevereiro de 2018.

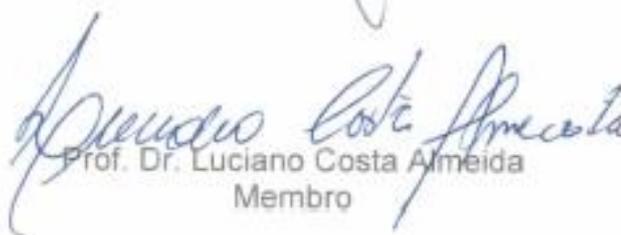
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcos de Souza  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria  
Coorientador



Prof. Dr. Luciano Costa Almeida  
Membro



Prof.ª Dr.ª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante  
Membro

"Este não é o fim, não é nem o começo do fim, mas é talvez o fim do começo."

Winston Churchill

Dedico à Isabela T. Galli,  
Denilson Violin e  
Marinalva Zacharias Violin

## Agradecimentos

À Marinalva e ao Violin, minha mãe e meu padrasto, pelo apoio, incentivo e confiança que sempre me deram. Pelos conselhos e por estarem presentes nos momentos difíceis.

À Isabela T. Galli pelo carinho e incentivo, por todo o apoio e também pela confiança. Agradeço também aos seus pais Inês e Silvio pelo incentivo.

Ao meu irmão Lucas que torce por mim.

Ao professor Marcos que me apresentou essa oportunidade e me aceitou como seu orientado.

À Isabela Dancini Pontes que me ajudou no começo da pesquisa. Essa ajuda foi fundamental para a conclusão desse trabalho.

À minha tia Arlete e ao meu tio Antônio que sempre me apoiaram e me incentivaram. Também aos seus filhos, Marta e Lincoln que foram inspiração para o mestrado.

Ao meu amigo Brunelli que foi também uma inspiração para entrar no mestrado.

Ao Valmir por sempre ajudar quando precisei e pela disposição em explicar o funcionamento de equipamentos.

Ao Wardleison, pela amizade, conselhos e ajudas.

Aos colegas do laboratório, especialmente Patrícia, Daiane, Joelma, Arielle, Cássio, Jesus e Fernanda.

Aos meus amigos João, Ângela, Cairo, Shoiti, Matheus, Rubens, Rafael e Bruno que sempre estão ao meu lado.

À todos os funcionários e professores do DEQ.

À COMCAP pelas análises realizadas.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

# Reforma a Vapor do Etanol com Catalisadores Estruturados Metálicos

Autor: Luis Guilherme Zacharias Sindorski

Orientador: Marcos de Souza

Coorientador: Sérgio Henrique B. de Faria

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Sala 109; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil.

## RESUMO

O uso de hidrogênio tem se mostrado promissor na geração de energia a partir de células combustíveis. No entanto, uma das principais formas de obtenção de hidrogênio é por meio da reforma do metano proveniente de gás natural derivado de combustível fóssil. Portanto se faz necessário uma tecnologia considerada limpa e que apresente um sistema neutro de CO<sub>2</sub>. A reforma a vapor do etanol é um processo favorável a esse cenário, uma vez que o etanol pode ser obtido a partir da fermentação de biomassa e ainda apresenta as vantagens da baixa toxicidade e volatilidade, seguro de se manipular e fácil de estocar. Com esse intuito, o presente trabalho trata da produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol com vapor d'água, obtendo energia de caráter limpo e renovável. Para realizar a reforma, foram sintetizados três catalisadores diferentes por impregnação úmida, sendo estes CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NiCu/CeO<sub>2</sub>, os quais foram moídos para reduzir o diâmetro das partículas. Monólitos metálicos de 400 e 600 cpsi foram previamente tratados termicamente para formar óxidos metálicos e aumentar a rugosidade superficial e na sequência foi realizado a deposição da fase ativa nos monólitos pelo método dip-coating. A suspensão contendo Cu/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve a adição dos agentes ligantes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e álcool polivinílico enquanto que as suspensões dos catalisadores NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NiCu/CeO<sub>2</sub> ficaram isentas de agentes ligantes, resultando em *slurries* com diferentes viscosidades. Foram realizadas as análises de MEV e EDS nos monólitos antes e depois de serem recobertos pelos diferentes catalisadores,

nas quais se confirma o aumento da rugosidade causado pelo tratamento térmico na superfície do monólito com a formação de camada de óxidos e diferenças na dispersão e homogeneidade da fase ativa aderida, também foi realizado teste de aderência da camada catalítica com os diferentes catalisadores, análise textural e espectroscopia de infravermelho (FT IR). Os testes catalíticos ocorreram a 500 °C e alimentação de água e etanol na proporção 10:1, contendo nitrogênio como gás de arraste. Os produtos obtidos utilizando o monólito com NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram H<sub>2</sub>, eteno, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e acetaldeído, mas apresentou instabilidade devido à formação de coque. Quando utilizado o catalisador Cu/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificou-se que o principal produto obtido foi o eteno acompanhado pelo hidrogênio, apresentando-se com catalisador pouco eficiente na produção de hidrogênio, mas apresentou maior estabilidade. Já o catalisador NiCu/CeO<sub>2</sub> teve acetona como um de seus produtos devido a presença de sítios ácidos e básicos e obteve o melhor resultado quanto à seletividade de hidrogênio.

**Palavras-chave:** Catalisadores Estruturados; Etanol - Reforma; Hidrogênio.

# Ethanol Steam Reforming with Structured Metal Catalysts

Author: Luis Guilherme Zacharias Sindorski

Supervisor: Marcos de Souza

Supervisor: Sérgio Henrique B. de Faria

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo av., 5790, D-90-109; ZIP 87020-900 - Maringá-PR-Brazil.

## ABSTRACT

The use of hydrogen has shown promising in generation of energy from fuel cells. However, one of the main ways to obtain hydrogen is through methane steam reforming from natural gas, which is fossil-fuel derived. So, a technology considered clean and that shows a neutral system of CO<sub>2</sub> is required. The steam reforming of ethanol is a favorable process to this scenario, since ethanol has no fossil origin and has the advantages of low toxicity and volatility, is relatively safe to handle and easy to stock. In this way, the objective of this work is to produce hydrogen from the steam reforming of ethanol, thus obtaining clean and renewable energy. To perform the steam reforming of ethanol, three different catalysts were synthesized by the wet impregnation method, these being CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NiCu/CeO<sub>2</sub>, which were milled to reduce the particle size and reach a diameter range close to the colloids. FeCrAl metallic monoliths with 400 and 600 cpsi were previously treated thermally to increase surface roughness, which in sequence was made the deposition of the active phase in the monoliths by dip-coating method. The slurry with CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst had the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and polyvinyl alcohol as binding agents while the slurry with NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NiCu/CeO<sub>2</sub> catalysts were free of binding agents, resulting in slurries with different viscosities, being noticed its effect on the amount of dip-coatings required. The SEM and EDX analysis were carried out on the monoliths before and after being coated by the different catalysts, confirming the increase of the roughness caused by the thermal treatment on the surface of the monolith with the formation of oxide layer and differences in the dispersion and

homogeneity of the active phase, also was made adhesion tests, textural analysis and infrared spectroscopy (FT IR) The catalytic tests occurred at 500 °C and the feed of mixture of ethanol and water molar ratio 1/10 and nitrogen as carrier gas. The products obtained using the coated monolith with NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst were H<sub>2</sub>, ethene, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and acetaldehyde. It also showed some instability. When the Cu/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was used, it was verified that the main product was ethene and hydrogen, presenting as an inefficient catalyst for the hydrogen production, but it had presented high stability. The NiCu/CeO<sub>2</sub> catalyst had acetone as one of its products due to the presence of acidic and basic sites and obtained the best result regarding the selectivity of hydrogen.

**Keywords:** Structured Catalysts; Ethanol - Reforming; Hydrogen.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Fontes de Hidrogênio.....	19
2.2. Produção de Etanol.....	21
2.3. Catalisadores.....	23
2.3.1. Catalisadores para a reforma a vapor do etanol .....	24
2.3.2. Características dos catalisadores.....	25
2.3.2.1. Acidez .....	25
2.3.2.2. Bandas de absorção do infravermelho .....	26
2.3.2.3. Características Texturais .....	28
2.3.4.1. Monólitos metálicos .....	33
2.3.4.2. Washcoating ou Dip-coating .....	34
2.5. Reforma a vapor do etanol.....	37
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1. Materiais.....	43
3.2. Métodos.....	44
3.2.1. Preparação dos Catalisadores .....	44
3.2.1.1. Catalisadores em pó.....	44
3.2.1.2. Monólitos metálicos .....	45
3.2.1.3. Slurries.....	46
3.2.1.4. Dip-Coating .....	46
3.3. Caracterizações .....	48
3.3.1. Viscosidade .....	48
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) .....	48
3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.3.3. Análise Textural .....	49
3.3.4. Teste de Aderência .....	50
3.4. Testes Catalíticos .....	50
3.4.1. Descrição do Módulo Reacional .....	50
3.4.2. Reforma do Etanol .....	53

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	54
4.1. Viscosidade .....	54
4.2. <i>Dip-coating</i> .....	56
4.3. Teste de Aderência .....	59
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) .....	60
4.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - (FT IR).....	66
4.5.1. Catalisador CSC - NiCu/CeO <sub>2</sub> .....	66
4.5.2. Catalisador CSN - NiCu/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	67
4.5.3. Catalisador CSA - CuNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
4.6. Análise Textural .....	69
4.7. Testes Catalíticos .....	71
4.7.1. Catalisador NiCu/Ce <sub>2</sub> O - CSC.....	71
4.7.2. Catalisador NiCu/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - CSN.....	73
4.7.3. Catalisador CuNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CSA .....	76
5. CONCLUSÃO .....	79
REFERÊNCIAS .....	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das principais formas de obtenção de hidrogênio a partir de fontes não renováveis. FONTE: Gandía <i>et al.</i> (2013).....	19
Figura 2: esquema das principais formas de obtenção de hidrogênio a partir de fontes renováveis. FONTE: Gandía <i>et al.</i> (2013).....	20
Figura 3: Evolução da demanda brasileira de etanol e gasolina entre 2003 e 2015. FONTE: MIELNIK <i>et al.</i> , 2017.....	21
Figura 4: Construção manual de monólito metálico a partir da rolagem de um eixo, alternando duas placas, lisa e crimpada (corrugada). FONTE: Avila <i>et al.</i> (2005).....	32
Figura 5: Superfície metálica de Fecralloy antes (A) e depois (B) do tratamento térmico a 1173 K. FONTE: Sanz <i>et al.</i> (2016).....	34
Figura 6: Efeito de ancoragem das partículas de catalisador por entre as irregularidades da superfície de um monólito. FONTE: Almeida <i>et al.</i> (2010) .....	35
Figura 7: Quantidade de catalisador aderido à superfície do monólito em função da concentração de partículas na <i>slurry</i> . (■) Uma imersão; (●) duas imersões; (▲) três imersões. FONTE: Zamaro <i>et al.</i> (2005). .....	36
Figura 8: Porcentagem de carga aderida versus concentração da <i>slurry</i> . FONTE: Agrafiotis <i>et al.</i> (2000). .....	37
Figura 9: Esquemática das reações químicas envolvidas na reforma do etanol com vapor d'água. FONTE: Contreras <i>et al.</i> (2014).....	39
Figura 10: Programação de temperaturas da mufla para calcinação dos catalisadores. ....	44
Figura 11: Esquema representativo do módulo utilizado para dip-coating. ....	47
Figura 12: Exemplificação das etapas da manufatura do catalisador no suporte metálico de 5 cm de comprimento. a) Forma comercial, com casca metálica (600 cpsi); b) somente núcleo podendo notar a marca de solda no ponto médio (400 cpsi); c) monólito com catalisador NiCu/CeO <sub>2</sub> aderido (600 cpsi).....	48
Figura 13: Esquema do Módulo Reacional. ....	52
Figura 14: Resultado dos testes de viscosidade das <i>Slurries</i> . A) Gráfico de SA; B) gráfico de SN e C) gráfico de SC. ....	54
Figura 15: Quantidade de massa de catalisador aderida em cada mergulho para o catalisador CSA. ....	57
Figura 16: Percentual do incremento de massa em relação à massa total do catalisador final por cada mergulho para o CSA.....	57
Figura 17: <i>Dip-coating</i> dos monólitos para a produção de CSN e CSC. a) gráfico da quantidade de massa de catalisador aderida em cada mergulho do monólito na <i>slurry</i> SN; b) incremento de massa (%) em relação à massa total do catalisador por cada mergulho do monólito na dispersão SN; c) gráfico da quantidade de massa de catalisador aderida em cada mergulho na SC; d) incremento de massa (%) em relação à massa total do catalisador por cada mergulho da dispersão SC.....	58
Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura de amostra do monólito metálico. À esquerda: amostra nova; à direita: amostra após tratamento térmico a 900 °C durante 24 h. ....	60

Figura 19: EDS das amostras do monólito sem recobrimento catalítico. a) Amostra sem tratamento; b) amostra com tratamento térmico para oxidação. ....	61
Figura 20: MEV do catalisador CSA. À esquerda encontra-se o catalisador em pó e a direita o catalisador aderido no monólito, ambas em mesma ampliação de 1000 x. ....	62
Figura 21: Análise EDS do CSA e seu respectivo pó. a) Catalisador em pó; b) catalisador aderido ao monólito. ....	63
Figura 22: MEV do catalisador CSN. À esquerda encontra-se o catalisador em pó e a direita o catalisador aderido no monólito. ....	63
Figura 23: Análise EDS do CSN e seu respectivo pó. a) Catalisador em pó; b) catalisador aderido ao monólito. ....	64
Figura 24: MEV do catalisador CSC. À esquerda encontra-se o catalisador em pó e a direita o catalisador aderido no monólito. ....	65
Figura 25: Análise EDS do CSC e seu respectivo pó. a) Catalisador em pó; b) catalisador aderido ao monólito. ....	66
Figura 26: Análise FT IR - ATR dos catalisadores de NiCu/CeO <sub>2</sub> . ....	67
Figura 27: Análise FTIR - ATR dos catalisadores de NiCu/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	68
Figura 28: Análise FT IR - ATR dos catalisadores de CuNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	69
Figura 29: Distribuição de produtos em função do tempo para a reação com CSC. ....	71
Figura 30: Seletividade média dos produtos e conversão média obtida na reação de reforma do etanol com CSC. ....	71
Figura 31: Distribuição de produtos em função do tempo para a reação com CSN. ....	74
Figura 32: Seletividade média dos produtos e conversão média obtida na reação de reforma do etanol com CSN. ....	74
Figura 33: Teste reacional utilizando somente o monólito metálico calcinado. Reação de 3 h de duração sob mesmas condições das demais reações de reforma com catalisadores estruturados. ....	75
Figura 34: Distribuição de produtos em função do tempo para a reação com CSA. ....	77
Figura 35: Seletividade média dos produtos e conversão média obtida na reação de reforma do etanol com CSA. ....	77

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Prós e contras do milho e da cana de açúcar na produção de biocombustíveis. .	22
Tabela 2: Características das três dispersões catalíticas.....	55
Tabela 3: Teste de aderência dos catalisadores estruturados. Quantidade percentual remanescente de catalisador no monólito metálico.....	59
Tabela 4: Análise textural das amostras dos diferentes catalisadores por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	69

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A energia é um dos principais elementos do cotidiano da vida moderna e grande parte dessa energia é proveniente de combustíveis fósseis, uma fonte de energia não renovável. Essa dependência de fontes de energia originadas de fósseis é causadora de diversos problemas ambientais, principalmente pelos poluentes gasosos que são lançados em grande quantidade na atmosfera e o consequente efeito estufa (Dan *et al.*, 2015). Então a ciência volta seus estudos para alternativas que são menos agressivas ao meio ambiente, fontes como a solar, eólica e da biomassa são promissoras, no entanto geralmente atendem somente a necessidade local, são intermitentes e em alguns casos não apresenta estabilidade (Gandía *et al.*, 2013). Por tal motivo a energia gerada a partir de hidrogênio é uma grande candidata e é a ideal para levar adiante o desenvolvimento energético. Hidrogênio pode ser utilizado na geração de energia a partir de células combustíveis com elevada eficiência, e produzindo somente água como subproduto, portanto é fundamental o desenvolvimento de tecnologias que produzam hidrogênio ambientalmente corretas (Hou *et al.*, 2015).

Atualmente, grande quantidade do hidrogênio produzido a partir da reforma do metano, uma tecnologia já consolidada cujas pesquisas deste tópico estão direcionadas para melhorar sua eficiência, no entanto seu caráter não é renovável, uma vez que a maior parte desse metano utilizado possui origem fóssil (Palma *et al.*, 2017). A comunidade científica tem dado destaque então para as tecnologias que não necessitem de combustíveis fósseis tal como a reforma a vapor do etanol. O etanol é produzido a partir da fermentação dos açúcares oriundos de diversos tipos de plantas, como a cana de açúcar, beterraba ou cereais. No Brasil, a cana de açúcar se desenvolve com facilidade tornando assim atraente a produção de etanol sendo uma alternativa viável para o uso da reforma a vapor do etanol e resultando num sistema de produção neutro em gás carbônico (Dancini-Pontes *et al.*, 2015; Alves Da Silva *et al.*, 2016).

A produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol já vem ganhando destaque desde o começo da década de 90 e mais conhecimento sobre o assunto está sendo adquirido de lá para cá, diversos parâmetros são variados assim como diversos catalisadores são desenvolvidos com o intuito de atingir a máxima

eficiência e longa durabilidade (Sharma *et al.*, 2017). Comumente, a reação é realizada em reatores de leito fixo, que possuem certas limitações, pois não é possível contornar a queda de pressão sem atingir diretamente a difusão dos reagentes pelo catalisador, enquanto uma necessita de partículas grandes a outra requer partículas pequenas (Sanz *et al.*, 2013). Há também o problema na má distribuição do fluxo quando o empacotamento não é executado perfeitamente. Para contornar todos esses problemas o uso dos catalisadores estruturados foi proposto, onde o catalisador forma um pequeno filme que cobre as paredes de canais ou poros de uma estrutura qualquer, reduzindo a queda de pressão e apresentando todas as outras qualidades do catalisador comum (Cybulski e Moulijn 2006). Espera-se, num futuro não muito distante, chegar ao ponto de desenvolver pequenas unidades reacionais na qual o etanol, fonte de energia renovável e segura, possa ser alimentado juntamente com água para gerar energia a partir da célula combustível em pequenos dispositivos eletrônicos, eliminando assim a necessidade de baterias e também chegar ao ponto de substituir completamente tecnologias que ainda utilizam fontes fósseis de energia para a geração e distribuição de hidrogênio em grande escala.

Por esse motivo, o presente trabalho objetiva desenvolver catalisadores estruturados metálicos para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Sendo assim, para atingir esse objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

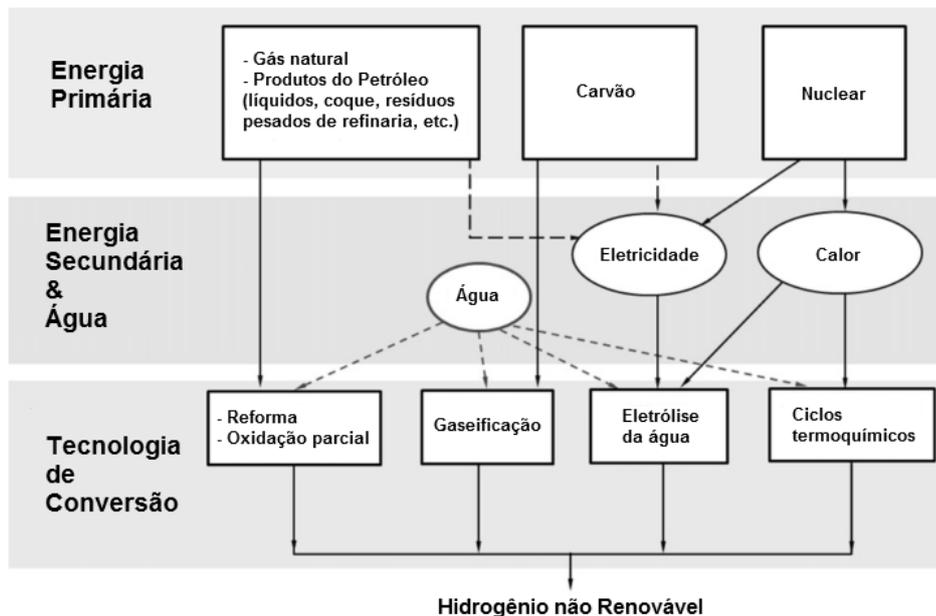
- Incorporar a fase ativa numa estrutura de liga metálica de ferro, cromo e alumínio (FeCrAlloy) por método *dip-coating*;
- Realizar a caracterizações dos catalisadores preparados.
- Verificar a influência da carga/fase ativa na produtividade de hidrogênio;
- Avaliar a estabilidade do sistema catalítico;

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fontes de Hidrogênio

Um dos atrativos para o uso do hidrogênio como transportador de energia, é que este pode virtualmente ser obtido a partir de qualquer fonte de energia, seja fóssil, nuclear ou renovável.

As principais formas de obtenção de hidrogênio a partir de fontes não renováveis estão esquematizadas na Figura 1:

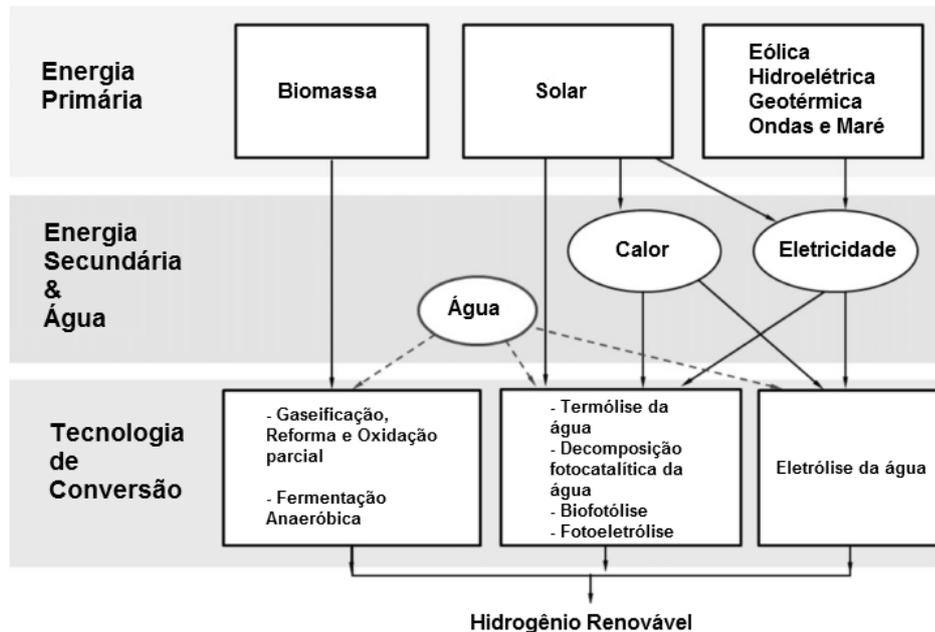


**Figura 1:** Esquema das principais formas de obtenção de hidrogênio a partir de fontes não renováveis. FONTE: Gandía *et al.* (2013).

Está incluída a energia nuclear na Figura 1 pelo fato das reservas de combustível nuclear serem limitadas.

Essas rotas apresentadas significam 96 % do total de hidrogênio produzido na atualidade, donde 48 % são obtidos a partir do metano, principalmente pela reforma a vapor, 30 % de frações do petróleo em refinarias a partir de reformas e oxidações parciais e 18 % da gaseificação de carvão. A parcela da eletrólise da água representa 4 %, pois, nessa conta, só está contabilizada a eletrólise realizada com eletricidade gerada a partir de fontes não renováveis (Gandía *et al.*, 2013).

Já as principais rotas de obtenção de hidrogênio de origem renovável podem ser esquematizadas, de maneira geral, como na Figura 2:



**Figura 2:** esquema das principais formas de obtenção de hidrogênio a partir de fontes renováveis. FONTE: Gandía *et al.* (2013).

As energias eólica, hídrica, geotérmica e de ondas e maré estão todas agrupadas na figura 2, porque suas contribuições para a produção de hidrogênio seriam quase exclusivamente baseadas na eletrólise da água.

Dentre essas várias formas de obtenção de hidrogênio, a biomassa ganha destaque, em especial na forma de etanol, que este por sua vez possui em sua formulação química uma quantidade relativamente grande de hidrogênio, disponibilidade, pouco tóxico e é seguro de se manusear e de estocar (Sharma *et al.*, 2000).

O mais importante é que o etanol pode ser produzido de forma renovável pela fermentação da biomassa, como diversas plantas, resíduos agroindustriais, fração orgânica de resíduos sólidos municipais, materiais de resíduos florestais. O etanol produzido dessa maneira é chamado de bioetanol, uma mistura de etanol e água numa proporção molar 1:13 ou aproximadamente 12 % em peso de etanol em água (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2017). Como a biomassa

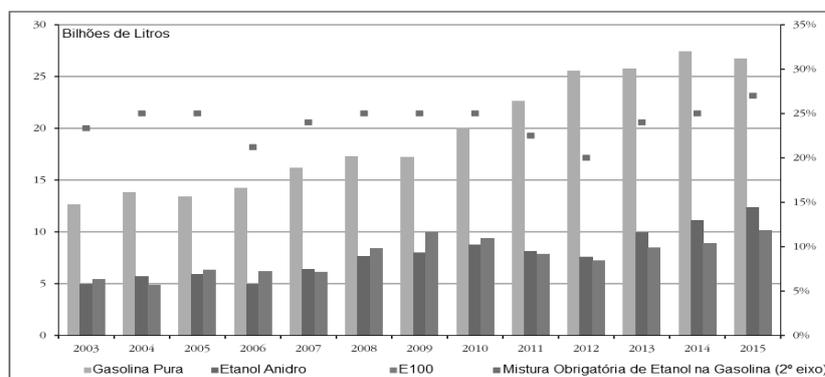
absorve dióxido de carbono da atmosfera pelo seu crescimento, a reforma do etanol derivado da biomassa não contribui para o aquecimento global (Ni *et al.*, 2007).

## 2.2. Produção de Etanol

O etanol, ou bioetanol, é produzido por fermentação de açúcares em solução aquosa por leveduras que produzem álcool com teor de bebida alcoólica contendo aproximadamente 12 % de etanol. Entretanto para se obter etanol puro, essa solução aquosa obtida da fermentação deve ser destilada, e esse é um processo com gasto intenso de energia e contribui com mais de 50 % para o custo total de produção do etanol (Llorca *et al.*, 2013).

Os Estados Unidos atingiu o primeiro lugar na produção de etanol, e obtém essa substância principalmente a partir de grãos, em especial o milho, seguido pelo Brasil que o obtém a partir da cana de açúcar. Juntos representam aproximadamente 86 % da produção total de etanol no mundo (Llorca *et al.*, 2013).

A Figura 3 demonstra a evolução da demanda brasileira de gasolina e etanol, exibindo variação dessa demanda referente ao etanol e etanol combustível puro (E100) entre os anos de 2009 e 2015, no entanto produção brasileira de etanol deverá aumentar cerca de 20 % nos próximos 10 anos para atender a demanda do país para os combustíveis E100 e E27, etanol anidro e gasolina com 27 % de etanol, respectivamente. Deve aumentar para quase 35 bilhões de litros até 2025 (Mielnik *et al.*, 2017), já os Estados Unidos estabeleceu o objetivo de produção de biocombustíveis em 36 bilhões de galões para 2022, sendo cerca de 15 bilhões de galões produzidos a partir de grãos (NAQVI e YAN, 2015).



**Figura 3:** Evolução da demanda brasileira de etanol e gasolina entre 2003 e 2015. FONTE: MIELNIK *et al.*, 2017.

Na Tabela 1 são apresentadas as vantagens e desvantagens do biocombustível derivado do milho e da cana de açúcar.

**Tabela 1** - Prós e contras do milho e da cana de açúcar na produção de biocombustíveis.

<b>Milho</b>		<b>Cana de Açúcar</b>	
<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Infraestrutura existente para plantar, colher e processar	Haverá aumento no consumo de pesticidas e fertilizantes	Infraestrutura existente para plantação, colheita e transporte.	Rendimento relativamente baixo apesar de ter um rendimento maior que o milho
Tecnologia simples para converter amido em etanol	O aumento da exigência de pesticidas e fertilizantes levará a custos mais altos, bem como à contaminação do solo e da água	Nenhuma alteração no uso da terra	Cultivo é específico de regiões
Os restos da planta também podem ser usados para a produção de etanol	O milho é importante na cadeia alimentar e seu uso para biocombustíveis levará ao aumento dos preços dos alimentos	O rendimento de biocombustíveis é maior no caso de cana-de-açúcar em comparação com o milho, ou seja, a média de 650 galões por acre	Alimento básico na América do Sul e Central
Nenhum custo indireto de uso da terra	O rendimento de energia é baixo	Contribui para a mitigação da mudança climática e possui cerca de 90% menos emissões de CO <sub>2</sub> que a gasolina	O biocombustível da cana de açúcar só pode atender o Brasil ou alguns outros países
O recurso de milho disponível nos Estados Unidos é substancial			A alta escala ainda não conseguiu atender a demanda global de energia

**Fonte:** NAQVI e YAN, 2015.

### 2.3. Catalisadores

Em 1835 Berzelius cunhou o termo catálise para descrever a influência de certas substâncias sobre a natureza de diversas reações químicas, substâncias essas que aparentemente ficam inalteradas pela reação. Ele supôs que esses materiais continham uma força catalítica capaz de despertar o potencial para a reação química entre dois outros materiais que normalmente não reagiriam numa dada condição de temperatura e pressão. No entanto, essa força pode ser parafraseada de outra maneira para ficar mais adequada ao contexto da ciência moderna: *um catalisador é uma substância que afeta a taxa ou a direção de uma reação química, mas aparentemente não é consumida no processo* (HILL, 2013).

De acordo com o compêndio da terminologia química, ou "Gold Book", da IUPAC, catalisador é uma substância que aumenta a taxa de reação sem modificar a energia global de Gibbs dessa reação, e esse processo é chamado de catálise. As palavras catalisador e catálise não devem ser utilizadas quando a substância adicionada reduz a taxa de reação, que deve ser nomeado como inibidor (McNaught e Wilkinson, 2014).

Apresentando de uma forma mais simples, FOGLER (2009) define que um catalisador muda somente a velocidade de reação e não afeta o equilíbrio químico.

Além do aumento na taxa de reação e do fato de não afetar o equilíbrio da reação, existem outros aspectos a serem considerados de acordo com HILL (2013), o catalisador pode influenciar na direção ou na seletividade da reação química e a quantidade de catalisador consumida pela reação é insignificante se comparada com o consumo de reagentes.

Na otimização dos produtos desejados, a preocupação com a seletividade ou especificidade de um catalisador é muitas vezes mais importante do que a própria atividade num processo com aplicações comerciais (HILL, 2013).

### 2.3.1. Catalisadores para a reforma a vapor do etanol

Tratando-se da reforma a vapor do etanol, o tipo de catalisador utilizado afeta diretamente na seletividade dos produtos, onde o níquel como fase ativa, por exemplo, é amplamente estudado quando disperso em diferentes suportes de óxidos metálicos por conta de sua capacidade de quebrar a ligação entre os dois carbonos do etanol, produzindo moléculas como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ , e também por apresentar baixo custo (Shejale e Yadav 2017; Song *et al.*, 2016; Anjaneyulu *et al.*, 2016; Dan *et al.*, 2015).

Já fase ativa como o cobre possui capacidade catalítica para a desidrogenação do etanol, mas pouco efetivo na quebra de ligação entre carbonos, levando à formação de acetaldeído e eteno, considerados intermediários de reação (Sharma *et al.*, 2017; Han *et al.*, 2016; Hou *et al.*, 2015; Ni *et al.*, 2007). O uso de dois metais como fase ativa, compondo um catalisador bimetálico, pode apresentar efeitos positivos se comparado aos catalisadores de único metal. Estudos com níquel e cobre dispersos em óxidos mostram que o cobre tende a reduzir a formação de coque, melhora a conversão de  $\text{CO}$  para  $\text{CO}_2$  e melhora a dispersão do níquel (Alves Da Silva *et al.*, 2016; Furtado *et al.*, 2009).

O suporte de óxido para a fase ativa metálica também afeta a seletividade da reação química, por exemplo, nas reações de reforma de etanol utilizando apenas níquel como fase ativa, a conversão, os produtos e a seletividade ao hidrogênio podem variar em função do suporte utilizado. Numa temperatura de reação de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  níquel disperso em alumina possui conversão do etanol em aproximadamente 87 %, 7 % e 90 % de seletividade ao acetaldeído e eteno, respectivamente, e menos de 3 % de rendimento para o hidrogênio, enquanto que níquel disperso em  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresenta quase 100 % de conversão do etanol, 3 % e 40 % de seletividade ao acetaldeído e eteno, respectivamente e 10 % de rendimento ao hidrogênio (Muroyama *et al.*, 2010).

A reação de reforma do etanol com o uso de catalisadores bimetálicos de níquel e cobre também depende do tipo de suporte utilizado, como exemplo, o uso de  $\text{CeO}_2$  forma acetona como produto enquanto  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  leva a formação de acetaldeído e diferentes conversões (Dancini-Pontes *et al.*, 2015).

### **2.3.2. Características dos catalisadores**

Os tópicos a seguir, focam em catalisadores contendo níquel e cobre como fase ativa suportados em diferentes óxidos tais como a alumina, óxido de cério e pentóxido de nióbio para o uso na reação de reforma do etanol.

#### **2.3.2.1. Acidez**

As propriedades ácidas dos catalisadores é um parâmetro essencial que afeta diretamente a seletividade primária na reforma do etanol ao acetaldeído por desidrogenação ou ao etileno por desidratação. Enquanto o etileno é rapidamente decomposto para fragmentos de hidrocarbonetos e é um precursor do coque, o acetaldeído é transformado no produto de reação final (González-Gil et al., 2016).

Da literatura, a alumina é conhecida por sua capacidade de desidratação de alcoóis (Knözinger et al., 1972; Elias et al., 2013 e GERVASINI, 1991) graças aos seus sítios catalíticos ácidos. GERVASINI (1991) em seu trabalho, determina a acidez de diversos catalisadores por meio de métodos diretos e indiretos. O método indireto foi realizado via reação química, mais precisamente pela reação do isopropanol, donde a formação de determinados produtos sugere se o catalisador possui elevada acidez ou basicidade, se o isopropanol é desidratado significa que o mecanismo ocorreu em sítios ácidos e se é desidrogenado, o mecanismo ocorreu numa combinação de sítios ácidos e básicos, enquanto o método direto é realizado via adsorção de moléculas de gases ácidos ou básicos. Também nesse trabalho, a alumina apresentou-se como um dos catalisadores mais ácidos e o suporte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também apresentou acidez elevada.

O caráter ácido de um catalisador numa reação de reformado etanol com vapor d'água favorece a desidratação do álcool e aumenta a tendência de o etileno se polimerizar (González-Gil et al., 2016; Ni et al., 2007). Elias et al. (2013) utilizaram catalisador contendo alumina e níquel em sua composição e demonstram a acidez do catalisador através de método indireto, e então o doparam com CaO que é conhecido por sua basicidade, resultando na redução da acidez do catalisador,

entretanto, quando o catalisador com dopante é preparado via impregnação, o CaO atua como veneno no catalisador.

Furtado et al. (2009) realizaram um estudo também com diversos catalisadores contendo níquel e cobre como fase metálica, e como suportes foram utilizados Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este última fase  $\alpha$ , além de outros óxidos. Os resultados de adsorção/dessorção de NH<sub>3</sub> obtidos nesse trabalho sugerem elevada acidez para esses dois catalisadores, confirmado pelo teste de decomposição de isopropanol, donde o catalisador contendo o pentóxido de nióbio apresentou-se extremamente ácido. Furtado et al. (2009) sugerem ainda que é necessário que o catalisador apresente certa acidez, pois melhora a interação entre o metal e o suporte. Alonso et al. (2009) também fizeram uso de níquel e cobre dispersos na superfície do pentóxido de nióbio, e no estudo afirmam que a preparação do precursor do suporte influencia na acidez, assim como a incorporação do cobre reduz a acidez do catalisador, possivelmente pela ocupação dos sítios ácidos presente no suporte, uma vez que o cobre possui natureza básica.

Dancini-Pontes et al. (2015) fizeram o uso de catalisadores contendo 5 % níquel e 1 % cobre dispersos em suportes de CeO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o último com dopante de Na<sub>2</sub>O. A acidez do CeO<sub>2</sub> foi reduzida quando os metais foram impregnados, e após tratamento térmico a acidez reduz em aproximadamente 20 %. No caso do catalisador contendo o nióbio, é atribuído a redução da acidez ao dopante Na<sub>2</sub>O.

A acidez do suporte CeO<sub>2</sub> varia de acordo com a temperatura de calcinação do nitrato precursor. Zaki et al. (1989) realizaram um estudo de espectroscopia por infravermelho e demonstraram que o acréscimo da temperatura de calcinação reduz a piridina adsorvida irreversivelmente, indicando que maior temperatura de calcinação leva ao decréscimo da acidez superficial e aprimora a reatividade dos sítios básicos. Os autores sugerem que essa acidez corresponde a sítios ácidos de Lewis.

### **2.3.2.2. Bandas de absorção do infravermelho**

Pop et al. (2015) realizaram um estudo com nanopartículas de óxido de cério num espectrofotômetro de infravermelho com o uso do acessório de ATR. Nesse estudo, confirmaram os estiramentos de ligações Ce-O que aparecem em bandas

próximas de  $800\text{ cm}^{-1}$ , e as bandas próximas de  $1620\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao modo vibracional das ligações H-O-H pertencentes à água que foi adsorvida a partir da umidade do ar atmosférico. Marin et al. (2006) mostraram que a banda larga na faixa de  $3000$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, corresponde ao estiramento -OH. Calvache-Muñoz et al. (2017) atribuem as bandas entre  $400$  e  $630\text{ cm}^{-1}$  ao modo vibracional Ce-O e bandas em  $3450\text{ cm}^{-1}$  ao grupo -OH que corresponde à água residual, e ainda confirmam que bandas próximas de  $1620\text{ cm}^{-1}$  correspondem à água adsorvida. Calvache-Muñoz et al. (2017) também explicam que em regiões aos arredores de  $2340$  até  $2370\text{ cm}^{-1}$  e de  $1000$  até  $1500\text{ cm}^{-1}$  são bandas associadas com espécies do tipo carbonatos, essas espécies aparecem devido ao  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera que interage com os cátions do cério.

Se tratando de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , as bandas próximas de  $850\text{ cm}^{-1}$  caracterizam ligações Nb-O-Nb, ocorrendo caracterização do material em bandas próximas de  $690\text{ cm}^{-1}$ , de acordo com Ikeya e Senna (1988), também mostram que picos entre  $740$  e  $580\text{ cm}^{-1}$  são referentes à ligações Nb-O-Nb por pontes. Ikeya e Senna (1988) também definem estruturas cristalinas para o óxido de acordo com os picos, sendo os picos encontrados em  $883$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  atribuídos à fase H do material, de ligações Nb-O-Nb paralelas ao mesmo eixo. Já o pico em  $800\text{ cm}^{-1}$  refere-se à fase T do pentóxido de nióbio, que pode formar estruturas tipo  $\text{NbO}_6$  ou  $\text{NbO}_7$ . Graça et al. (2013) entram em acordo com os autores, pois encontram estruturas de fase T, também podendo ser chamado de T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em  $800\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com bandas em  $550$  e  $350\text{ cm}^{-1}$ . Datka et al. (1992) estudaram sobre as propriedades ácidas de catalisadores que possuem suporte de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e bandas situadas aos arredores de  $1600\text{ cm}^{-1}$  indicam sítios ácidos de Lewis, assim como em bandas de  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

De acordo com Hosseini et al. (2011),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  possui estrutura do tipo espinela, e as bandas que variam de  $400$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações da ligação Al-O, e bandas acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  até  $3800\text{ cm}^{-1}$  ocorrem pela ligação de hidrogênio entre os vários grupos de hidroxilas. Afirmações essas feitas também por Asencios e Sun-Kou (2012) onde demonstram que vibrações acima de  $3400\text{ cm}^{-1}$  são características de hidroxilas, e afirmam ainda que em  $3655\text{ cm}^{-1}$  se apresenta o estiramento de ligação Al-O, no entanto o estudo foi focado com alumina em fase gel.

### 2.3.2.3. Características Texturais

Dancini-Pontes et al. (2015) utilizando suporte de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para impregnar níquel e cobre com  $\text{Na}_2\text{O}$  como dopante, conseguiram valores de  $21,1 \text{ m}^2/\text{g}$  para a área específica BET (Brunauer, Emmett e Teller) desse catalisador. Nesse trabalho também foi realizada a aferição da área BET somente do suporte de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o qual forneceu  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  de área específica. Alves Da Silva et al. (2016) realizaram também a análise textural com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  impregnado com níquel e cobre, numa faixa de diâmetro de partícula de  $0,015$  a  $0,075 \text{ mm}$ , atingindo valores de área específica BET de  $21,78 \text{ m}^2/\text{g}$  quando realizado impregnação úmida, sendo que a área superficial do suporte, sem metais aderidos, situa-se próxima de  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dancini-Pontes et al. (2015) então sugerem que a redução da área, e também do tamanho dos poros, é atribuída à impregnação dos metais, e Alves Da Silva et al. (2016) indica que a dispersão do cobre é muito maior, devido à coalescência dos íons de níquel.

Tratando-se do suporte de  $\text{CeO}_2$  para catalisadores em pó, Dancini-Pontes et al. (2015) também fizeram um estudo com esse suporte. A área específica BET do suporte calcinado apresentou-se muito próxima da área superficial depois de realizada a impregnação úmida de níquel e cobre, aproximadamente  $48 \text{ m}^2/\text{g}$ , indicando que a impregnação de metais não altera significativamente as características texturais do suporte. Martínez T. et al. (2008), utilizando ouro impregnado no mesmo suporte de  $\text{CeO}_2$ , encontraram uma área específica para o catalisador também de  $48 \text{ m}^2/\text{g}$ . A variação entre os dois trabalhos ocorreu apenas na dimensão dos poros, devido aos diferentes metais impregnados. Marin et al. (2006), estudando diversas formas de preparo de catalisadores de cobre e cério IV, obtiveram, em sua maioria, valores próximos de  $48 \text{ m}^2/\text{g}$  para a área superficial BET.

Tratando-se de catalisadores estruturados metálicos, a área superficial e a porosidade do monólito correspondem diretamente à camada de catalisador, uma vez que a área do monólito metálico oxidado é de difícil mensura (Milt et al., 2013), normalmente menor que  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . A alumina é amplamente conhecida na literatura por apresentar grande área específica BET (Han et al., 2016; Peela et al., 2009; Elias et al., 2013; Meshesha et al., 2013). Alguns autores até a utilizam para elevar a área superficial disponível de outros catalisadores, como é o caso de Kitano et al. (2014). No entanto, quando o catalisador é aderido em estruturas metálicas, ou mesmo em

estruturas cerâmicas, a área superficial por grama aparenta ser reduzida, devido à elevada massa do monólito se comparada à massa do catalisador puro em pó. Esses resultados podem ser observados nos trabalhos de Goyal et al. (2013) e Martínez T. et al. (2008), no primeiro trabalho a área superficial do catalisador estruturado cerâmico com 12 % de níquel em alumina é de pouco mais que 12 m<sup>2</sup>/g, enquanto que no segundo trabalho o catalisador estruturado metálico com ouro disperso em alumina é de 14 m<sup>2</sup>/g e com ouro disperso em óxido de cério é de apenas 4 m<sup>2</sup>/g. Então diversos autores da literatura utilizam o artifício de desconsiderar o monólito para somente levar em consideração o catalisador disperso na superfície. No caso exibido no trabalho de Martínez T. et al., (2008) as áreas dos catalisadores estruturados contendo alumina e cério de 14 e 4 m<sup>2</sup>/g subiram para 151 e 48 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, atingindo valores mais próximos das áreas específicas dos catalisadores encontrados na forma de pó. Milt et al., (2013) e Domínguez et al., (2014) utilizaram desse artifício, e obtiveram áreas específicas mais próximas dos catalisadores em pó também, assim o formato do monólito também é desconsiderado nessa forma de análise.

Domínguez et al., (2014) utilizando cobre disperso no suporte de CeO<sub>2</sub> e aderidos em monólitos metálicos, atingem valores de área variável de acordo com a espécie de monólito utilizado, no entanto as áreas atingidas são superiores aos demais autores já citados e atribui esse efeito à superfície oxidada do monólito e ao uso de pequena quantidade de alumina como aditivo para a slurry, seus valores variam de 64 a 72 m<sup>2</sup>/g e sofrem redução de área de aproximadamente 20 % após reação química devido ao envelhecimento, já o catalisador em pó apresentou área de 42,4 m<sup>2</sup>/g. O efeito da redução de área é atribuído à interação entre o catalisador e o suporte durante a reação. Já Pérez et al., (2010) sugere que a redução da área superficial sem aparente mudança na estrutura mesoporosa pode ser atribuído aos suportes se portarem como materiais meta-estáveis, onde tratamento térmico ou hidrotérmico adicional produz redução na área superficial sem afetar a estrutura mesoporosa.

### 2.3.3. Desativação de catalisadores

A desativação de catalisadores depende de diversos fatores, no entanto a desativação por deposição de coque é comum em reações que envolvem hidrocarbonetos como reagentes ou como produtos. A deposição de coque ocorre pela degradação dos hidrocarbonetos envolvidos na reação, formando carbono que se deposita na superfície ou nos poros do catalisador, bloqueando fisicamente os sítios ativos e evita que os mesmos catalisem a reação. Esse processo também é chamado de fouling e a deposição de coque é um dos casos que o termo abrange (HILL, 2013).

Além da desativação por fouling, existe a desativação por envenenamento, onde uma substância presente no meio reacional é quimissorvida e causa alteração no catalisador, e conseqüente perda de atividade; existe também a desativação por envelhecimento, mais comum em ambientes industriais, na qual o catalisador perde sua eficiência por sinterização ou crescimento de cristais (HILL, 2013).

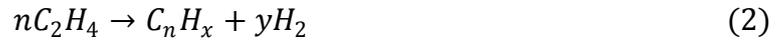
A velocidade de desativação dos catalisadores, independente do modo de desativação, pode ser alta ou baixa, e também pode somente apresentar redução da eficiência do catalisador em vez da completa desativação, existindo casos onde o catalisador perde sua eficiência dentro de poucas horas ou até em poucos minutos (FOGLER, 2009; HILL, 2013). No entanto, de acordo com HILL (2013), o catalisador pode ser reativado se o processo for reversível. Envelhecimento e envenenamento possuem caráter irreversível na maior parte dos casos, mas a desativação por coque pode ser reversível, queimando o carbono depositado com oxigênio e/ou vapor que cobre a superfície. A oxidação do coque é uma forma de regenerar o catalisador que sofreu desativação por essa modalidade, afirma FOGLER (2009).

A seguir são apresentadas as principais rotas para a formação de coque em reações que envolvem hidrocarbonetos, em especial nas reações de reforma:

- Reação de Boudouard:



- Polimerização do etileno (Bichon *et al.*, 2008):



- Decomposição de hidrocarbonetos:



#### 2.3.4. Catalisadores estruturados

Reatores catalíticos de leito fixo são os reatores químicos mais comuns, no entanto possuem suas limitações. Quando se deseja trabalhar com pouca queda de pressão, as partículas de catalisadores possuem tamanhos maiores de maneira que o fluido possa permear facilmente por entre essas partículas, no entanto a difusão nos poros das partículas fica prejudicada. Se for necessário valor alto na taxa de difusão, as partículas devem ter seu tamanho reduzido, aumentando diretamente a queda de pressão. Além dessa limitação, os reatores de leito fixo podem apresentar caminhos preferências quando as partículas de catalisador estão mal distribuídas e ainda apresentar distribuição de calor precária dentro do leito catalítico. Para contornar esses problemas e limitações, o uso de catalisadores estruturados foi proposto e vem sendo amplamente estudado em diversas áreas (Cybulski e Moulijn, 2006; Rodrigues *et al.*, 2016; Sanz *et al.*, 2016; González-Gil *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2017; Martínez T *et al.*, 2008).

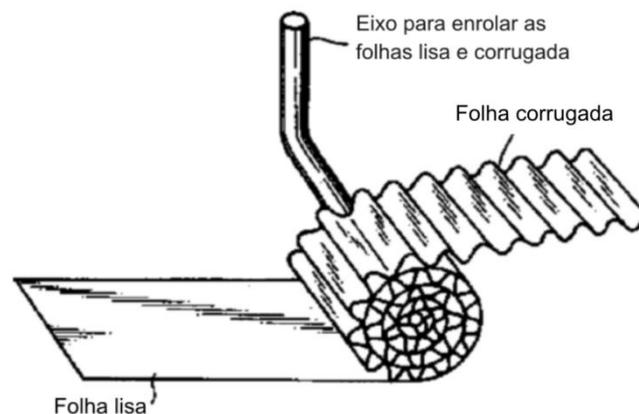
De maneira geral os catalisadores estruturados são compostos por uma estrutura contínua, com poros largos ou canais que permitem grande fluxo de fluido com limitada queda de pressão, recoberta por uma fina camada de fase ativa que é o catalisador propriamente dito.

Considerando o formato, os catalisadores estruturados podem ser classificados em três principais grupos: malha metálica, espumas e monólitos de canais longitudinais paralelos (Sanz *et al.*, 2013).

As malhas metálicas apresentam tempo de residência extremamente curto, sendo adequada somente para reações extremamente rápidas, são importantes para alguns processos industriais como na fabricação do ácido nítrico, mas não chega a ser relevante na produção de hidrogênio renovável (Sanz *et al.*, 2013).

Por outro lado as espumas são estruturas tridimensionais feitas de um material sólido poroso, onde num sistema catalítico representa o intermediário entre o leito fixo e monólitos de canais paralelos, apresentando queda de pressão maior que os monólitos, porém muito menor que no leito fixo, e um fluxo não laminar que favorece o contato entre as fases, além de permitir fluxo radial (Sanz *et al.*, 2013).

Catalisadores monolíticos são constituídos por estruturas unitárias que contém muitas passagens estreitas e paralelas ou em ziguezague e possuem, de maneira geral, seções transversais semelhantes à favos de mel. O nome monólito vem do grego "*mono lithos*" e significa única pedra (Cybulski e Moulijn, 2006). O material de construção costuma ser cerâmico ou metálico. No caso dos monólitos cerâmicos, o processo de fabricação é por extrusão. Já os de origem metálica, o modelo mais comum é feito a partir de duas tiras de metal enroladas, uma lisa e outra corrugada. Crimpar uma folha de metal em um par de rolos com dentes sinusoidais ou triangulares produz a tira corrugada. A Figura 4 exibe uma forma de como são enroladas as folhas metálicas manualmente com o uso de um eixo.



**Figura 4:** Construção manual de monólito metálico a partir da rolagem de um eixo, alternando duas placas, lisa e crimpada (corrugada). FONTE: Avila et al.(2005).

O método mais comum de recobrir substratos estruturados é o "*dip-coating*" ou "*washcoating*" com suspensões ou lamas catalíticas (Echave *et al.*, 2013).

Consiste basicamente em mergulhar e remover o substrato da suspensão que contém a fase ativa, removendo o excesso da mesma, seguido de tratamento térmico para impregnar a fase ativa (Almeida *et al.*, 2010; Sanz *et al.*, 2013; Rodrigues *et al.*, 2016; Casanovas *et al.*, 2008).

#### **2.3.4.1. Monólitos metálicos**

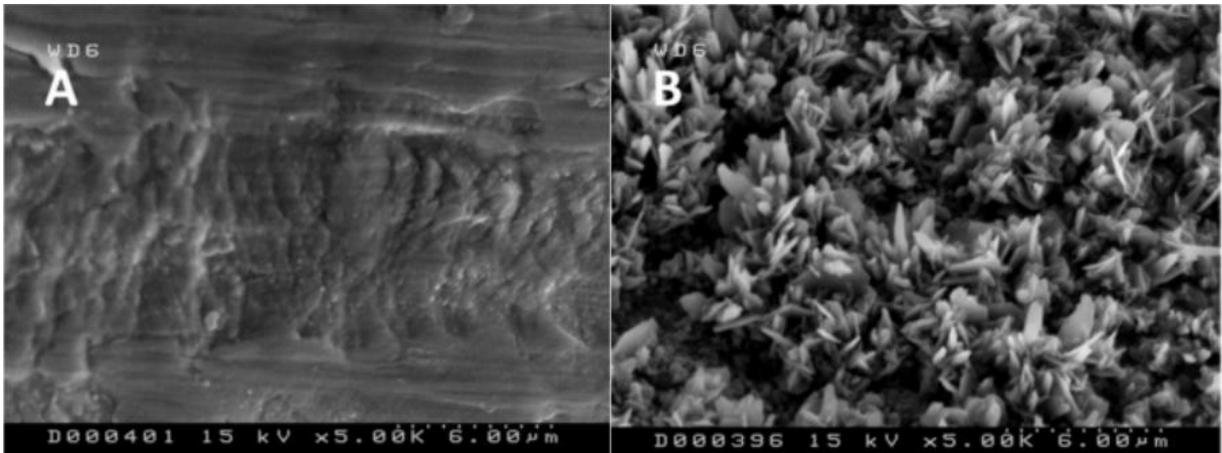
Diferentes metais e ligas metálicas estão sendo usados como substratos para monólitos e reatores de microcanais, mas levando em conta propriedades mecânicas e térmicas, alumínio e diferentes ligas de aço são as mais frequentemente utilizadas. Alumínio conduz melhor o calor e pode ser mais facilmente coberto pela alumina, mas o aço suporta maiores temperaturas e pressões de trabalho (Sanz *et al.*, 2013).

Desde 1970 quando foi desenvolvida a liga FeCrAl (também conhecida por FeCrAlloy) os aços ferríticos contendo alumínio tornaram-se a liga metálica de referência no preparo de catalisadores estruturados. Essa liga metálica de FeCrAl possui de 70 % a 90 % de ferro (Fe), 10 % a 25 % de cromo (Cr) e 4 % a 5 % de alumínio (Al), outros componentes podem ser encontrados em menores quantidades (<1 %) que são Y, Ti, Zr, Ce e Hf que podem melhorar a interação entre a superfície e o catalisador (Sanz *et al.*, 2013).

Normalmente os monólitos metálicos são pré-tratados para melhorar a aderência do catalisador em sua superfície. Os tratamentos variam dependendo do resultado desejado e do metal ou da liga metálica em uso, podendo ser oxidação térmica, anodização ou tratamentos químicos. O objetivo desses tratamentos é criar uma camada de óxido rugosa o suficiente para que as partículas do catalisador em suspensão fiquem firmemente aderidas na superfície do substrato metálico (Echave *et al.*, 2013; Almeida *et al.*, 2010).

Sanz *et al.* (2016) realizaram tratamento térmico numa estrutura de FeCrAlloy produzida com duas chapas, uma lisa e outra corrugada utilizando diferentes rolos dentados para fabricar diversos tamanhos de canais. Após a lavagem dos monólitos e secagem a 393 K, os mesmos foram submetidos ao tratamento térmico a 1173 K durante 22 h em atmosfera ambiente. Foi detectada a formação de alumina na

superfície de toda a estrutura, aumentando assim a rugosidade do mesmo, que pode ser verificada na imagem de microscopia eletrônica apresentada na Figura 5.



**Figura 5:** Superfície metálica de Fecralloy antes (A) e depois (B) do tratamento térmico a 1173 K. FONTE: Sanz *et al.* (2016).

#### **2.3.4.2. Washcoating ou Dip-coating**

Esse é provavelmente o mais versátil dos métodos para se depositar catalisador numa estrutura, pois qualquer tipo de solução pode ser aplicada, seja ela coloidal ou sol-gel, por exemplo, contendo os sólidos ou precursores dos catalisadores dispersos (Rodrigues *et al.*, 2016). As principais vantagens desse método de deposição de catalisador é que além do catalisador previamente preparado ser depositado diretamente na superfície do monólito, oferece menor distância de difusão para os reagentes que fluem pelos canais (Avila *et al.*, 2005)

O catalisador, normalmente na forma de pó ou impregnado em um suporte poroso, é depositado na superfície de um monólito a partir de uma dispersão sólida, também chamada de *slurry* (Guiotto *et al.*, 2015), o monólito é então mergulhado nessa *slurry*, mantido por algum tempo e então removido (Sanz *et al.*, 2013), esse processo é repetido em vários ciclos. Cada ciclo é seguido por sopro de ar para remoção do excesso de *slurry* e posterior secagem, quando atingido a quantidade desejada de catalisador aderido, em massa, é feita a calcinação para melhorar a adesão. Esse é, portanto, um processo que consome muito tempo. De acordo com Avila *et al.* (2005), as propriedades de uma lama (*slurry*) adequada são governadas por três principais variáveis: propriedades das partículas sólidas, propriedades do

solvente e porcentagem em massa de sólidos na dispersão, demais variáveis são consideradas como derivação dessas três principais.

Das propriedades das partículas sólidas, a adesão da camada de catalisador no suporte depende primeiramente do tamanho das partículas desse catalisador em pó. Diversos autores propõem o uso de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  para uma boa aderência da camada catalítica (Luong *et al.*, 2014; Milt *et al.*, 2013 e Echave *et al.*, 2013), no entanto, o efeito positivo do decréscimo do tamanho da partícula possui um limite, já que partículas pequenas tendem a flocular pela grande interação gerada entre si (Almeida *et al.*, 2010). A adesão das primeiras camadas do catalisador no suporte é causada principalmente pelo mecanismo denominado "ancoragem", que nada mais é do que a alocação das partículas por entre as irregularidades da superfície do monólito devido ao tratamento térmico e posterior formação de  $\alpha$ -alumina, e a adesão das demais camadas prevalece a força de atração entre as partículas (Luong *et al.*, 2014, Avila *et al.*, 2005 e Zamaro *et al.*, 2005), a Figura 6 exhibe o efeito ancoragem, na qual as partículas menores se alocam por entre as irregularidades da superfície do monólito.

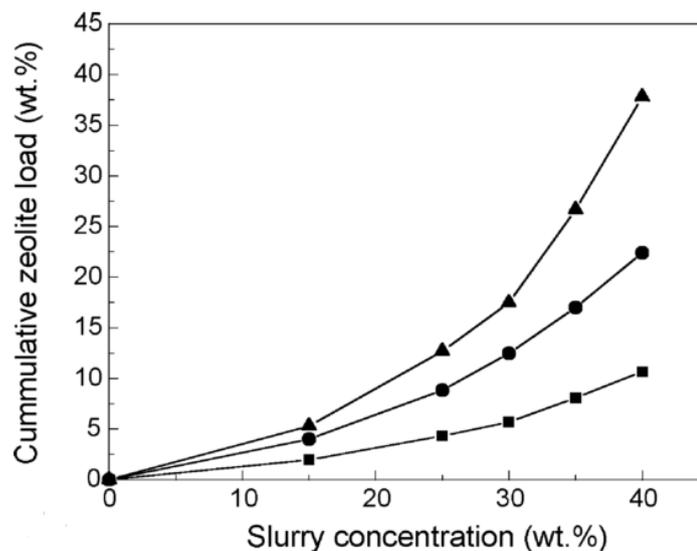


Figura 6: Efeito de ancoragem das partículas de catalisador por entre as irregularidades da superfície de um monólito. FONTE: Almeida *et al.* (2010)

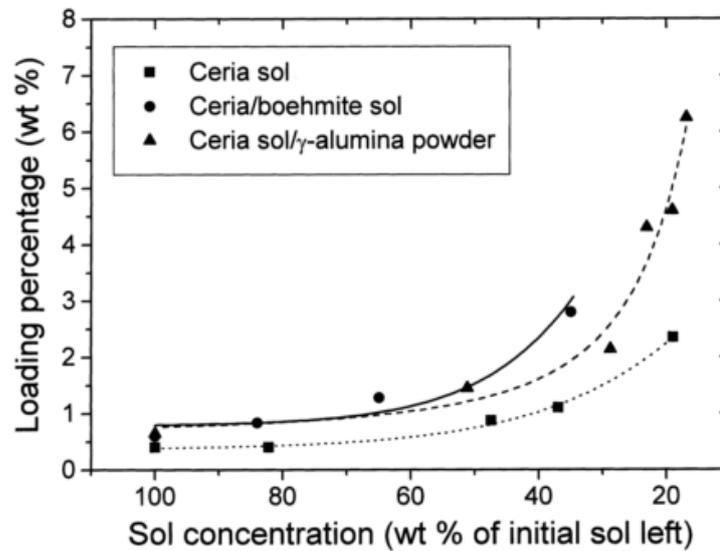
As propriedades da *slurry* podem ser modificadas utilizando diferentes solventes. No entanto, na literatura, o solvente mais comum utilizado é a água, sendo raros os estudos com outros tipos de solventes. A forma mais explorada para modificar as propriedades do solvente é o uso de substâncias que aumentam ou diminuem a viscosidade e o pH. A viscosidade terá influência na quantidade e na homogeneidade das partículas que ficam aderidas na superfície do monólito, assim como na força de adesão da camada formada. Portanto, quanto maior for a viscosidade, maior deposição de partículas por mergulho é esperada, no entanto,

com menor homogeneidade e poder de adesão, enquanto que baixas viscosidades irão garantir camadas mais aderentes e homogêneas, porém, exigirá maior número de mergulhos para depositar uma mesma quantidade de catalisador ao final do processo. A faixa recomendada de viscosidade situa-se entre 5 e 30 mPa.s. O pH controla a interação interpartículas pelo ponto isoelétrico, sendo o pH ideal aquele que causa maior repulsão das partículas (Almeida *et al.*, 2010).

A quantidade de material que fica aderida na superfície do monólito depende fortemente da concentração de pó na suspensão e do número de imersões. Quanto maior a concentração de pó na dispersão, maior será a carga aderida por cada imersão (Avila *et al.*, 2005). Em seu trabalho, Zamaro *et al.* (2005) faz um estudo da influência da concentração de partículas de zeólitas ZSM5 na quantidade de massa aderida ao monólito, variando as concentrações de 25 a 40 % foi possível verificar o comportamento não linear do acréscimo de carga com a concentração da *slurry*, como mostra a Figura 7. No entanto, a quantidade de material disperso na *slurry* afeta diretamente a viscosidade. Reduzindo somente o teor de água por evaporação de uma dispersão contendo a fase ativa e modificadores, Agrafiotis *et al.* (2000) comprovou esse efeito, exibido na Figura 8, e assim obtendo uma *slurry* altamente viscosa quando atinge 20 % da massa inicial, abaixo desse valor tornou-se inviável o uso.



**Figura 7:** Quantidade de catalisador aderido à superfície do monólito em função da concentração de partículas na *slurry*. (■) Uma imersão; (●) duas imersões; (▲) três imersões. FONTE: Zamaro *et al.* (2005).



**Figura 8:** Porcentagem de carga aderida versus concentração da slurry. FONTE: Agrafiotis *et al.* (2000).

## 2.5. Reforma a vapor do etanol

A reforma a vapor do etanol fornece alta produção de hidrogênio, no entanto é uma reação endotérmica que requer elevadas temperaturas. Estequiometricamente, a reação global de reforma de etanol pode ser representada como segue (Contreras *et al.*, 2014).



No entanto, existem vários caminhos de reação, dependendo do catalisador utilizado e das condições de reação. Diversas reações podem ocorrer simultaneamente com produção de hidrogênio, levando à formação de produtos indesejados. A seguir estão apresentadas algumas das reações envolvidas na reforma do etanol (Mattos *et al.*, 2012):

- Decomposição do etanol:



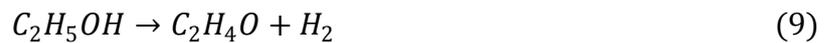
- Hidrogenólise do etanol para metano e água:



- Desidratação do etanol para etileno:



- Desidrogenação do etanol para acetaldeído:



- Decomposição do acetaldeído para metano e monóxido de carbono:



- Formação de acetona via condensação aldólica, seguida de desidrogenação:



- Deslocamento gás-água:



- Reforma com vapor d'água do metano:



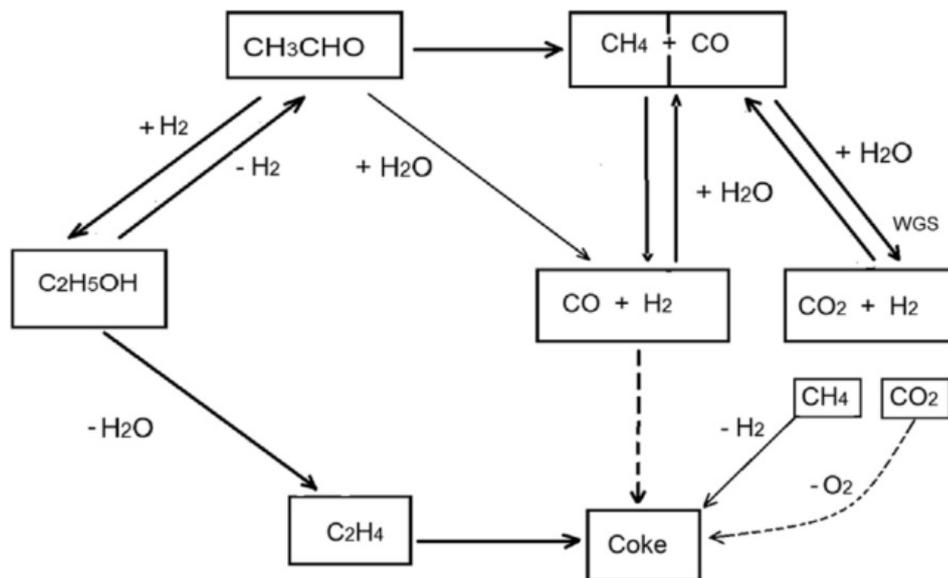
- Reforma do metano a seco:



- Metanação:



Essas reações podem ser simplificadas em um diagrama como o da Figura 9, juntamente com as reações de formação do coque, apresentando-se de forma mais simplificada e de melhor entendimento dos mecanismos de reação de reforma do etanol com vapor.



**Figura 9:** Esquematização das reações químicas envolvidas na reforma do etanol com vapor d'água. FONTE: Contreras *et al.*(2014).

Os catalisadores influenciam na maneira com que as velocidades dessas reações são apresentadas ou mesmo priorizando algumas rotas e privando outras. Por exemplo, catalisadores que contém a  $\gamma$ -alumina em maior quantidade tendem a seguir a rota inferior apresentada na Figura 9 que leva ao eteno como produto em maior quantidade. Outros fatores que também afetam a maneira que se apresenta a reforma são a concentração dos reagentes e a temperatura.

O níquel é amplamente utilizado na reforma do etanol por ser um metal não nobre de baixo custo, pois possui capacidade de favorecer a ruptura C-C, enquanto

a presença de cobre tende a favorecer a desidrogenação do etanol à acetaldeído (Ni *et al.*, 2007).

No estudo de Moretti *et al.* (2015) foi utilizado catalisadores suportados em óxidos de cério e zircônio na proporção 9:1, no qual a fase ativa foi variada entre níquel e cobalto e a mistura de ambos. Os resultados apontaram que a presença de ambos metais melhora a redutibilidade da fase ativa quando comparado ao catalisador monometálico, e nos testes de reforma, a presença dos dois metais apresentou maior conversão do etanol, produção de hidrogênio e conversão para o CO<sub>2</sub>, com base na facilidade de reduzir o níquel e o cobalto.

Breen *et al.* (2002) utilizaram diversos catalisadores e diversas temperaturas num estudo comparativo da reforma do etanol com vapor d'água. O catalisador 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em baixas temperaturas se mostra menos ativo do que o suporte de alumina sozinho. Em temperaturas elevadas, entre 650 e 750 °C a atividade cai drasticamente, no entanto em quando a temperatura ultrapassa 750 °C, o catalisador se faz ativo novamente demonstrando uma reversibilidade da auto-desativação. No entanto, todos os catalisadores que fazem uso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram elevada formação de eteno a baixas temperaturas (< 600 °C), efeito que tende a diminuir com o aumento da temperatura. Esses resultados mostram que a alumina tem um importante papel nos catalisadores na desidratação do etanol em eteno, podendo ser expandida a conclusão para os demais catalisadores, onde o suporte se mostra com grande atividade na reação de reforma.

Alonso *et al.* (2009) realizaram um estudo de reforma de etanol com vapor utilizando suporte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e cobre como fase ativa em baixa temperatura, 300 °C. O suporte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui acidez elevada, no entanto, a adição de Cu reduz essa acidez, porém o catalisador ainda continua seletivo para o eteno. A acidez promove o aparecimento de eteno, que por sua vez se degrada e forma coque, desativando o catalisador em uso. Nesse estudo, é verificada a forte influência do suporte com diferentes metais suportados, e desativação após 8 h de reação em função do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzir muito coque na superfície do catalisador.

Utilizando CeO<sub>2</sub> com Co de fase ativa, De Lima *et al.* (2009) mostram três pontos importantes da reforma do etanol com vapor d'água: a influência do suporte, da temperatura e da concentração dos reagentes. Foi realizado um teste utilizando somente o suporte de CeO<sub>2</sub> com as condições de 773 K de temperatura e proporção molar 3:1 de água e etanol. Os resultados mostraram que após 6 h de reação, a

conversão foi levemente reduzida, e esse resultado foi o mesmo quando utilizado o catalisador  $\text{Co/CeO}_2$  depois do período de desativação, e afirmam que essa similaridade dos resultados, frente a desativação, é relacionada com a perda de atividade da fase metálica. O efeito da temperatura da reforma com o catalisador  $\text{Co/CeO}_2$  pôde ser verificado quando a temperatura passou de 773 K para 1032 K, donde o catalisador se manteve mais estável com o aumento da temperatura que também afetou a distribuição de produtos.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  foram os únicos produtos detectados a alta temperatura, enquanto que acetaldeído também aparece em 773 K. Esse trabalho mostra que o aumento da razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  de 3 para 10, torna o catalisador muito mais estável. O aumento da razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  também aumenta a conversão de etanol de 52 % para 100 %, além de diminuir a seletividade de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e acetaldeído.

Utilizando também catalisadores contendo  $\text{CeO}_2$ , Nishiguchi *et al.*, (2005) estuda a variação dos produtos em função da temperatura e detecta a formação de acetona na reforma do etanol com vapor d'água. Conclui que a aparição de acetona acontece por um mecanismo onde o suporte participa ativamente doando átomos de oxigênio de sua estrutura. Ainda sugere que a acetona é formada pela combinação dos sítios ácidos e básicos do catalisador. Nesse estudo, é demonstrado ainda a influência do cobre na desidrogenação do etanol produzindo acetaldeído.

Existe outro ponto que pode vir a afetar a reação de reforma do etanol, menos explorada na literatura que é o uso de gás inerte para arraste. Dancini-Pontes *et al.*, (2015) elaboraram um estudo utilizando os catalisadores  $\text{CuNi/Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$  e  $\text{CuNi/CeO}_2$ . No primeiro, os resultados indicaram que a presença do gás inerte favorece a seletividade de  $\text{H}_2$  e acetaldeído, e como consequência decresce a seletividade dos demais produtos, no entanto, a presença de acetaldeído sugere que a conversão de etanol não foi completa. Os resultados seguem o princípio de Le Châtelier, pois o gás inerte ocupa espaço e dilui o acetaldeído formado, diminuindo os produtos que são formados pelo acetaldeído e aumentando a seletividade do mesmo. A conversão também decresce, devido à deposição de coque, no entanto é relatado que a reação sem a presença do gás inerte foi interrompida na quarta hora, pois o coque formado entupiu o reator. Muito provavelmente a formação de coque menos intensa com o uso do gás inerte se deu pelo arraste do coque e diluição do etanol. No segundo, os resultados foram mais satisfatórios para os dois casos, com e sem gás de arraste, apresentando alta seletividade de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ , mas houve a

formação de acetona. Quando utilizado o gás inerte  $N_2$ , a conversão de etanol aumentou levemente enquanto a seletividade para  $H_2$  reduziu. Dancini-Pontes *et al.* (2015) sugerem então que esse resultado está em função do tempo de contato reduzido entre os envolvidos, que desfavorece o mecanismo de reação, dificultando a reação química entre o aldol e o oxigênio do suporte de  $CeO_2$ .

### 3.MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados neste trabalho foram executados no laboratório de catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá - UEM.

#### 3.1. Materiais

Foram avaliados os desempenhos de diferentes catalisadores em estruturas metálicas na reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio. Foram sintetizados três diferentes catalisadores, sendo que os suportes empregados foram  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CeO<sub>2</sub>. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizado por ser comum nos estudos de reforma de etanol e apresentar elevada área específica, enquanto que os demais são objetos de estudo do grupo de catálise da Universidade Estadual de Maringá.

O suporte CeO<sub>2</sub> fornecido pela Vetec foi utilizado em sua forma comercial, enquanto que o suporte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi obtido a partir da calcinação do ácido nióbio cedido pela empresa CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Já o suporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtido por meio da reação de cloreto de alumínio, da marca SYNTH com 97 % de pureza mínima, com hidróxido de amônio, da marca Nuclear, seguida de calcinação a 450 °C durante 1,5 h para a formação da fase  $\gamma$ .

Para a síntese da fase ativa dos catalisadores, foi utilizado apenas sais de nitrato, sendo esses o nitrato de cobre da marca Dinâmica com pureza mínima de 98 %, nitrato de níquel da marca Dinâmica com pureza mínima de 97 % e nitrato de sódio também da Dinâmica com pureza mínima de 99 %, o último somente para o suporte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Os reagentes utilizados no teste catalítico foram apenas água deionizada e etanol anidro da marca SYNTH com pureza de 99,5 % e N<sub>2</sub> puro fornecido pela empresa Linde como gás de arraste. Foi utilizado também como gás padrão para as cromatografias uma mistura gasosa fornecida pela empresa Linde com a proporção molar: 2 % CO<sub>2</sub>, 10 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 10 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 50 % H<sub>2</sub>, 5 % CH<sub>4</sub>, 2 % CO, 21 % N<sub>2</sub>. Na ativação dos catalisadores, foi utilizada uma mistura gasosa de N<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>, donde o gás H<sub>2</sub> foi fornecido pela empresa White Martins.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Preparação dos Catalisadores

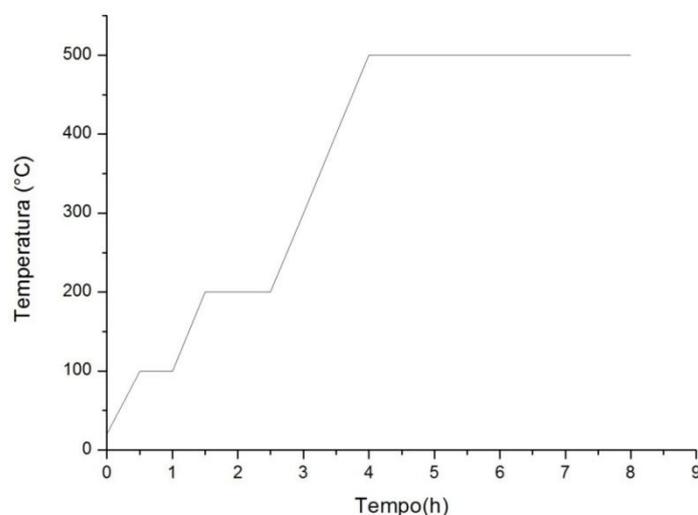
#### 3.2.1.1. Catalisadores em pó

Neste trabalho foram sintetizados e utilizados os catalisadores  $\text{CuNi/Al}_2\text{O}_3$  com 5 % de cobre e 1 % de níquel;  $\text{NiCu/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$  contendo 5 % níquel, 1 % cobre e 0,1 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , e  $\text{NiCu/CeO}_2$  com 5 % níquel e 1 % cobre (% m/m).

O suporte de alumina foi sintetizado a partir da reação do cloreto de alumínio e hidróxido de amônio. O cloreto de alumínio foi dissolvido em água deionizada a 60 °C e manteve-se sob agitação enquanto foi adicionado o hidróxido de amônio por gotejamento até a precipitação da boemita gel se completar. O precipitado foi lavado, primeiramente com hidróxido de amônio e depois com água deionizada. Posteriormente, procedeu-se a secagem por aproximadamente 24 h a 100 °C em estufa. Para se obter a fase gama, o precipitado seco foi calcinado a 450 °C durante 1,5 h com acréscimo de temperatura de 10 °C/min, em pressão e atmosfera ambiente.

O suporte de nióbio foi preparado a partir da calcinação do ácido nióbio de acordo com a Figura 10, a seguir.

Já o suporte de óxido de cério foi utilizado em sua forma comercial, sem alterações.



**Figura 10:** Programação de temperaturas da mufla para calcinação dos catalisadores.

Cada suporte foi colocado separadamente em um balão de vidro com fundo redondo e umedecidos com água deionizada. Os nitratos foram dissolvidos com água deionizada separadamente em béqueres e então despejados no balão contendo o suporte umedecido, caracterizando uma impregnação úmida.

O balão de fundo redondo foi então acoplado a um evaporador rotatório à vácuo com banho de 70 °C até a remoção do excesso de água. Então o conteúdo seco do balão foi transferido para um vidro de relógio e deixado numa estufa a 100 °C por 24 h.

Após o período na estufa, o precursor foi calcinado em mufla e seguiu o mesmo esquema de temperaturas para o preparo do suporte de nióbio apresentado pela Figura 10, essa etapa foi realizada com os três diferentes catalisadores. Assim que esfriaram a temperatura ambiente, os catalisadores foram triturados utilizando almofariz e pistilo. O produto foi peneirado para diâmetro médio menor ou equivalente a 0,045 mm.

A síntese dos catalisadores CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiCu/CeO<sub>2</sub> utilizou somente nitratos de níquel e cobre, e para sintetizar o catalisador NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram utilizados os nitratos de níquel, de cobre e de sódio.

### **3.2.1.2. Monólitos metálicos**

O preparo dos suportes metálicos ocorreu a partir da usinagem de colméias comerciais utilizadas em escapamento automotivo sem catalisador aderido, por duas formas. Essas colméias para escapamento automotivo, fornecidas pela empresa *Beihai Xiaoming International Import and Export Trading Co., Ltd* com a marca DXY, são compostas por uma casca metálica de aço doce que envolve o monólito de FeCrAl feito a partir de duas lâminas, uma lisa e outra corrugada, soldadas ponto a ponto.

Primeiramente foi removido o casco de aço doce, obtendo o núcleo de FeCrAl. Esse núcleo então foi desenrolado de fora para dentro até que se atingiu o diâmetro exato do reator, ou seja, 15 mm, gastando num esmeril os pontos que continham solda entre as chapas enroladas e removendo o que sobrou. Este procedimento foi realizado para o monólito com 400 células por polegada quadrada (cpsi - *cells per square inch*).

A outra maneira foi a partir do corte do escapamento com uma serra copo de 13 mm a partir do ponto central num torno elétrico, e aparadas as rebarbas formadas com o uso de esmeril. O monólito utilizado nesse procedimento foi de 600 cpsi. Apesar de ser um procedimento mais fácil, simples e rápido, não foi possível realizar com os monólitos de 400 cpsi por apresentarem uma estrutura mais frágil, que viria entortar e entupir os canais.

Após a usinagem, os monólitos foram lavados com acetona e secos. Então foram submetidos a calcinação a 900 °C por 24 h numa mufla com pressão e atmosfera ambiente, e uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, com o intuito de criar rugosidades no material por oxidação térmica.

### **3.2.1.3. Slurries**

Foram preparadas três diferentes *slurries*: uma para CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, outra para NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e mais outra para NiCu/CeO<sub>2</sub>.

A *slurry* contendo CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> será chamada de SA (*slurry* com alumina). A SA foi preparada com 17 % (m/m) de catalisador em pó, com granulometria menor ou igual a 0,045 mm, e com adição de agentes ligantes (*binding agents*), 4 % (m/m) de alumina gel e 1 % (m/m) de álcool polivinílico (PVOH) em água deionizada. Primeiramente foi solubilizado PVOH em água deionizada sob agitação constante a 60 °C, e então adicionada a alumina gel, sob mesmas condições, e aguardada a completa homogeneização para adicionar o último ingrediente da *slurry*, o catalisador em pó. Feito isso, SA foi reservada para a etapa de *dip-coating*.

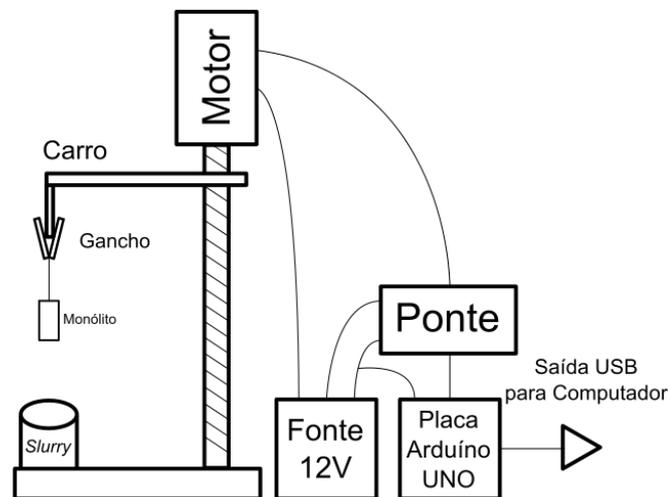
As dispersões contendo os catalisadores NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NiCu/CeO<sub>2</sub> foram denominadas SN e SC, respectivamente, e elaboradas somente com o catalisador em pó ( $d_m \leq 0,045$  mm) disperso em água deionizada a 15 % de massa de catalisador. SN e SC foram reservadas para a etapa de *dip-coating*.

### **3.2.1.4. Dip-Coating**

O objetivo do *dip-coating* foi agregar aproximadamente 300 mg de catalisador à superfície do monólito calcinado. Para isso foi utilizado o módulo de *dip-coating*,

donde o monólito ficou fixado por meio de um fio de cobre num gancho que conecta ao carro do módulo, de modo que o mergulho fosse perpendicular à superfície da dispersão.

Este módulo, construído no próprio departamento de Engenharia Química da UEM, conta com um motor de passo conectado à uma fonte externa de 12 V operando em corrente alternada, ligada a rede 110 V. Para o controle de velocidade de rotação do motor, uma placa de Arduino UNO foi conectada juntamente com uma ponte H L298N, de modo a controlar a frequência de pulso e o sentido do sinal, que por sua vez são controlados no computador. O motor de passo move um carro que contém o gancho para fixação dos monólitos por meio de uma rosca sem fim.

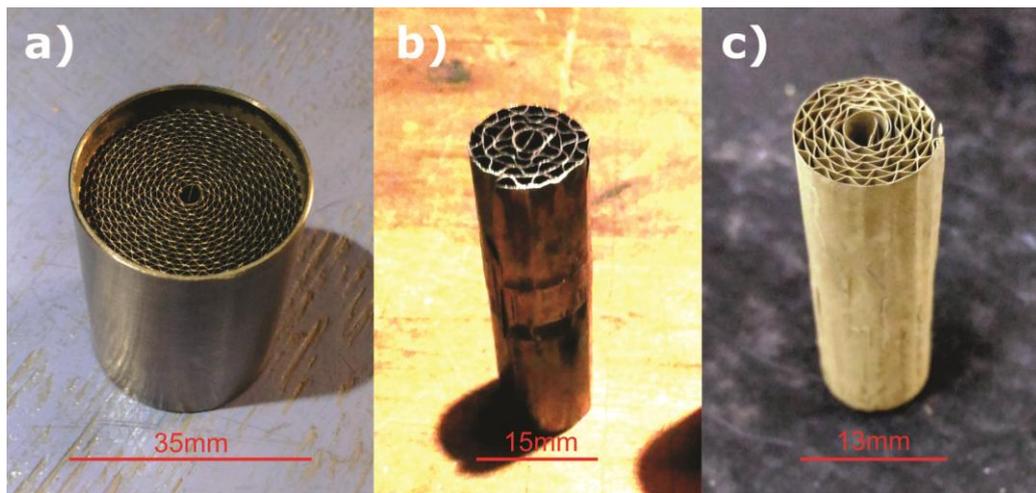


**Figura 11:** Esquema representativo do módulo utilizado para dip-coating.

Primeiramente os monólitos calcinados foram pesados e então submetidos aos mergulhos. A velocidade do mergulho e de retirada do monólito da *slurry* ficou estabelecida em 3 cm/min, permanecendo submerso durante 1 min. Após essa etapa, foi removido o excesso de *slurry* com sopro de ar, o monólito foi seco em estufa a 120 °C durante 30 min e então conferido seu incremento de massa. Esse procedimento foi repetido múltiplas vezes até que fosse aderido 300 mg de catalisador, aproximadamente. O número de vezes variou de acordo com cada *slurry*. Na sequência, foi removido cuidadosamente o fio de cobre, medida a massa sem o fio, que não apresentou variação significativa na quantidade de catalisador aderido, e então o monólito foi submetido à calcinação para garantir melhor

aderência do catalisador. Nesta fase foi utilizado a mesma programação de mufla no preparo dos catalisadores em pó que se encontra na Figura 10.

Os catalisadores estruturados finais foram denominados por seus respectivos códigos: CSA para o monólito impregnado com SA, CSN para o monólito impregnado com SN e finalmente CSC para o catalisador estruturado impregnado com SC.



**Figura 12:** Exemplificação das etapas da manufatura do catalisador no suporte metálico de 5 cm de comprimento. a) Forma comercial, com casca metálica (600 cpsi); b) somente núcleo podendo notar a marca de solda no ponto médio (400 cpsi); c) monólito com catalisador NiCu/CeO<sub>2</sub> aderido (600 cpsi).

### 3.3. Caracterizações

#### 3.3.1. Viscosidade

A aferição da viscosidade das três *slurries*, SA, SN e SC, foram realizadas num reômetro Brookfield modelo DV-III, utilizando *spindle* 18, variando as rotações de 10 a 220 rpm em temperatura constante de 25 °C. O reômetro situa-se no departamento de Engenharia Química da UEM.

#### 3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As análises de microscopia foram realizadas num microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 250 equipado com detector de raios-X que permite análise elementar por EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, que também é conhecida como EDX, traduzido para Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X), que permite rápida análise da composição em elementos da amostra. O equipamento está situado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM. As amostras foram metalizadas com ouro que se faz presente nos resultados da análise EDS, no entanto não afeta negativamente a análise dos resultados, apenas serão ignorados os picos de ouro.

### **3.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Foram realizadas as espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR, com acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance* ou Reflectância total atenuada), Bruker modelo Vertex 70V, para os catalisadores em pó e também para os catalisadores aderidos na superfície metálica, na faixa de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . O equipamento faz parte do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM.

A vantagem de se realizar esta análise com o acessório ATR neste trabalho é que o feixe não atravessa a amostra, como na análise de FTIR comum, mas é refletido entre a superfície a ser analisada e o cristal de diamante do acessório ATR. Assim os resultados obtidos demonstram apenas a superfície dos catalisadores e os espectros podem ser comparados com outros espectros de FT IR comum.

### **3.3.3. Análise Textural**

Os catalisadores, em pó e estruturados foram analisados no equipamento NOVA 1200 Quantachrome situado no departamento de Engenharia Química da UEM, por adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  na temperatura de nitrogênio líquido de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para a remoção de possíveis obstruções e água adsorvida na superfície dos materiais que poderiam comprometer a análise, todas as amostras foram submetidas à vácuo numa temperatura de 300 °C durante 3 h. Os valores da área superficial e do raio de poro foram obtidos pelo método BET.

#### **3.3.4. Teste de Aderência**

Três amostras dos monólitos metálicos oxidados foram preparadas, pesadas e impregnadas cada uma com aproximadamente 5 % em peso com os três diferentes catalisadores em pó. O processo para aderir a fase ativa nas amostras de monólitos oxidados foi exatamente o mesmo utilizada para aderir a fase ativa nos catalisadores estruturados. As amostras foram pesadas novamente.

As pequenas amostras foram imersas em água destilada e submetidas a ultrassom com frequência de 40 kHz e potência de 132 W durante 30 minutos. O equipamento utilizado para submeter as amostra ao ultrassom foi uma lavadora ultrassônica da marca Unique modelo USC - 1800, que se encontra no departamento de Engenharia Química da UEM. Após o ultrassom, as amostras foram para estufa a 100 °C durante 30 minutos para secar e pesadas em seguida. A diferença de catalisador antes e depois do teste de aderência foi mensurada e os valores avaliam a estabilidade mecânica do catalisador.

### **3.4. Testes Catalíticos**

Os experimentos foram realizados num módulo reacional construído pelo próprio departamento de Engenharia Química da UEM e se encontra no Laboratório de Catálise.

#### **3.4.1. Descrição do Módulo Reacional**

O módulo é composto por diversas partes e a alimentação do módulo é feita separadamente entre os líquidos e os gases, que se misturam ao final do evaporador.

Os gases possuem controle de alimentação separado, no entanto se misturam antes de entrar no evaporador. A alimentação do gás  $N_2$  é controlada por um controlador de fluxo da marca MKS, modelo 1179A53CS1BV-S, enquanto o gás  $H_2$ , utilizado na ativação dos catalisadores, possui sua alimentação controlada apenas por uma válvula reguladora manual. As medidas das alimentações foram tomadas na forma de vazão volumétrica por minuto (mL/min) ao final do módulo reacional utilizando um fluxômetro de bolhas fabricado pela própria universidade.

Os reagentes líquidos, uma mistura previamente preparada com água deionizada e etanol anidro, foram alimentados por meio de uma bomba peristáltica, passando por um rotâmetro e pelo evaporador antes de entrar no reator.

O evaporador possui dois tubos separados que se unem no final, por um tubo passa a mistura líquida e pelo outro a mistura gasosa. O primeiro, utilizado para evaporar os líquidos, possui formato de espiral e conta com um poço para acoplar um termopar, o segundo com formato de onda quadrada serve para aquecer a mistura gasosa na mesma temperatura do tubo em espiral. O aquecimento é feito por uma resistência de  $23 \Omega$  revestida por miçangas de cerâmica que evitam o contato da resistência com outras partes metálicas.

O conjunto é revestido por lã de rocha, fita de isolamento térmico e folha de alumínio para melhor aproveitamento do calor gerado pela resistência.

O forno que aquece o reator é bipartido, conta com duas resistências de cerâmicas de radiação infravermelha e é isolado por lã de rocha e uma carapaça metálica.

O reator é feito de aço inoxidável torneado, apresentando diâmetro interno de 15 mm e 154 mm de comprimento, totalizando um volume interno de  $27 \text{ cm}^3$ . Possui um poço para termopar e foi colocado em seu interior um tubo de diâmetro externo de 15 mm e parede de 1,5 mm, com 50 mm de comprimento para melhor dispersar os reagentes que entram por um orifício pequeno de 3 mm no reator. Não foi utilizado quaisquer outros materiais inertes no reator.

Na saída do reator, fora do forno, encontra-se um tubo em forma de interrogação com uma válvula de retenção para evitar possíveis refluxos e um poço para termopar. Este tubo possui uma resistência envolta em miçangas de cerâmica e é envolto com lã de rocha e fita isolante.

O condensador é constituído por um tubo metálico e uma serpentina em seu interior. É resfriado por água do banho a 7 °C.

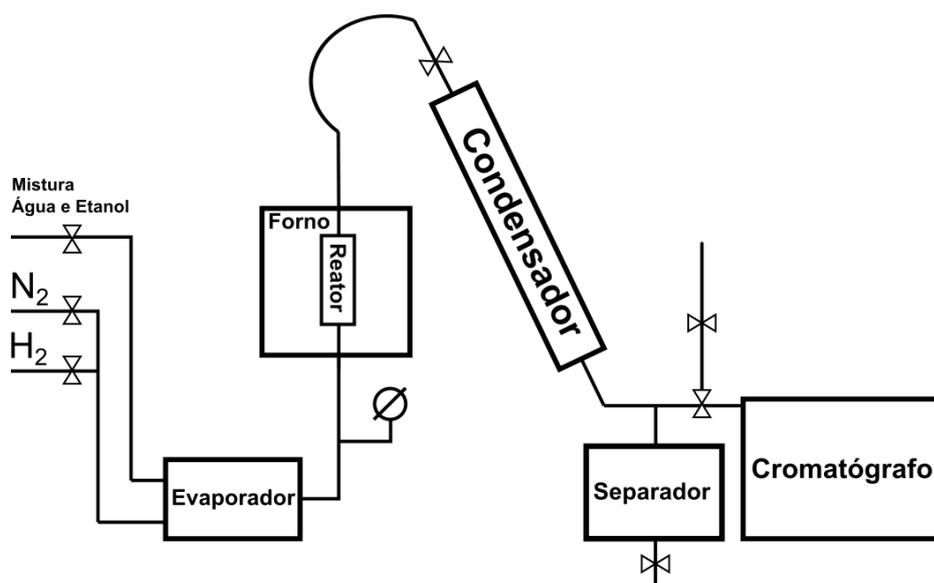
A água de banho também é utilizada para resfriar um separador que se encontra logo após o condensador. Nesse separador, os produtos líquidos e os reagentes são coletados. Os gases saem por duas válvulas reguladoras e, quando abertas, vão de encontro a um fluxômetro de bolhas onde se realiza as medidas de vazão.

Fechando uma das válvulas no final do módulo, os gases são enviados para o cromatógrafo a gás Trace GC ThermoFinnigan, conectado em linha para análise.

O cromatógrafo é equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira Molecular 13X e Porapak N.

O líquido coletado no separador foi reservado para ser analisado no cromatógrafo a gás Varian 3300, equipado com detector de condutividade térmica, coluna capilar com 10 % Carbowax 20M em CHR W HP.

A Figura 13 mostra o esquema de montagem do módulo reacional contendo o cromatógrafo Trace GC ThermoFinnigan conectado em linha.



**Figura 13:** Esquema do Módulo Reacional.

### 3.4.2. Reforma do Etanol

Antes de todas as reações de reforma de etanol, os catalisadores estruturados foram ativados *in situ* numa atmosfera redutora composta por 60 % de N<sub>2</sub> e 40 % de H<sub>2</sub> em volume, com vazão de 50 cm<sup>3</sup>/min, com programação de aquecimento do forno idêntica a mostrada na Figura 10.

Durante os testes reacionais foi utilizado N<sub>2</sub> como gás de arraste com razão molar de N/C de 2,5, totalizando em 66 cm<sup>3</sup>/min de gás nitrogênio, aproximadamente. A vazão de reagentes líquidos foi estabelecida em 0,25 g/min, e proporção molar água e etanol de 10:1.

Para analisar qualitativamente os resultados, foram feitos cálculos de seletividade dos produtos em base seca, excluindo-se apenas a água, como segue na equação (17):

$$Seletividade_i\% = \sum_i \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{total}} 100\% \quad (17)$$

Donde:

$\dot{n}$  : vazão molar média do produto;

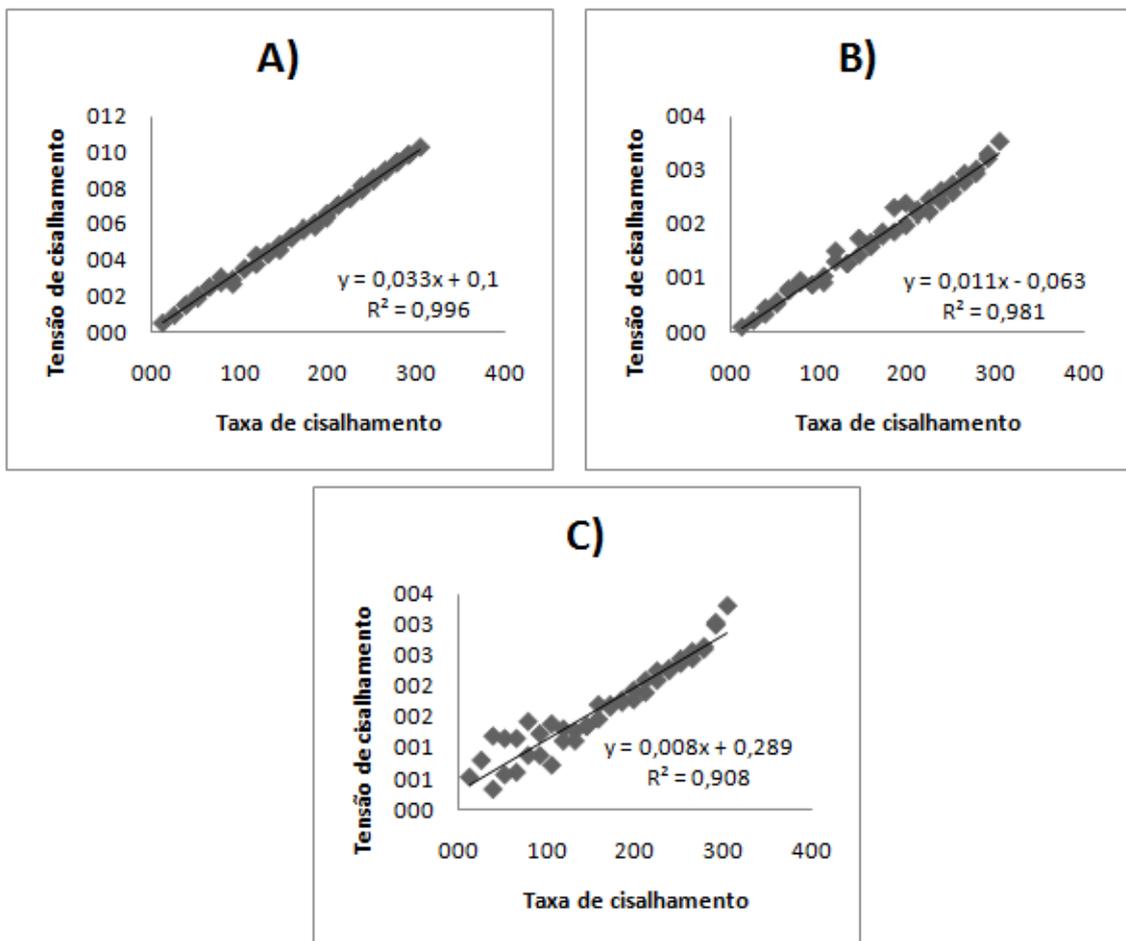
$i$  : componente da mistura;

$\dot{n}_{total}$  : vazão molar média dos produtos com exceção da água.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Viscosidade

A seguir são apresentados os resultados da aferição da viscosidade:



**Figura 14:** Resultado dos testes de viscosidade das *Slurries*. A) Gráfico de SA; B) gráfico de SN e C) gráfico de SC.

A partir da regressão linear e do coeficiente angular da reta ajustada, é possível obter a viscosidade dinâmica das dispersões na unidade centipoise (cP).

Na Tabela 2 são apresentados os valores das viscosidades em mPa.s e a quantidade de catalisadores e aditivos utilizados nas dispersões.

**Tabela 2:** Características das três dispersões catalíticas.

<b>Slurry</b>	<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	<b>% catalisador em massa</b>	<b>% agentes modificadores</b>
<b>SA</b>	33	17	1% PVOH 4% Alumina
<b>SN</b>	11	15	-
<b>SC</b>	8	15	-

O uso de agentes modificadores, também chamados de ligantes (*binders*), em pequena quantidade elevou a viscosidade da dispersão em três vezes. A alumina utilizada como modificador de dispersão foi preparada juntamente com a alumina do catalisador, mas não passou pela etapa de calcinação, foi apenas seca, mantendo a capacidade de se polimerizar em gel quando hidratada. No entanto SA foi a primeira a ser elaborada, e após a adição dos aditivos e vigorosa agitação houve o aparecimento de espumas que criam bolhas por entre os canais do monólito e prejudicaram o primeiro *dip-coating* do catalisador. Depois de removida a camada de espuma formada e agitando vagorosamente a dispersão foi possível realizar o *dip-coating* em um novo monólito, obtendo uma camada mais homogênea e satisfatória se comparado ao resultado quando havia espuma.

Uma vez que nem todas as partículas dos catalisadores possuem tamanho pequeno o suficiente para se manterem suspensas no meio aquoso a agitação vigorosa se fez necessária para remover essas partículas do fundo do frasco e mantê-las circulando no meio aquoso, podendo haver aglomeração de partículas também.

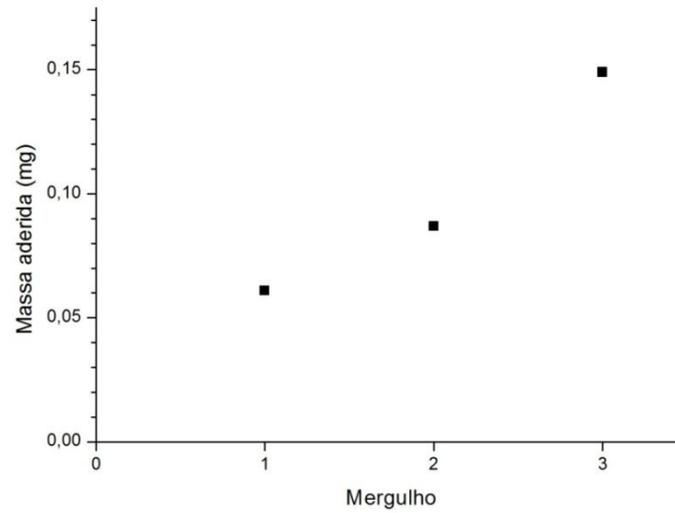
A fim de evitar problemas com a formação de espumas com a agitação que poderiam prejudicar o processo de *dip-coating* dos demais catalisadores, o uso dos agentes ligantes foi desconsiderado e utilizado apenas o catalisador com diâmetro médio de partícula de 0,045 mm. De fato as dispersões com ausência dos agentes não formaram espumas após agitação intensa, mas apresentaram valores de viscosidades inferiores. A diferença de viscosidade entre SC e SN se deve apenas às características dos catalisadores, donde SC apresenta maior repulsão interpartículas do que SN, verificado pela viscosidade menor. O custo da remoção

de agentes ligantes influenciou diretamente na viscosidade e no número de mergulhos necessários para aderir 300 mg de catalisador nos monólitos, no entanto as viscosidades alcançadas de 11 e 8 mPa.s são próximas e possuem comportamento semelhante frente ao número de imersões necessários, o que pode ser verificado na seção que segue.

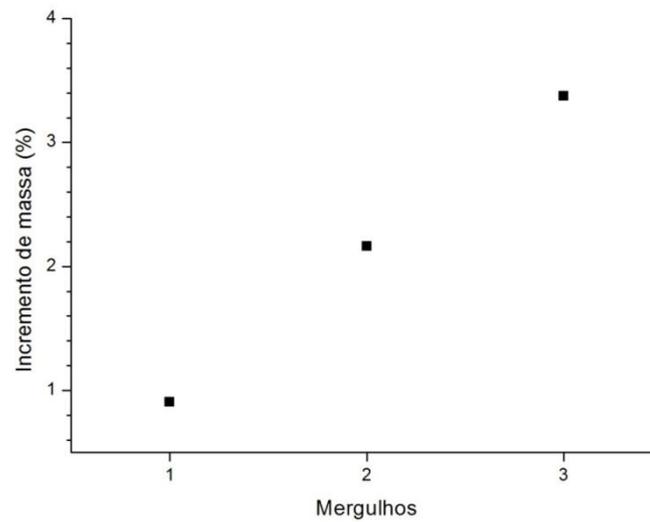
#### **4.2. Dip-coating**

A *slurry* preparada para o catalisador CSA apresenta 4 % em peso de álcool polivinílico, 1 % em peso de alumina gel e 17 % do catalisador já previamente impregnado, atingindo a maior viscosidade das três, 33 mPa.s, e obteve o menor número necessário de imersões para atingir a marca aproximada de 300 mg. No entanto a alta viscosidade refletiu na baixa homogeneidade superficial.

As Figuras 15 e 16 demonstram a quantidade de massa aderida por mergulho e percentual de massa por mergulho após a remoção por sopro de ar e secagem a 120 °C durante 30 minutos do CSA. É possível notar que há um aumento na quantidade de massa aderida por mergulho. No primeiro mergulho a quantidade aderida é maior que nos demais mergulhos, pois há interstícios que geram efeitos de borda, e a partir desse ponto a massa aderida por mergulho diminui e volta a subir do segundo para o terceiro mergulho. Isto está relacionado à diferença na rugosidade durante o processo. Na primeira imersão, há muitos pontos de ancoragem, como pode se verificar na Figura 18 que apresenta o MEV da placa calcinada, logo após a superfície se apresenta com menos pontos para as partículas se ancorar, reduzindo o percentual de massa aderida, no entanto com o decorrer dos mergulhos, as partículas que se aderem criam locais para as partículas dos próximos mergulhos. O incremento de massa tende a apresentar um comportamento linear como descrito por Guiotto *et al.* (2015) num diagrama de incremento de massa (%) versus número de mergulho.

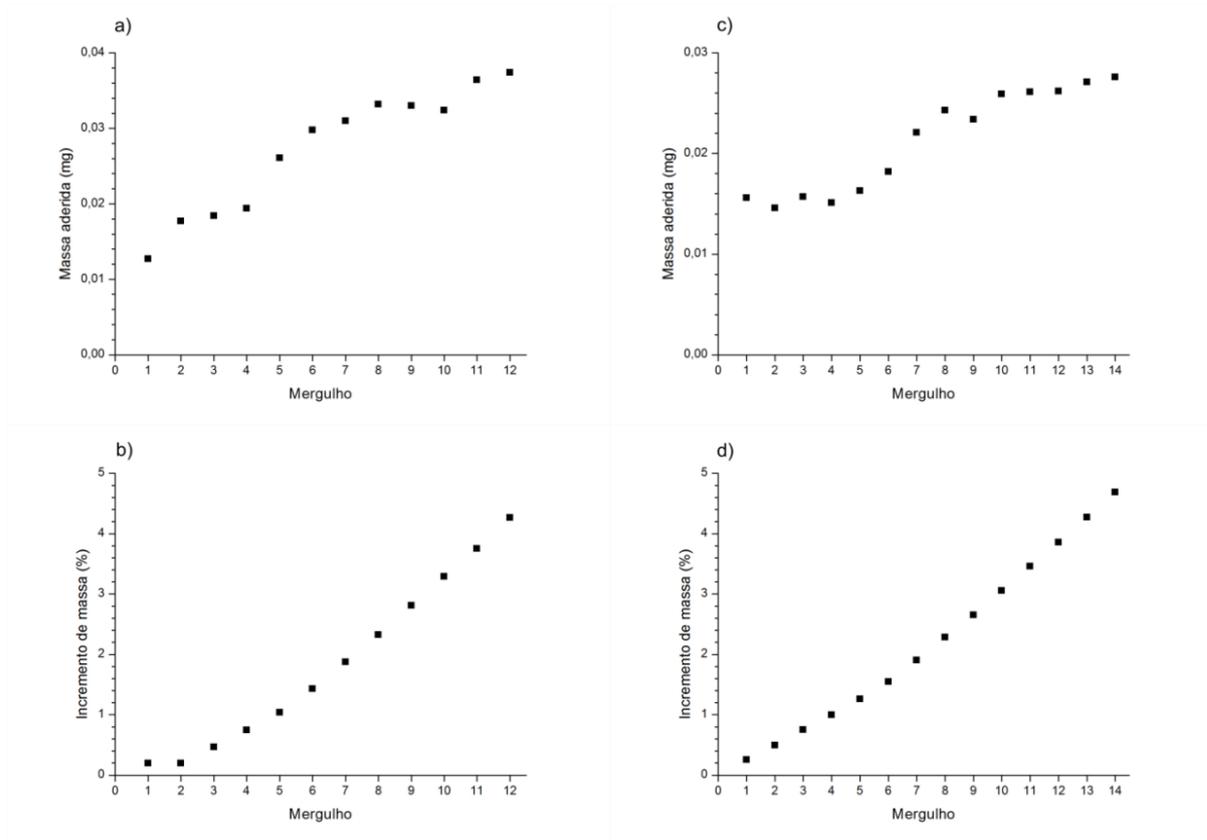


**Figura 15:** Quantidade de massa de catalisador aderida em cada mergulho para o catalisador CSA.



**Figura 16:** Percentual do incremento de massa em relação à massa total do catalisador final por cada mergulho para o CSA.

O comportamento linear é verificado com o uso de SN e SC, com diferença apenas na quantidade de mergulhos por conta das diferentes viscosidades.



**Figura 17:** *Dip-coating* dos monólitos para a produção de CSN e CSC. a) gráfico da quantidade de massa de catalisador aderida em cada mergulho do monólito na *slurry* SN; b) incremento de massa (%) em relação à massa total do catalisador por cada mergulho do monólito na dispersão SN; c) gráfico da quantidade de massa de catalisador aderida em cada mergulho na SC; d) incremento de massa (%) em relação à massa total do catalisador por cada mergulho da dispersão SC.

A diferença das viscosidades de 11 para 8 mPa.s variou apenas em dois mergulhos. Um ponto que pode influenciar na quantidade de catalisador aderido é a forma da remoção do excesso de *slurry* utilizada, sopro de ar. É de conhecimento na literatura que este método deve ser realizado cautelosamente (Sanz *et al.*, 2013 e Almeida *et al.*, 2010), uma vez que a velocidade do jato de ar não pode ser excessiva ou pode apresentar heterogeneidade da camada formada.

### 4.3. Teste de Aderência

A Tabela 3 apresenta os resultados do teste de aderência dos três catalisadores estruturados. No teste de aderência foi levado em conta apenas a massa inicial e final de catalisador aderido na superfície do monólito oxidado após o tratamento com ultrassom.

**Tabela 3:** Teste de aderência dos catalisadores estruturados. Quantidade percentual remanescente de catalisador no monólito metálico.

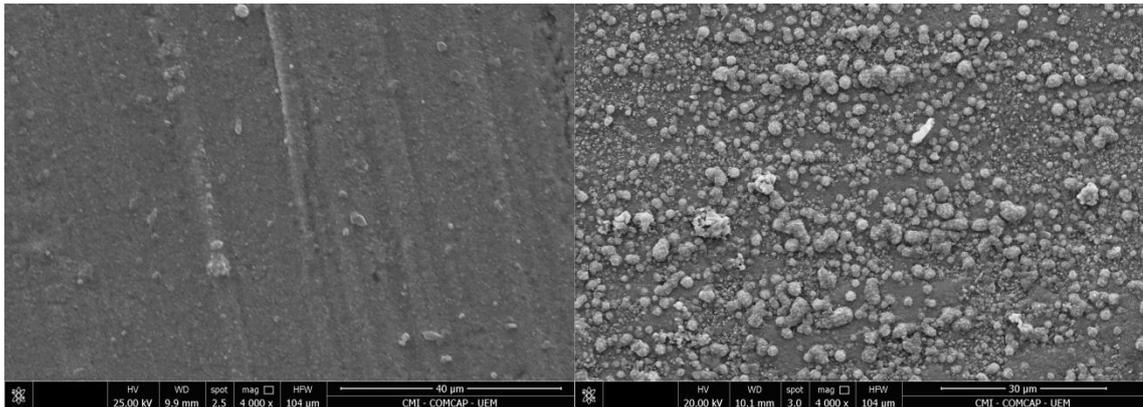
	<b>CSA</b>	<b>CSN</b>	<b>CSC</b>
<b>Aderência (%)</b>	54,97	66,10	78,95

Como esperado, a alta viscosidade de SA proporcionou pouca homogeneidade da camada catalítica aderida ao monólito, como pode ser verificado mais adiante no resultado de MEV apresentado na Figura 20. Pouca homogeneidade pode acarretar em camadas menos aderentes, como foi o caso do catalisador CSA.

Os demais catalisadores apresentaram aderências maiores e comportamento esperado em relação a influência da viscosidade da *slurry*, homogeneidade da camada catalítica e estabilidade mecânica. Observado o MEV das duas amostras CSN e CSC, Figuras 22 e 24 respectivamente, é possível verificar a diferença da homogeneidade da camada, sendo a camada mais homogênea e aderente aquela com catalisador CSC, aspecto esse que reflete diretamente na aderência. Apesar disso, o uso de agentes ligantes não se mostrou eficiente nesse estudo, muito provável por SA ser uma dispersão altamente viscosa e com partículas com grande atração entre si.

#### 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

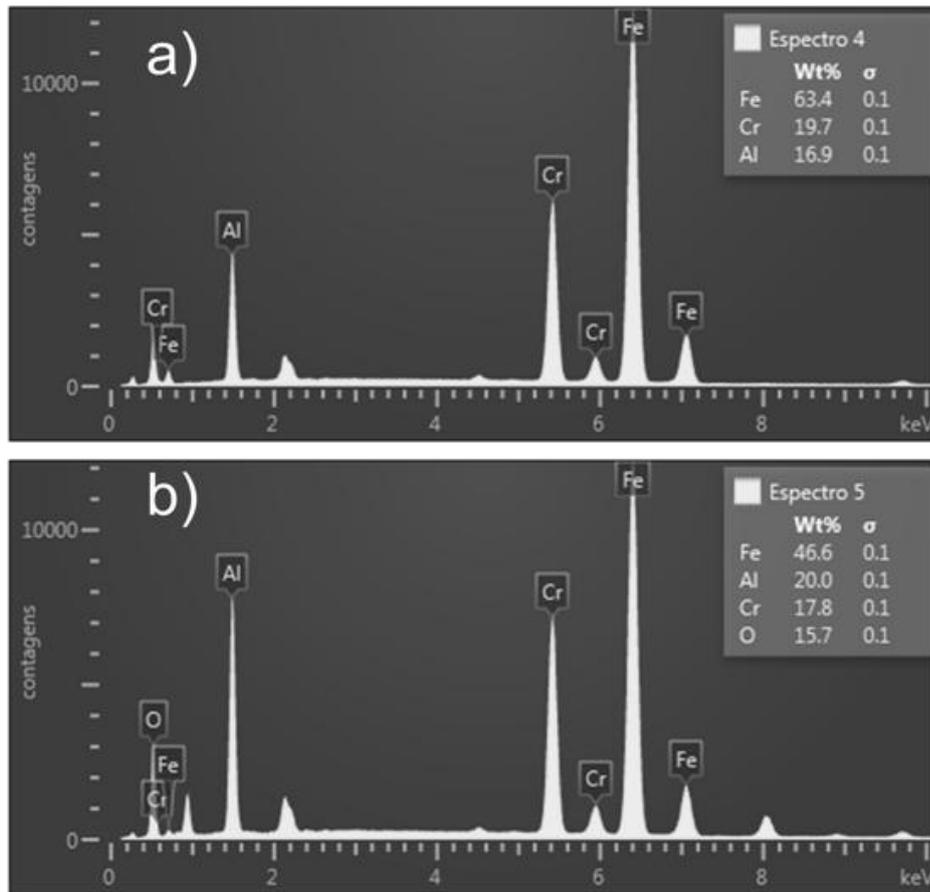
A Figura 18 apresenta a MEV de uma amostra do monólito metálico antes e depois do tratamento térmico a 900 °C por 24 h.



**Figura 18:** Microscopia eletrônica de varredura de amostra do monólito metálico. À esquerda: amostra nova; à direita: amostra após tratamento térmico a 900 °C durante 24 h.

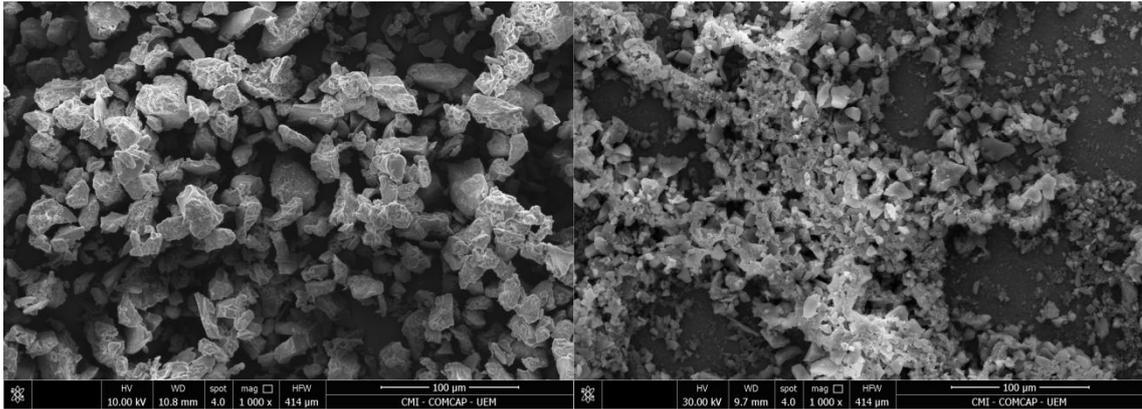
Como descrito na literatura (Echave *et al.*, 2013; Almeida *et al.*, 2010; Eleta *et al.*, 2009; Milt *et al.*, 2013), o tratamento térmico em atmosfera ambiente provocou oxidações na superfície do metal, aumentando assim sua rugosidade. Essa rugosidade por sua vez, auxilia na aderência da camada de catalisador a ser impregnado via método *dip-coating*. O aumento da rugosidade da placa é claramente notado na microscopia eletrônica.

O primeiro *dip-coating* que resultou na maior deposição de massa de catalisador em todos os monólitos pode ser associado à essa rugosidade formada pela oxidação dos metais e os efeitos de borda, principalmente da oxidação do alumínio, tanto presente na superfície como também do alumínio do interior da liga metálica, que gerou muitos pontos de ancoragem. Esses pontos de ancoragem ficaram alocados com pequenas partículas de catalisador e conseqüentemente após a primeira imersão a superfície se tornou mais suave, perdendo a alta capacidade de deposição pela ancoragem.



**Figura 19:** EDS das amostras do monólito sem recobrimento catalítico. a) Amostra sem tratamento; b) amostra com tratamento térmico para oxidação.

Pela análise EDS, que também é conhecida como EDX, (Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) realizada nas amostras, verifica-se a aparição do sinal de oxigênio e o incremento nas contagens do alumínio, indicando a oxidação da superfície, uma vez que esta análise somente identifica elementos químicos na superfície da amostra, ou numa profundidade muito pequena da qual o feixe de raios-X é capaz de penetrar. Portanto, o acréscimo das contagens referentes ao alumínio se refere ao alumínio que migrou para a superfície devido a oxidação térmica parcial do alumínio, formando assim a alumina que auxilia na ancoragem das espécies catalíticas.

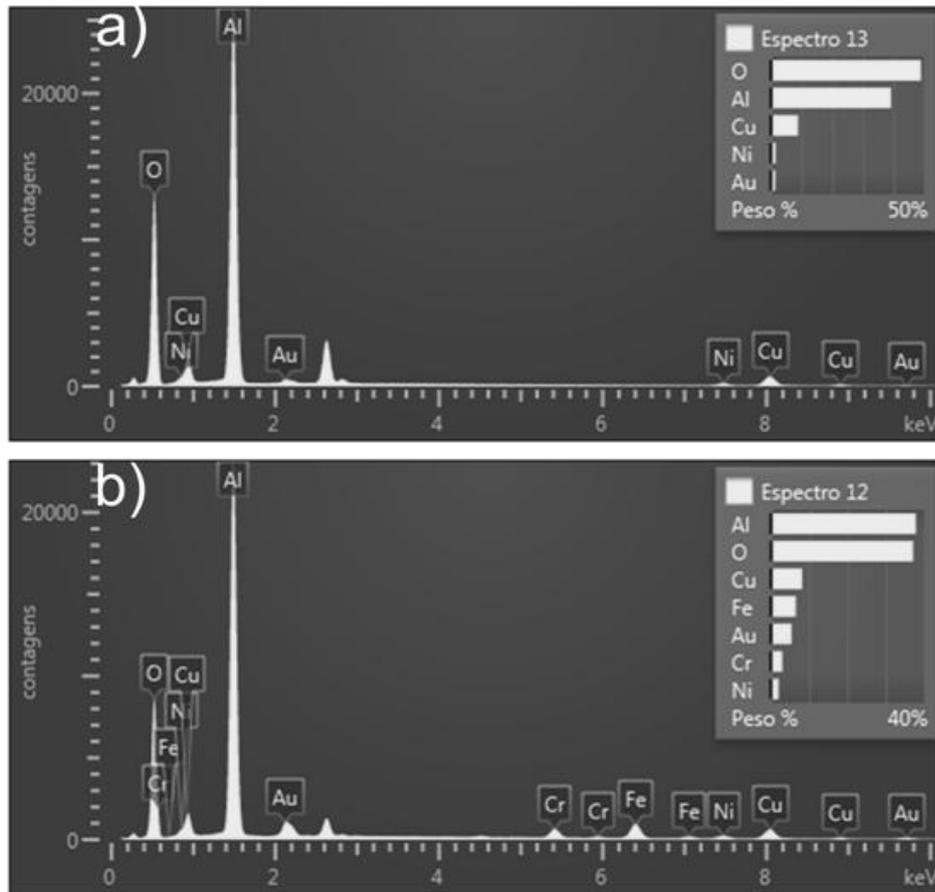


**Figura 20:** MEV do catalisador CSA. À esquerda encontra-se o catalisador em pó e a direita o catalisador aderido no monólito, ambas em mesma ampliação de 1000 x.

Na Figura 20, a imagem da esquerda é do catalisador em pó obtido a partir da secagem completa da *slurry* que contém os agentes ligantes: alumina e álcool polivinílico. A imagem da direita é do catalisador  $\text{CuNi/Al}_2\text{O}_3$  aderido no monólito. Em função da alta viscosidade apresentada por SA (33 mPa.s) as partículas de catalisador apresentaram baixa dispersão e pouca homogeneidade após o processo de *dip-coating*.

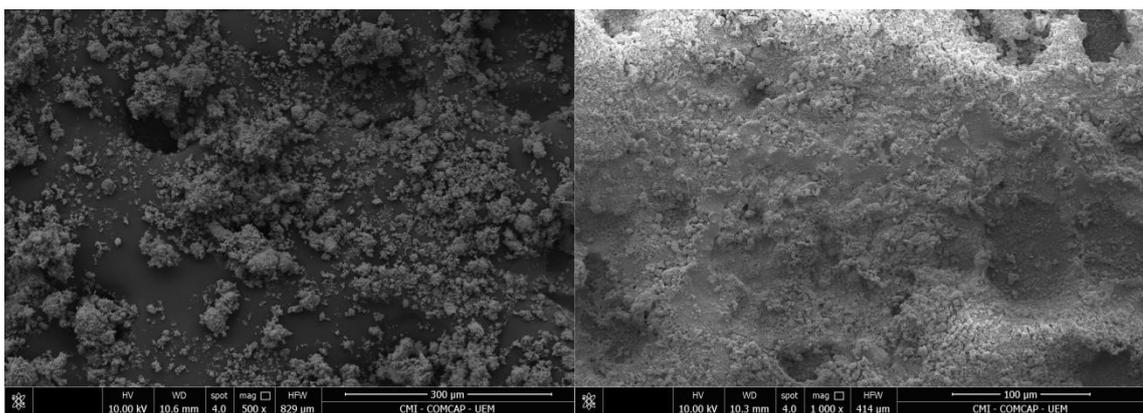
As partículas aderidas na placa possuem tamanhos menores que 15  $\mu\text{m}$ , enquanto que as do pó se encontram maiores, algumas com 30  $\mu\text{m}$ , pode ter ocorrido aglomeração de partículas após a secagem da *slurry* SA, uma vez que após a secagem não houve maceração, apenas a remoção do filme de álcool polivinílico que formou sobre o pó.

Comparando as análises de EDS do catalisador CSA e seu respectivo pó, comprova-se que a cobertura de fato não se fez completa e apresentou-se heterogênea, sinais de ferro e cromo são detectados, característicos da superfície do monólito. Os vales mostrados na MEV desse catalisador exibem a placa nua ou então uma camada catalítica muito fina da qual o feixe de raios-X foi capaz de penetrar e ser detectada pelo sensor do aparelho.

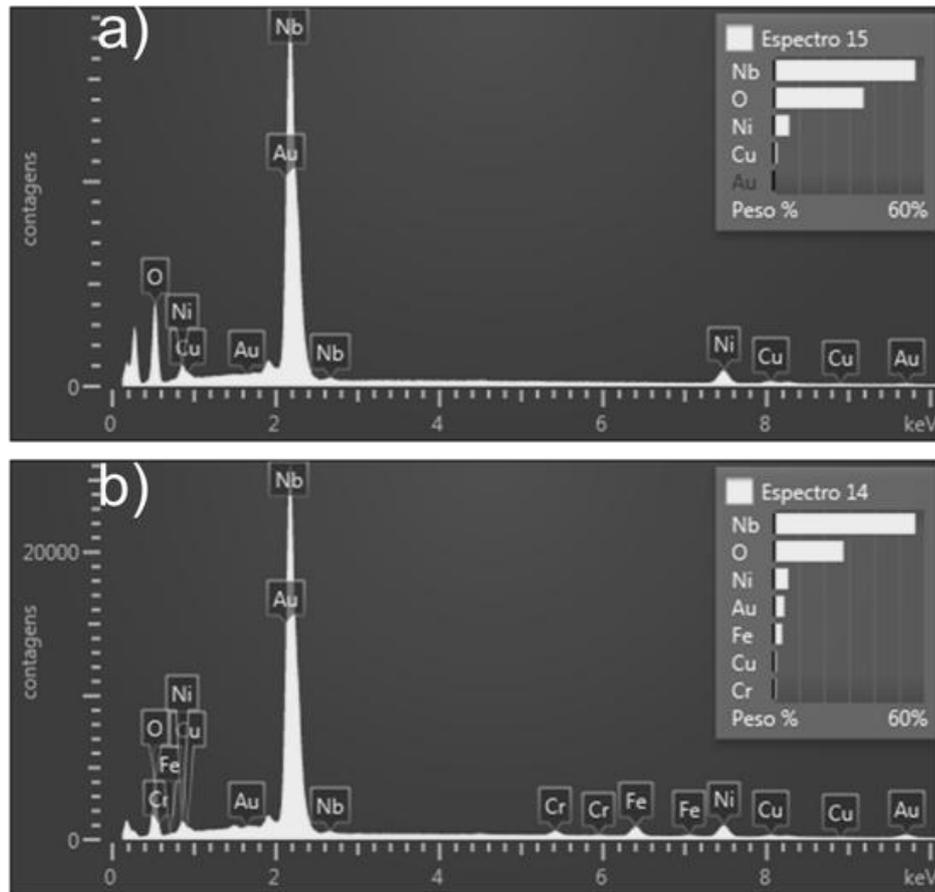


**Figura 21:** Análise EDS do CSA e seu respectivo pó. a) Catalisador em pó; b) catalisador aderido ao monólito.

Na sequência encontram-se os resultados de MEV do catalisador CSN.



**Figura 22:** MEV do catalisador CSN. À esquerda encontra-se o catalisador em pó e a direita o catalisador aderido no monólito.



**Figura 23:** Análise EDS do CSN e seu respectivo pó. a) Catalisador em pó; b) catalisador aderido ao monólito.

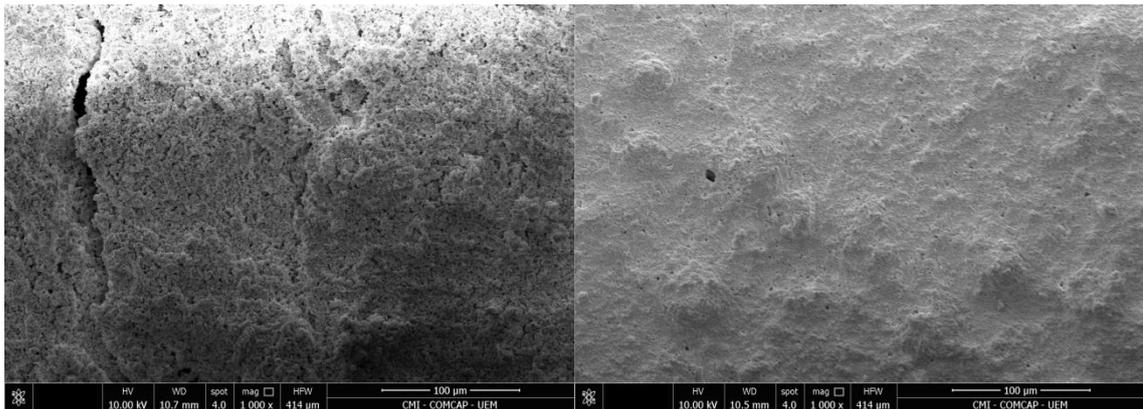
À esquerda, na Figura 22, encontra-se a microscopia do catalisador NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em pó, que apresentou quantidades significativas de aglomerados, no entanto quando imersos em água o aglomerado se desfaz e as partículas ficam dispersas, o resultado na imagem da direita comprova, pela maior homogeneidade, que a camada de catalisador NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta recobrindo a superfície de FeCrAl oxidada se comparado com o resultado obtido no catalisador CSA. No entanto, pelo EDS, a camada mais homogênea do CSN não foi suficiente para recobrir toda a superfície do monólito satisfatoriamente, apresentando pequenas contagens de ferro e cromo, provavelmente por apresentar finas camadas catalíticas nos vales, uma vez que a Figura 22 exibe uma rugosidade semelhante à do catalisador NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que fica aderido e não da superfície metálica oxidada.

É possível verificar a presença de cristais com tamanho menor que 5 µm. A viscosidade de SN próxima do limite inferior recomendado, 11 mPa.s, e a ausência

de agentes na dispersão favoreceu a homogeneidade com o custo de maior quantidade de mergulhos.

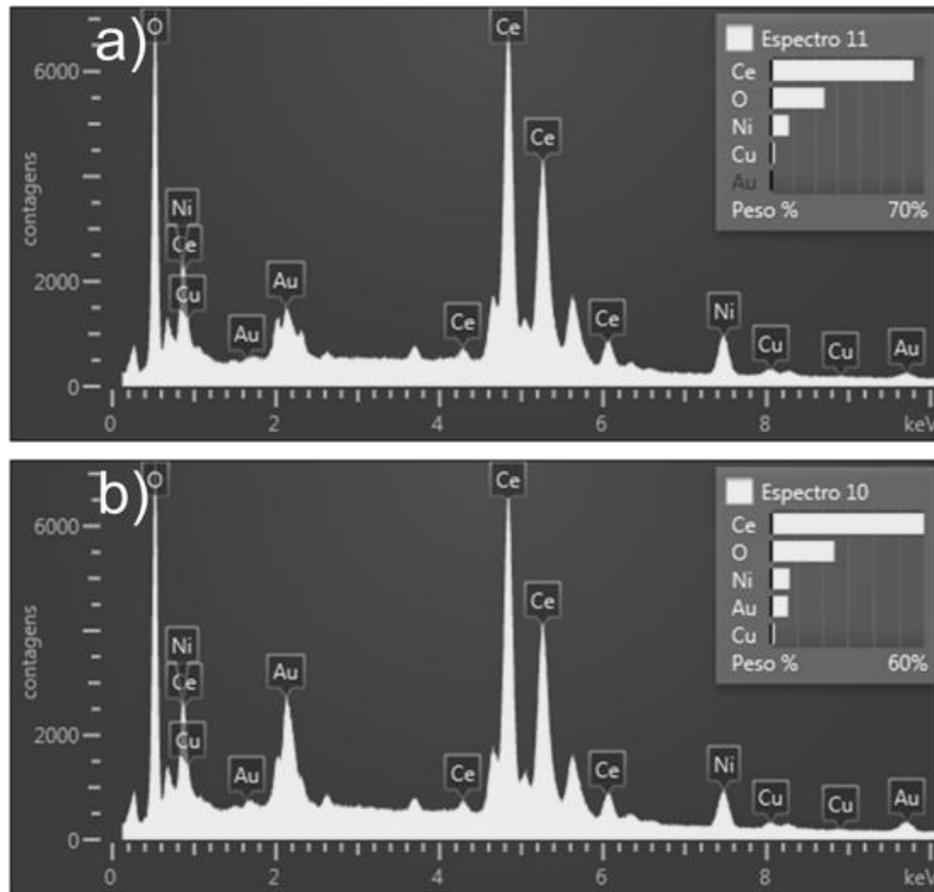
Esses resultados obtidos com CSA e CSN não são observados no catalisador CSC, na análise EDS não é notada a presença de ferro ou cromo, tampouco alumínio.

A Figura 24 exhibe a microscopia do catalisador CSC.



**Figura 24:** MEV do catalisador CSC. À esquerda encontra-se o catalisador em pó e a direita o catalisador aderido no monólito.

Dos três catalisadores, CSC apresentou superfície mais homogênea, em termos de visualização por MEV, após o processo de *dip-coating*, que foi verificada pela suavidade da superfície na imagem da direita da Figura 24, mas ainda apresentando pequenos cristais em meio à massa de catalisador aderido na superfície do monólito. Enquanto pó seco, o catalisador se apresenta aglomerado, no entanto as pequenas partículas obtidas se dispersam com grande facilidade quando adicionadas à água deionizada na ausência de agentes ligantes, sendo possível verificar pela baixa viscosidade apresentada pela *slurry* SC (8 mPa.s), que assim como a *slurry* SN, teve o custo de um número maior de mergulhos no processo de *dip-coating*.



**Figura 25:** Análise EDS do CSC e seu respectivo pó. a) Catalisador em pó; b) catalisador aderido ao monólito.

## 4.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - (FT IR)

### 4.5.1. Catalisador CSC - NiCu/CeO<sub>2</sub>

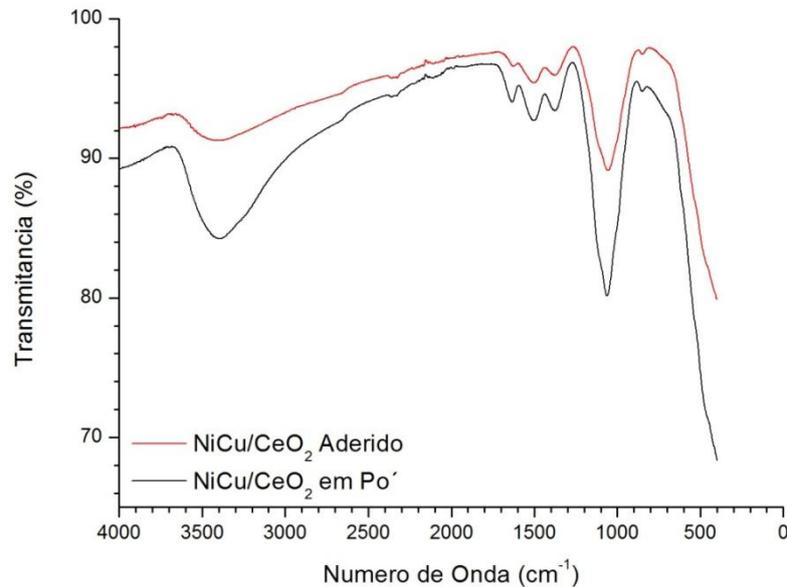
A Figura 26 exibe o resultado de FT IR para o catalisador CSC.

De acordo com Pop *et al.* (2015) as bandas correspondentes ao estiramento das ligações de Ce-O situam-se aproximadamente em 800 cm<sup>-1</sup>. Já as bandas próximas de 1620 cm<sup>-1</sup> ficam relacionadas com o modo de vibração das ligações H-O-H, devido à adsorção de água presente no ar (Pop *et al.*, 2015; Marin *et al.*, 2006).

A banda que abrange de 3000 a 3500 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente, corresponde ao estiramento -OH (Marin *et al.*, 2006).

Os espectros diferem apenas em intensidade, já que exibem uma configuração semelhante de picos e vales, portanto a influencia do monólito na superfície catalítica se fez pequena ou nula para esta análise. E pelo uso do

acessório de ATR e a forma como é realizada a análise, por reflexão dos raios na superfície da amostra, é possível afirmar que o catalisador recobriu a superfície do monólito e que não houve interações químicas significativas entre o catalisador e o metal, ou se houve existe camada de catalisador que recobre essa configuração.



**Figura 26:** Análise FT IR - ATR dos catalisadores de NiCu/CeO<sub>2</sub>.

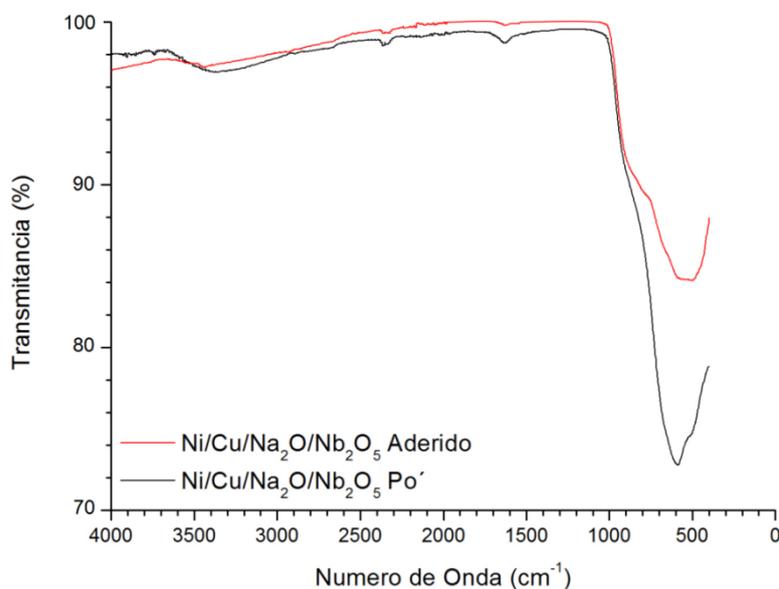
#### 4.5.2. Catalisador CSN - NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Na Figura 27, o ombro que acontece nas proximidades de 800 cm<sup>-1</sup> refere-se à ligação Nb-O-Nb, o mesmo ocorre com as bandas entre 740 e 580 cm<sup>-1</sup> (Ikeya e Senna 1988), caracterizando estrutura cristalina do pentóxido de nióbio. De acordo com Graça *et al.*, (2013) as bandas de 800 cm<sup>-1</sup> e 550 cm<sup>-1</sup> são características do T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estrutura ortorrômbica.

A banda que se destaca próximo de 1600 cm<sup>-1</sup> é indicativa de sítio ácido de Lewis (Datka *et al.*, 1992), sugerindo que mesmo com a dopagem do suporte com Na<sub>2</sub>O, o catalisador ainda se mantém ácido.

Comparando ambos espectros, é notável a diferença entre as linhas abaixo de 900 cm<sup>-1</sup>, indicando mudança parcial na estrutura do catalisador, mas mantendo-se cristalino. De acordo com Ikeya e Senna (1988), tal mudança ocorreu devido ao tratamento térmico realizado no final do processo de *dip-coating*. Modificação

referente à interação monólito-catalisador não são observadas e o recobrimento da camada catalítica se mostra satisfatório nos parâmetros da análise FT IR com o acessório ATR.



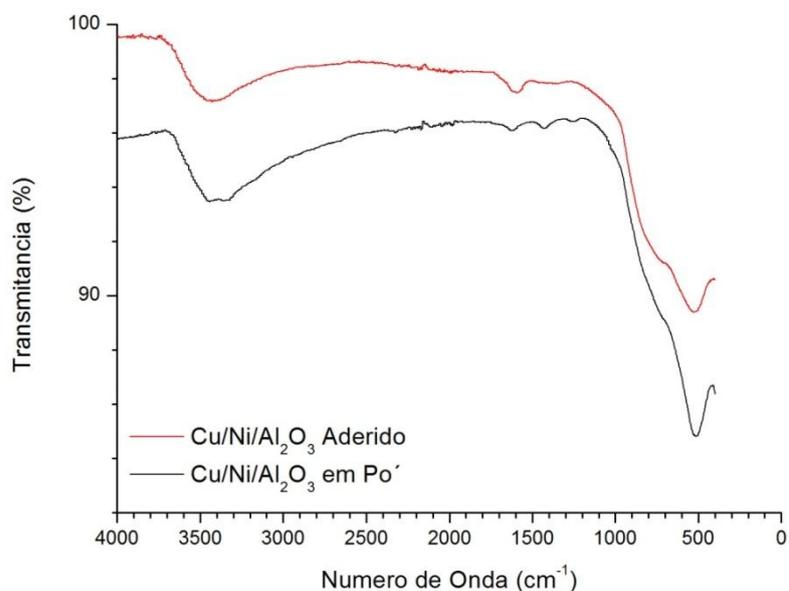
**Figura 27:** Análise FTIR - ATR dos catalisadores de NiCu/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 4.5.3. Catalisador CSA - CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No resultado do FTIR, apresentado na Figura 28, as bandas entre 3200 e 3600 cm<sup>-1</sup> do espectro estão relacionadas com a molécula da água, detectadas pelo estiramento do grupo -OH. Em bandas próximas de 1600 cm<sup>-1</sup> também pode ser observado outro grupo -OH relacionado à adsorção da água nas amostras (Tafreshi e Khanghah 2015; Hosseini *et al.*, 2011).

Os modos vibracionais apresentados entre 400 e 1000 cm<sup>-1</sup> das amostras analisadas representam a fase  $\gamma$  da alumina (Tafreshi e Khanghah 2015). Em 530 cm<sup>-1</sup> aproximadamente a configuração apresentada corresponde à coordenação octaédrica, AlO<sub>6</sub> (Asencios e Sun-Kou 2012).

De maneira geral é possível afirmar que tanto monólito metálico quanto o processo de *dip-coating* não causaram modificações significativas neste catalisador, com exclusão da quantidade de água que diminuiu após o *dip-coating*, assim como no catalisador CSC.



**Figura 28:** Análise FT IR - ATR dos catalisadores de CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.6. Análise Textural

Os resultados da análise textural foram obtidos a partir de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e estão apresentados na Tabela 4 a seguir.

**Tabela 4:** Análise textural das amostras dos diferentes catalisadores por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>.

Espécie	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Raio de poro (Å)
CSA	6,3	29,3
NiCu/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	68,7	29,7
CSN	2,4	18,6
NiCu/CeO <sub>2</sub>	32,0	16,5
CSC	4,1	18,6

O resultado para o catalisador em pó com CeO<sub>2</sub> mantém-se de acordo com a literatura, no entanto o resultado se encontra acima dos valores obtidos na literatura quando se trata do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, provavelmente pelo diâmetro das partículas serem muito

menores expondo quantidades maiores de superfície (Marin *et al.*, 2006, Dancini-Pontes *et al.*, 2015 e Alves Da Silva *et al.*, 2016), mas todos os catalisadores estudados situam-se na faixa dos mesoporosos, como esperado.

Analisando os raios dos poros, observa-se que o processo de *dip-coating* reduziu o tamanho dos poros do catalisador com suporte de pentóxido de nióbio. Essa redução de poros pode ser associada com o resultado obtido na análise FT IR, Figura 27, para essa espécie de catalisador, donde se verifica a variação do espectro do catalisador em pó e do catalisador aderido no monólito graças a uma pequena variação na estrutura cristalina do suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . No caso dos catalisadores contendo oxido de cério, a variação de estrutura após tratamento térmico de *dip-coating* não se faz significativa, ou inexistente, e que pode ser associado ao resultado FT IR, o qual não possui variações significativas no formato das bandas indicando estabilidade em relação à estrutura cristalina.

Martínez T. *et al.*, (2008), utilizando suportes de alumina e céria, e fase ativa de ouro em pequena quantidade, atingiram valores de área específica BET de 14 e 4  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente, quando aderidos em superfície metálica. No entanto os diâmetros de poro apresentam-se menores do que os valores obtidos por Martínez T. *et al.*, (2008), cujos diâmetros foram de 92 e 53 Å para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  respectivamente, provavelmente devido aos diferentes metais impregnados nos suportes e pela forma de preparo dos catalisadores. Pela literatura (Dancini-Pontes *et al.*, 2015), a impregnação com níquel e cobre reduz o diâmetro dos poros mas ainda se mantém na faixa de mesoporos.

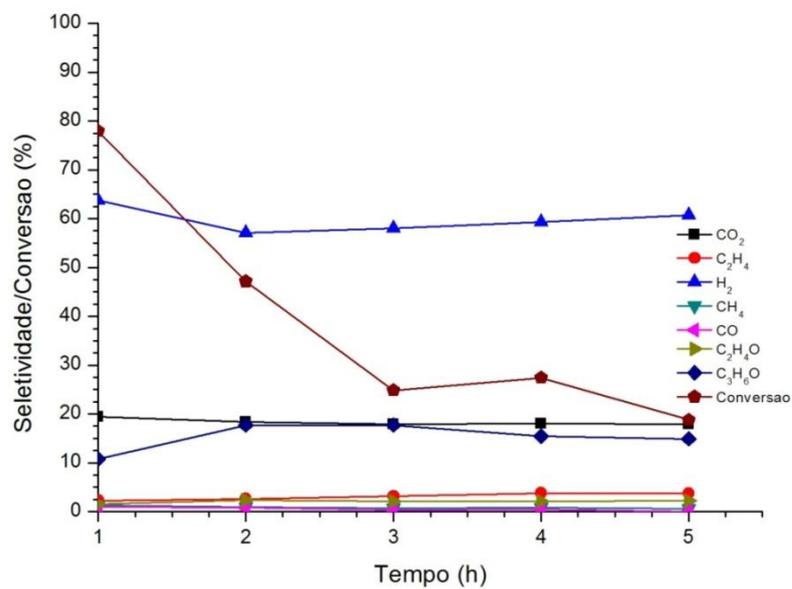
A redução da área superficial após o tratamento térmico do *dip-coating* sem aparente mudança na estrutura mesoporosa pode ser atribuído aos suportes se portarem como materiais meta-estáveis, onde tratamento térmicos ou hidrotérmicos adicionais produzem redução na área superficial sem afetar a estrutura mesoporosa (Pérez *et al.*, 2010).

Se utilizar o artifício de considerar apenas a área superficial BET com a exclusão do monólito, são obtidos os valores de 208,5, 46,6 e 73,9  $\text{m}^2/\text{g}$  para os catalisadores CSA, CSN e CSC, respectivamente. Esses novos valores ficam de acordo com o esperado na literatura quando se executa a exclusão do monólito.

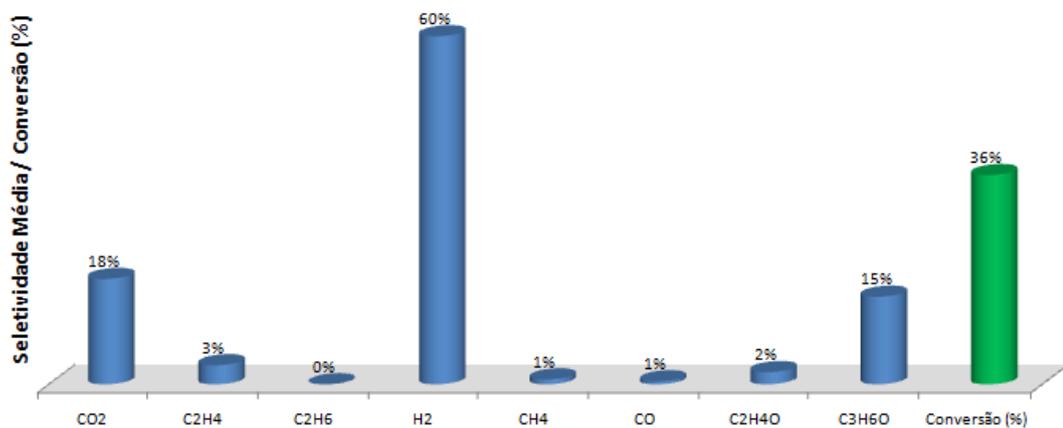
## 4.7. Testes Catalíticos

### 4.7.1. Catalisador NiCu/Ce<sub>2</sub>O - CSC

O uso do CSC apresentou queda na conversão acentuada com o tempo de reação, no entanto, esse catalisador demonstrou uma boa seletividade em relação ao gás hidrogênio e o resultado pode ser verificado nas Figuras 29 e 30.



**Figura 29:** Distribuição de produtos em função do tempo para a reação com CSC.



**Figura 30:** Seletividade média dos produtos e conversão média obtida na reação de reforma do etanol com CSC.

É possível notar a formação significativa de acetona para a reforma de etanol devido ao suporte  $\text{CeO}_2$ . Essa formação de acetona é proveniente do acetaldeído formado principalmente no contato com a fase ativa de Cu, então, por conta da capacidade de ceder e ganhar oxigênio de sua estrutura, o suporte de  $\text{CeO}_2$  leva à formação da acetona (Nishiguchi *et al.*, 2005). E de acordo com Rabenstein e Hacker (2008) o aparecimento desses produtos, acetaldeído e acetona, está ligado a reação de reforma incompleta, uma vez que são considerados como intermediários.

É proposto um mecanismo para essa reação por Nishiguchi *et al.*, (2005) a partir da desidrogenação do etanol que forma o acetaldeído, onde ocorre a condensação aldólica do acetaldeído:



Que por sua vez reage com o oxigênio presente na estrutura do  $\text{CeO}_2$  resultando num intermediário superficial:



E então, ocorre a desidrogenação e descarbonilação do intermediário, resultando na acetona:



O oxigênio da estrutura do catalisador deve ser constantemente repostado para que esse mecanismo ocorra continuamente, e é suposto que esse oxigênio é formado a partir da decomposição da água na superfície do suporte  $\text{CeO}_2$ :



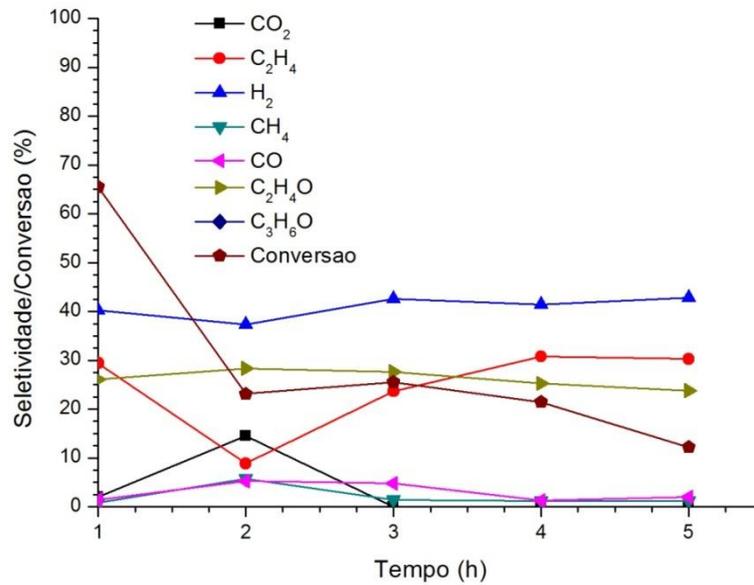
É importante notar que se espera da relação entre os mols de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  quando existe formação de outros produtos indesejados, com exclusão do CO e do coque, seja menor que 3. No entanto a relação apresentada situa-se logo acima de 3 para este teste, que pode ser explicada pela decomposição da água na superfície

do suporte de  $\text{CeO}_2$  quando existe a necessidade de reposição de  $\text{O}_{(s)}$  resultando na liberação de  $\text{H}_2$ . Essa idéia se complementa quando analisada a desativação do catalisador pela deposição de coque, que se apresentou bastante pronunciada. Embora a formação do coque cause a desativação, a reação de formação do mesmo não requer hidrogênio, aliada à baixa seletividade de eteno e principalmente de metano, a relação entre  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  pôde se manter.

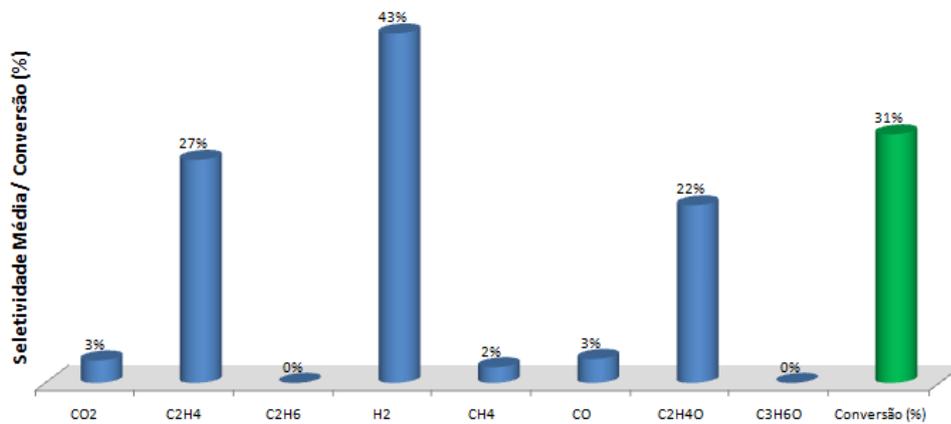
Outro fator que pode ter sido crucial para o baixo desempenho do catalisador frente à conversão é o alto fluxo da mistura de reagentes, aliado à formação de coque. Sharma *et al.*, (2016) conduziram um estudo com variação no fluxo molar de reagentes para a reforma do etanol utilizando catalisadores  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Rh}/\text{CeZrO}_2$ , verificando queda na conversão quando aumentado o fluxo. Então sugerem que o decréscimo da conversão está vinculado ao tempo diminuto de contato entre as fases, esse fator pode ter sido agravado ainda mais na reação executada no atual trabalho quando utilizado gás inerte para arraste.

#### **4.7.2. Catalisador $\text{NiCu}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - CSN**

O catalisador CSN apresentou seletividade intermediária para o hidrogênio, permanecendo próximo de 40 %. No entanto foi o catalisador com menor eficiência quanto à conversão, não apresentou traços de acetona, mas quantidades significativas de eteno e acetaldeído.



**Figura 31:** Distribuição de produtos em função do tempo para a reação com CSN.



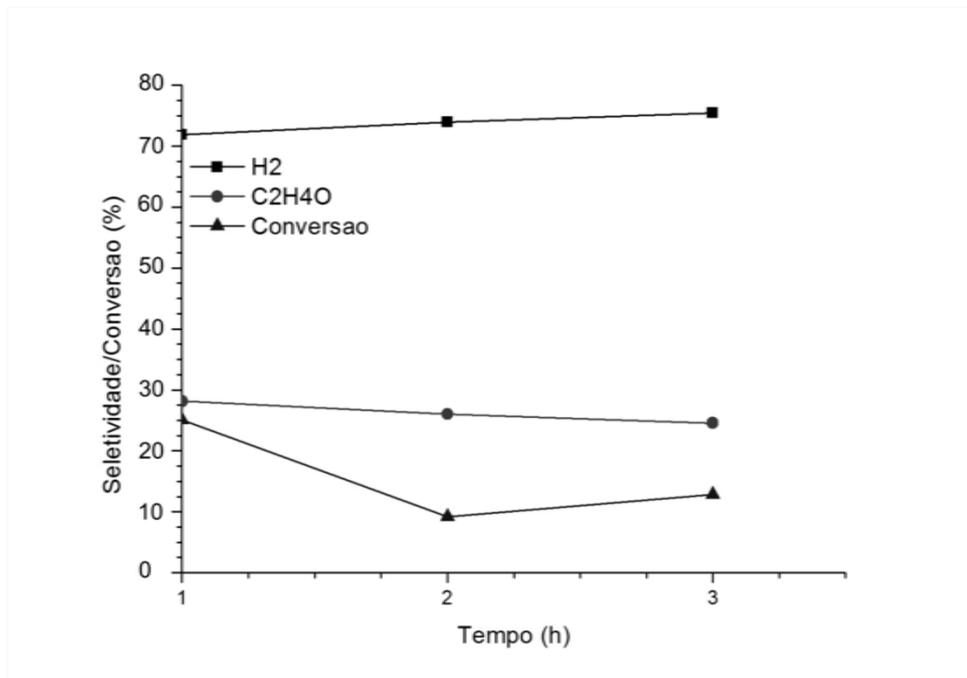
**Figura 32:** Seletividade média dos produtos e conversão média obtida na reação de reforma do etanol com CSN.

Alonso *et al.*, (2009) estudaram o suporte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nesse estudo eles verificaram a tendência de produção de eteno e di-etil-éter, ambos produtos de desidratação do etanol. Essa tendência é explicada pela acidez do suporte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. E seguindo pelo mesmo caminho, a aparição de acetaldeído, dos óxidos de carbono e do metano é devido à atividade do suporte.

Ainda relacionado ao estudo de Alonso *et al.*, (2009), a presença de dióxido de carbono está relacionada com o acetaldeído, que é decomposto em CO e CH<sub>4</sub>,

que é reformado em  $H_2$  e  $CO$  e por sua vez, convertido em  $CO_2$  pela reação de deslocamento gás-água.

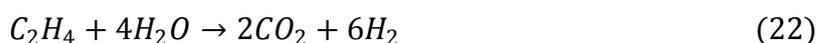
Alves Da Silva *et al.*, (2016) atribui que a formação de  $H_2$  se deve principalmente à decomposição do etanol, formando metano, monóxido de carbono e o hidrogênio. Esse argumento justifica a alta seletividade apresentada para o acetaldeído, que acaba não sendo consumido na reação. No entanto, ainda não é o suficiente para explicar a alta seletividade do mesmo, contrariando a literatura. Portanto, um teste foi realizado somente com o monólito, sem catalisador aderido, com as mesmas condições de reação dos demais testes durante 3 h. Nesse teste é notável a seletividade de hidrogênio, sendo a mais elevada, porém a seletividade para o acetaldeído se manteve alta, numa média de 26 %, o que pode explicar o aparecimento quando utilizado o CSN, como é possível verificar na Figura 33. Pelo MEV, é fácil notar áreas pobremente recobertas pelo catalisador que poderiam expor sítios ativos do monólito metálico e assim justificando essa seletividade inesperada para o acetaldeído.



**Figura 33:** Teste reacional utilizando somente o monólito metálico calcinado. Reação de 3 h de duração sob mesmas condições das demais reações de reforma com catalisadores estruturados.

Devido a grande presença de eteno houve grande formação de coque por polimerização a partir do mesmo, que justifica a queda repentina na conversão do catalisador CSN, donde os sítios ativos começam a ficar bloqueados pela presença

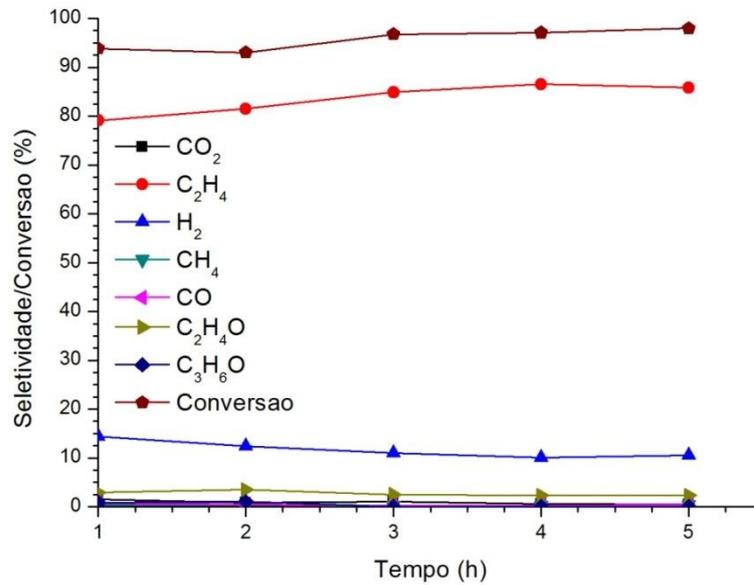
dos depósitos de carbono. Durante a reação, este catalisador, mesmo em um monólito de canais largos apresentou queda de pressão no sistema em alguns momentos do teste e em especial na segunda hora, valores baixos no entanto inesperados. A queda de pressão pode ter sido causada pelo incremento do volume de gases proveniente de reações de desidratação do etanol, decomposição do acetaldeído e reforma do metano, inclusive consumo de eteno por reforma a vapor (Kopyscinski *et al.*, 2013).



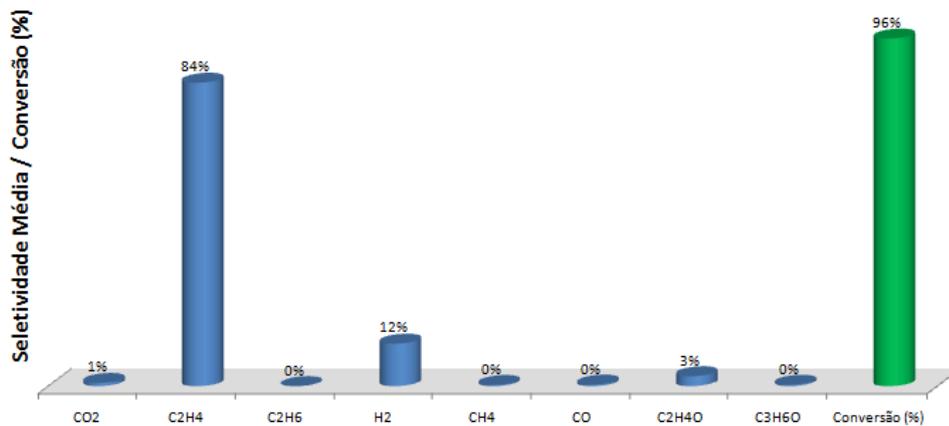
A ausência de acetona se deve ao fato já discutido com o uso do catalisador CSC, donde é necessário a presença de um sítio básico na superfície do catalisador para que o mecanismo de formação da acetona seja ativado. No entanto, o catalisador CSN possui característica ácida e ausente de sítios básicos.

#### **4.7.3. Catalisador CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CSA**

Dos três catalisadores testados, este apresentou a maior conversão, não sofreu com diminuição da atividade durante as 5 h de reação, no entanto teve a pior seletividade ao hidrogênio, não sendo um catalisador satisfatório para a reforma do etanol com vapor d'água com o objetivo de produzir hidrogênio. A alta conversão desse catalisador pode ser atribuída à elevada área superficial apresentada de 208,54 m<sup>2</sup>/g, quando utilizado o artifício de desconsiderar o monólito.



**Figura 34:** Distribuição de produtos em função do tempo para a reação com CSA.



**Figura 35:** Seletividade média dos produtos e conversão média obtida na reação de reforma do etanol com CSA.

Este catalisador se faz muito seletivo ao eteno. De acordo com Breen *et al.*, (2002) que realizaram um estudo com diversos catalisadores suportados em alumina na reforma a vapor do etanol, todos os catalisadores com alumina de suporte apresentaram alta seletividade para o eteno em temperaturas próximas de 500°C, e em alguns casos até em temperaturas acima, devido a atividade característica do suporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em promover a desidratação do etanol. Breen *et al.*, (2002)

sugerem ainda que o hidrogênio formado é produto gradual da decomposição do eteno.

Pode-se observar a principal atividade do cobre na formação de acetaldeído (Contreras *et al.*, 2014), e o níquel aparentemente colaborou com a formação de etileno. Observa-se a ausência de acetona nos produtos devido à característica ácida do catalisador, sendo ausente de sítios básicos como já discutido anteriormente. Assim como também discutido na seção de reforma com o catalisador CSN, a formação de acetaldeído pode ter sido consequência de partes do monólito com fina camada de catalisador aderido que permitiu que este atuasse, no entanto em grau muito diminuto frente à conversão apresentada característica do catalisador CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disperso na superfície do monólito.

## 5. CONCLUSÃO

Os catalisadores estudados apresentaram capacidade de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol, sendo o catalisador CSA o menos efetivo, produzindo grande quantidade de eteno. Cada catalisador se mostrou único na reação de reforma, suas características e desempenhos se devem ao suporte empregado, em outras palavras, o suporte utilizado nos catalisadores atuou com grande influência sobre o mecanismo de reação.

A estrutura metálica empregada para impregnar os catalisadores não alterou significativamente as características principais dos catalisadores. Os resultados obtidos quando comparados com a literatura sugerem que a influência dessa estrutura de FeCrAlloy oxidada não é de grande significância no mecanismo de reforma do etanol e não altera as propriedades catalíticas dos catalisadores. A estrutura apenas atuou onde a camada catalítica recobriu pobremente o monólito devido à heterogeneidade apresentada, formando alguns produtos que a princípio não eram esperados, como o acetaldeído verificado nos catalisadores CSN e CSA, e inexistente no catalisador CSC que apresentou camada homogênea que recobriu completamente o monólito. No entanto, o substrato metálico se fez importante na redução da perda de carga do sistema, como esperado.

O processo de *dip-coating* atendeu a proposta de criar uma camada catalítica nos suportes metálicos de maneira relativamente simples. Os tratamentos referentes a esse procedimento mantiveram algumas das propriedades particulares dos catalisadores, principalmente propriedades relacionadas à reação de reforma do etanol. As caracterizações realizadas nos catalisadores na forma de pó e aderidos na superfície metálica se apresentaram muito próximas uma das outras, donde as maiores diferenças foram na pequena variação de estrutura do suporte de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  graças à calcinação realizada após o processo de *dip-coating* para garantir melhor aderência do pó ao metal oxidado e também na área superficial dos catalisadores, diminuindo a área específica do catalisador  $\text{NiCu}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e aumentando a área específica do catalisador  $\text{NiCu}/\text{CeO}_2$ , quando apenas considerado o catalisador e não o monólito.

A baixa viscosidade das *slurries* SN e SC e a ausência de modificadores resultou num processo de *dip-coating* mais longo e demorado, graças à necessidade de mais mergulhos, mas por outro lado o resultado obtido foi bastante satisfatório,

com uma camada de catalisador bastante homogênea, principalmente no catalisador CSC. O uso da *slurry* altamente viscosa do catalisador CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou numa cobertura pouco homogênea e de baixa aderência quando comparado com o uso da *slurry* SC.

O uso do catalisador CSA na produção de hidrogênio se mostrou ineficiente, uma vez que houve alta seletividade para o eteno, média de 84 % na seletividade, contra a média de 12 % na seletividade para o hidrogênio, graças a forte influência do suporte de alumina, que se apresenta muito ácido e promove a desidratação do etanol. Apesar disso, esse catalisador se mostrou bastante ativo, apresentando a maior conversão dentre os três, e não apresentou queda na conversão devido à formação de coque.

O teste catalítico com CSN foi o que obteve maior diversidade de produtos, e também se mostrou o catalisador mais instável utilizado. Desativou rapidamente pela deposição de coque e ainda foi o único que apresentou queda de pressão, mesmo que pequena. A seletividade frente ao hidrogênio se manteve no intermédio entre os demais catalisadores utilizados, e a influência do suporte no teste catalítico se fez notável, apresentando óxidos de carbono e metano, além do eteno que é característico de um suporte ácido. A aparição do subproduto acetaldeído teve influência de pequenas áreas que expunham a estrutura metálica, comportamento que também ocorreu com o catalisador CSA, que apresentou áreas onde o monólito ficou exposto por conta da baixa homogeneidade da camada de catalisador, uma vez que o teste realizado com o monólito oxidado, sem catalisadores aderidos, apresentou somente formação de hidrogênio e acetaldeído, e uma baixa conversão devido à pequena área superficial que as superfícies metálicas apresentam.

O catalisador CSC se mostrou o mais promissor dentre os três utilizados nesse estudo. Sua seletividade para o hidrogênio foi a maior, com média de 60 %, e houveram poucos produtos intermediários. Porém, um desses produtos intermediários apresentados foi a acetona, conhecida por aparecer em reformas de alcoóis onde o catalisador utilizado possui sítios ácidos e básicos, no entanto a acetona pode ser facilmente separada, por ser um líquido em condições ambiente. O mecanismo de reação foi característico do suporte, donde há átomos de oxigênio envolvidos na reação que saem da estrutura do suporte de CeO<sub>2</sub>. Porém, o catalisador apresentou desativação acentuada por deposição de coque.

CSN e CSC apresentam a mesma fase ativa, 5 % Ni e 1 % Cu, mas possuem mecanismos de reação completamente diferentes, isso sugere que os suportes desses catalisadores se mostraram muito mais significativos na reação de reforma do etanol do que a fase ativa. O mesmo ocorre com o catalisador CSA donde os resultados sugerem maior atividade da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Entre os três catalisadores, destaca-se o catalisador CSC pela sua alta seletividade ao hidrogênio e o CSA pela alta conversão e estabilidade durante o período de 5 h.

Portanto, com os resultados obtidos é possível declarar que os objetivos propostos neste trabalho foram alcançados e servem como contribuição para o desenvolvimento das pesquisas relacionadas ao processo de *dip-coating* e da reforma do etanol com catalisadores estruturados.

## REFERÊNCIAS

AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A.; STOURNARAS, C. J.; et al. Deposition of nanophase doped-ceria systems on ceramic honeycombs for automotive catalytic applications. **Solid State Ionics**, v. 136–137, p. 1301–1306, 2000.

ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; et al. Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 25–33, 2010.

ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; ANDREO DOS SANTOS, O. A.; CAMARGO FERNANDES-MACHADO, N. R. Reactions over Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3333–3341, 2009.

ALVES DA SILVA, F.; DANCINI PONTES, I.; WURZLER, G. T.; et al. Production of hydrogen from bioethanol in Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> catalysts obtained by different preparation methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 19, p. 8111–8119, 2016.

ANJANEYULU, C.; COSTA, L. O. O. DA; RIBEIRO, M. C.; et al. Effect of Zn addition on the performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 519, p. 85–98, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.008>>. .

ASENCIOS, Y. J. O.; SUN-KOU, M. R. Synthesis of high-surface-area gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals : Pb ( II ), Cd ( II ) and Zn ( II ). **Applied Surface Science**, v. 258, n. li, p. 10002–10011, 2012.

AVILA, P.; MONTES, M.; MIRÓ, E. E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 109, n. 1, p. 11–36, 2005.

BICHON, P.; HAUGOM, G.; VENVIK, H. J.; HOLMEN, A.; BLEKKAN, E. Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 49, p. 38–45, 2008.

BREEN, J. P.; BURCH, R.; COLEMAN, H. M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 65–74, 2002.

CALVACHE-MUÑOZ, J.; PRADO, F. A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Cerium oxide

nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, n. May, p. 146–159, 2017. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.059>>. .

CASANOVAS A.; DE LEITENBURG C.; TROVARELLI A.; LLORCA J.; Catalytic Monoliths for Ethanol Steam Reforming; **Catalisys Today**, v. 138, p. 187-192, 2008.

CONTRERAS, J. L.; SALMONES, J.; COLÍN-LUNA, J. A.; et al. Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18835–18853, 2014.

CYBULSKI, A.; MOULIJN, J. **Structured Catalysts and Reactors**. Second Edi ed. Taylor & Francis Group, 2006.

DAN, M.; MIHET, M.; TASNADI-ASZTALOS, Z.; et al. Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Fuel**, v. 147, p. 260–268, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.050>>. .

DANCINI-PONTES, I.; DESOUZA, M.; SILVA, F. A.; et al. Influence of the CeO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H<sub>2</sub> production. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 66–74, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.032>>. .

DATKA, J.; TUREK, A. M.; JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts : An Infrared Spectroscopy Investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, p. 186–199, 1992.

DOMÍNGUEZ, M. I.; PÉREZ, A.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Metallic structured catalysts: Influence of the substrate on the catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 478, p. 45–57, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.028>>. .

ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; VELASCO, I.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Effect of the alloy on micro-structured reactors for methanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 213, p. 145–154, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.027>>. .

ELETA, A.; NAVARRO, P.; COSTA, L.; MONTES, M. Deposition of zeolitic coatings onto FeCrAlloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, n. 1–3, p. 113–122, 2009. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.030>>. .

ELIAS, K. F. M.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts applied to ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4407–4417, 2013.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Quarta ed. 2009.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 17, p. 7189–7196, 2009.

GANDÍA, L. M.; GURUTZE, A.; DIÉGUEZ, P. M. **Renewable Hydrogen Energy: An Overview**. 2013.

GERVASINI, A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. **Journal of Catalysis**, v. 131, n. 1, p. 190–198, 1991. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951791903352>>. .

GONZÁLEZ-GIL, R.; HERRERA, C.; LARRUBIA, M. A.; et al. Hydrogen production by ethanol steam reforming over multimetallic RhCeNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structured catalyst. Pilot-scale study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 38, p. 16786–16796, 2016.

GOYAL, N.; PANT, K. K.; GUPTA, R. Hydrogen production by steam reforming of model bio-oil using structured Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 2, p. 921–933, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.080>>. .

GRAÇA, M. P. F.; MEIRELES, A.; NICO, C.; VALENTE, M. A. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosize powders prepared by sol – gel – Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 177–182, 2013.

GUIOTTO, M.; PACELLA, M.; PERIN, G.; et al. Washcoating vs. direct synthesis of LaCoO<sub>3</sub> on monoliths for environmental applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 499, p. 146–157, 2015. Elsevier B.V. Disponível em:  
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X1500246X>>. .

HAN, S. J.; BANG, Y.; SONG, J. H.; et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over dual-templated Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Catalysis Today**, v. 265, p. 103–110, 2016. Elsevier B.V. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.041>>. .

HAN, S. J.; SONG, J. H.; BANG, Y.; et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Cu-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> xerogel catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 2554–2563, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.128>>. .

HILL, C. G. J.; ROOT, T. W. **Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. Second ed. 2013.

HOSSEINI, S. A.; NIAEI, A.; SALARI, D. Production of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Kaolin. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 1, n. August, p. 23–27, 2011.

HOU, T.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 132–148, 2015. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.023>>. .

IKEYA, T.; SENNA, M. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 105, n. 3, p. 243–250, 1988.

KITANO, T.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Acid property of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by impregnation method by using niobium oxalate solution: Effect of pH on the structure and acid property. **Catalysis Today**, v. 226, p. 97–102, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.053>>. .

KNÖZINGER, H.; BÜHL, H.; KOCHLOEFL, K. The dehydration of alcohols on alumina. XIV. Reactivity and mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 24, n. 1, p. 57–68, 1972.

KOPYSCINSKI, J.; SEEMANN, M. C.; MOERGELI, R.; BIOLLAZ, S. M. A.; SCHILDHAUER, T. J. Synthetic natural gas from wood: Reactions of ethylene in fluidised bed methanation. **Applied Catalysis A: General**, v. 462–463, p. 150–156, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.038>>. .

LIANG, Z.; GAO, P.; TANG, Z.; LV, M.; SUN, Y. Three dimensional porous Cu-Zn/Al foam monolithic catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol in microreactor. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 21, n. July, p. 191–199, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.05.023>>. .

DE LIMA, S. M.; DA SILVA, A. M.; DA COSTA, L. O. O.; et al. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v.

268, n. 2, p. 268–281, 2009. Elsevier Inc. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.025>>. .

LLORCA, J.; CORBERÁN V. C.; DIVINS N. J.; FRALIE, R. O.; TABOADA E.;  
Renewable Hydrogen Technologies Production, Purification, Storage, Applications  
And Safety - Hydrogen from Bioethanol; 2013, p.135-169.

LUONG, N. T.; YAMASUE, E.; OKUMURA, H.; ISHIHARA, K. N. Adhesion Properties  
of Milled CuO-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Metallic Substrate for Automotive Catalytic  
Converter. **Particulate Science and Technology**, v. 32, n. 5, p. 529–536, 2014.  
Disponível em:  
<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02726351.2014.920442>>. .

MARIN, F.; SCHO, B.; BARONETTI, G.; et al. Synthesis of Copper-Promoted CeO<sub>2</sub>  
Catalysts. , , n. 25, p. 1945–1950, 2006.

MARTÍNEZ T, L. M.; FRÍAS, D. M.; CENTENO, M. A.; et al. Preparation of Au-CeO<sub>2</sub>  
and Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AISI 304 austenitic stainless steel monoliths and their performance in  
the catalytic oxidation of CO. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2–3, p.  
390–397, 2008.

MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of  
hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation.  
**Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094–4123, 2012.

MCNAUGHT A.D.; WILKINSON, A. IUPAC. Copeidum of Chemical Terminology.  
Blackwell Scientific Publications, p. 1670, 2014. Disponível em:  
<[http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf%5Cnhttp://goldbook.iupac.org/I03352.html%0Ahttp://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf%5Cnhttp://goldbook.iupac.org/I03352.html%0Ahttp://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf%5Cnhttp://goldbook.iupac.org/I03352.html%0Ahttp://goldbook.iupac.org/I03352.html](http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf%5Cnhttp://goldbook.iupac.org/I03352.html%0Ahttp://goldbook.iupac.org/I03352.html%0Ahttp://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf%5Cnhttp://goldbook.iupac.org/I03352.html%0Ahttp://goldbook.iupac.org/I03352.html)>. .

MESHESHA, B. T.; BARRAB??S, N.; LLORCA, J.; et al. PdCu alloy nanoparticles on  
alumina as selective catalysts for trichloroethylene hydrodechlorination to ethylene.  
**Applied Catalysis A: General**, v. 453, p. 130–141, 2013. Elsevier B.V. Disponível  
em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.019>>. .

MIELNIK, O.; SERIGATI, F.; GINER, C. What Prospects for the Brazilian Ethanol  
Sector? **EuroChoices**, v. 16, n. 1, p. 37–42, 2017. Disponível em:  
<<http://doi.wiley.com/10.1111/1746-692X.12149>>. .

MILT, V. G.; IVANOVA, S.; SANZ, O.; et al. Au/TiO<sub>2</sub> supported on ferritic stainless  
steel monoliths as CO oxidation catalysts. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 169–  
177, 2013. Elsevier B.V. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.159>>. .

MORETTI, E.; STORARO, L.; TALON, A.; et al. Ceria-zirconia based catalysts for ethanol steam reforming. **Fuel**, v. 153, p. 166–175, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.077>>. .

MUROYAMA, H.; NAKASE, R.; MATSUI, T.; EGUCHI, K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1575–1581, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.083>>. .

NAQVI, M.; YAN, J. First-Generation Biofuels. **Handbook of Clean Energy Systems**, p. 1–18, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118991978.hces207>>. .

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15 SPEC. ISS., p. 3238–3247, 2007.

NISHIGUCHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; et al. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1–2, p. 273–277, 2005.

PALMA, V.; MARTINO, M.; MELONI, E.; RICCA, A. Novel structured catalysts configuration for intensification of steam reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 3, p. 1629–1638, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.162>>. .

PEELA, N. R.; MUBAYI, A.; KUNZRU, D. Washcoating of  $\gamma$ -alumina on stainless steel microchannels. **Catalysis Today**, v. 147, n. SUPPL., p. 17–23, 2009.

PÉREZ, H.; NAVARRO, P.; MONTES, M. Deposition of SBA-15 layers on FeCrAlloy monoliths by washcoating. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 325–332, 2010.

PERKINELMER. FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR). **PerkinElmer Life and Analytical Sciences**, p. 1–5, 2005. Disponível em: <[http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR\\_FTIR.pdf](http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf)>. .

POP, O. L.; DIACONEASA, Z.; MESAROȘ, A.; et al. FT-IR Studies of Cerium Oxide Nanoparticles and Natural Zeolite Materials. , 2015.

RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 1293–1304, 2008.

RODRIGUES, C. P.; KRALEVA, E.; EHRICH, H.; NORONHA, F. B. Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol. **Catalysis Today**, v. 273, p. 12–24, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.061>>.

SANZ, O.; ECHAVE, F. J.; ROMERO-SARRIA, F.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Advances in Structured and Microstructured Catalytic Reactors for Hydrogen Production. **Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety**, p. 201–224, 2013.

SANZ, O.; VELASCO, I.; REYERO, I.; et al. Effect of the thermal conductivity of metallic monoliths on methanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 273, p. 131–139, 2016.

SHARMA, P. K.; SAXENA, N.; ROY, P. K.; BHATT, A. Hydrogen generation by ethanol steam reforming over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/CeZrO<sub>2</sub> catalysts: A comparative study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 14, p. 6123–6133, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.137>>.

SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; et al. Steam reforming of ethanol using Cu-Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. November 2016, p. 89–103, 2000.

SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; UPADHYAY, S. N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. November 2016, p. 89–103, 2017.

SHEJALE, A. D.; YADAV, G. D. Cu promoted Ni-Co/hydrotalcite catalyst for improved hydrogen production in comparison with several modified Ni-based catalysts via steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11321–11332, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.052>>.

SONG, J. H.; HAN, S. J.; YOO, J.; et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-X/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (X = Mg, Ca, Sr, and Ba) xerogel catalysts: Effect of alkaline earth metal addition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 415, p. 151–159, 2016. Elsevier B.V. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.010>>. .

TAFRESHI, M. J.; KHANGHAH, Z. M. Infrared Spectroscopy Studies on Sol-gel Prepared Alumina Powders. **Materials Science**, v. 21, n. 1, p. 3–6, 2015.

ZAKI, M. I.; HUSSEIN, G. A. M.; MANSOUR, S. A. A.; EL-AMMAWY, H. A. Adsorption and surface reactions of pyridine on pure and doped ceria catalysts as studied by infrared spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 51, n. 2, p. 209–220, 1989.

ZAMARO, J. M.; ULLA, M. A.; MIRÓ, E. E. Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, n. 1, p. 25–33, 2005.