

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

**Influência de parâmetros no mecanismo
das reações de Reforma com vapor d'água
e Reforma oxidativa do etanol**

MSc. ISABELA DANCINI-PONTES

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2017

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

Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol

Isabela Dancini-Pontes

MSc., UEM, 2014

Engenheira Química, UEM, 2012

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

Coorientador: Prof. Dr. Marcos DeSouza

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

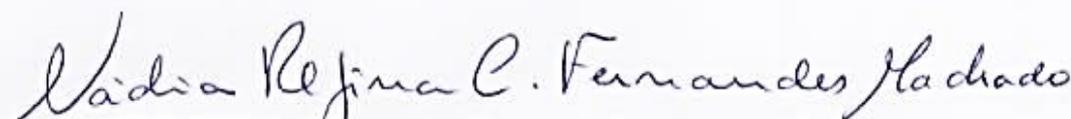
Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2017

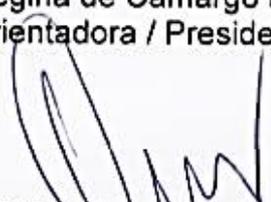
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Isabela Dancini Pontes perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 21 de fevereiro de 2017.

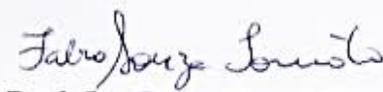
COMISSÃO JULGADORA



Prof.^a Dr.^a Nádya Regina de Camargo Fernandes Machado
Orientadora / Presidente



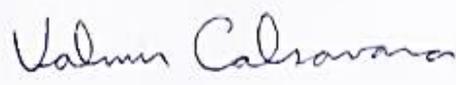
Prof. Dr. Marcos de Souza
Coorientador



Prof. Dr. Fabio Souza Toniolo
Membro



Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
Membro



Eng. Dr. Valmir Calsavara
Membro



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

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

D173i Dancini-Pontes, Isabela
Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol / Isabela Dancini Pontes. -- Maringá, PR, 2017.
xxii, 178 f. : il. col. fig. tabs

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

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

1. Reação catalítica (Engenharia química). 2. Etanol - Reação de reforma. 3. Hidrogênio - Produção. I. Fernandes-Machado, Nádia Regina Camargo, orient. II. Souza, Marcos 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

MRP-003563

“Eis que temos por felizes os que perseveraram firmes. Tendes ouvido da paciência de Jó e visteis que fim o Senhor lhe deu; porque o Senhor é cheio de terna misericórdia e compassivo. ” *(Tiago 5:11)*

Essa tese é dedicada

Ao meu marido Rodrigo, por me apoiar, encorajar, compreender e auxiliar e a Deus por torná-la possível.

Agradecimentos

- ✓ A Deus por ser meu Criador, Redentor e Mantenedor, quem me orientou em cada fase desse trabalho e me auxiliou em todos os momentos, me proporcionando sabedoria, disposição, saúde e coragem;
- ✓ Ao meu marido Rodrigo por ter me encorajado a seguir me aperfeiçoando e por me apoiar e me compreender em todos os momentos;
- ✓ Aos meus pais por me incentivarem a estudar desde criança e por me ensinarem a lutar por meus objetivos;
- ✓ À professora Nádia por ter me orientado verdadeiramente desde 2008, em minha iniciação científica e até o momento, dando-me a honra de aprender um pouco dos seus conhecimentos;
- ✓ Ao professor Marcos por ter aceito me coorientar;
- ✓ Ao Christian por ter me ensinado os primeiros passos no laboratório;
- ✓ Ao Valmir pela paciência, conselhos sábios e inteligentes e pela disposição em sempre ajudar;
- ✓ Aos colegas de laboratório pela ajuda, opiniões, sugestões, conselhos e apoio moral, em especial ao Fernando, à Patrícia, à Heveline, ao Jean, ao Cássio, à Tatiane, à Arielle, ao Edvan, ao Ramiro, ao Adriano, à Joelma, ao Felipe e à Maria Luiza;
- ✓ Aos técnicos do DEQ que estão sempre dispostos a nos auxiliar em momentos difíceis;
- ✓ Aos mecânicos do DEQ por estarem sempre prontos a nos auxiliar a resolver problemas difíceis;
- ✓ À Comcap pelas análises de TG, MEV e DRX;
- ✓ À minha segunda família da IASD Vila 7 por orarem por mim e me apoiarem, em especial à Ellen, ao Ornam, à Janayna, à Rose, à Marina e à Any;
- ✓ À Iracema pelo apoio e incentivo;
- ✓ À Capes pela bolsa de doutorado.

Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol

Autora: MSc Isabela Dancini-Pontes

Orientadora: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Coorientador: Marcos de Souza

Tese de Doutorado; 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, defendida em 21 de fevereiro de 2017.

RESUMO

Os problemas políticos e socioeconômicos causados pelos impactos ambientais decorrentes de fontes de energia poluidoras e não renováveis suscitaram maior interesse por fontes de energia renováveis e não poluentes. Um combustível que pode ajudar a suprir essa necessidade é o hidrogênio.

Para que o hidrogênio seja realmente um combustível renovável e limpo, a sua linha de produção precisa possuir essas características também. A reforma do etanol é um processo alternativo de produção de hidrogênio que atende essas exigências. A reforma do etanol é uma reação de alta complexidade e por isso, apesar de já haver diversas pesquisas sobre essa tecnologia, muitos fatores ainda precisam ser esclarecidos. Nesse contexto, esse trabalho visa fornecer informações importantes para a melhor compreensão da reforma do etanol. Para tanto, foram realizados testes de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol com diferentes suportes catalíticos com o intuito de compreender a contribuição de cada um deles no desenvolvimento dessa tecnologia. Foram testados três suportes de CeO_2 , sendo um na forma comercial e outros dois calcinados a diferentes temperaturas: 550 °C e 800 °C. Além desses, foram testados os suportes de Nb_2O_5 : puro, impregnado com Na_2O e impregnado com CeO_2 . O suporte CeO_2 calcinado a 800 °C apresentou menor desativação dentre os seis suportes testados, além de também ser o

que apresentou menor produção de produtos indesejáveis, como eteno, acetona e CO. O suporte de Nb₂O₅ impregnado com Na₂O apresentou modificações consideráveis nas suas características, quando comparado ao Nb₂O₅ puro. Essa dopagem propiciou menor formação de produtos indesejáveis, como eteno e também diminuiu a formação de coque. O estudo dos suportes propiciou a sugestão de que a produção de eteno e a polimerização do mesmo estão intimamente ligadas à concentração de grupos hidroxilas na superfície, quantificada pela análise de DTP-CO₂. Além disso, o estudo realizado com os suportes sugere que as reações de oxidação são catalisadas, isto é, dependem do catalisador empregado. Além do estudo realizado com os suportes, foi realizado um estudo estatístico para avaliar a contribuição da fase ativa (Ni e/ou Cu), da razão O₂/C₂H₅OH e da temperatura. Observou-se que o Ni e o Cu favorecem a rota reacional da reforma do etanol, diminuindo a produção de produtos de reações paralelas. O aumento da temperatura atuou no mesmo sentido, favorecendo a rota de reforma do etanol, especificamente, a reforma do metano proveniente de etapas anteriores. A presença do oxigênio influenciou significativamente algumas reações paralelas, como a oxidação parcial do etanol, a formação de eteno e o aumento da vazão de CH₄. Por fim, os resultados obtidos neste trabalho propiciaram a produção de um esquema de rotas reacionais que podem ser favorecidas, dependendo do sistema reacional testado. Ou seja, o método empregado do estudo estatístico foi inovador e trouxe contribuições significativas para a compreensão da reforma do etanol.

Influence of parameters in the reaction mechanisms of steam reforming and oxidative reforming of ethanol

Author: MSc Isabela Dancini-Pontes

Supervisor: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Supervisor: Marcos DeSouza

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, D-90-109; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in February, 21th 2017.

ABSTRACT

Socioeconomic and political problems caused by the environmental impacts of polluting and non-renewable energy sources have aroused an increasing interest for renewable and nonpolluting energy sources. Among the candidates for supplying this need is hydrogen. For hydrogen to fulfill the requirements for a renewable and clean combustible, its production line itself must have these characteristics. Ethanol reforming is an alternative hydrogen production process that meets these requirements. Nevertheless, despite the great number of investigations about this technology, ethanol reforming is a highly complex process and several points still need to be clarified. In this context, this work provides important information for a better comprehension of ethanol reforming. Inert and oxidative atmosphere tests were conducted with different catalytic supports with the aim of understanding the contribution of each of them to the process. Three CeO₂ supports were tested one, of which was from commercial source and two others were calcined at different temperatures, namely, 550 and 800 °C. Moreover, Nb₂O₅ supports were tested in three different ways, namely, in pure form, impregnated with Na₂O, and impregnated with CeO₂. The CeO₂ support calcined at 800 °C presented the smaller deactivation among the six tested supports, and it also presented the smaller flow rate of undesirable products, like ethene, acetone and CO. As for the Nb₂O₅ support impregnated with Na₂O, considerable modifications in its characteristics were observed relative to the pure support. This doping propitiated less undesirable

products, like ethene, and diminished coke formation. The study of the supports allowed us to suggest that ethene production and its polymerization are intimately connected to the concentration of hydroxyl groups on the surface, which were quantified by DTP -CO₂ analyses. Moreover, the study conducted with the supports suggests that the oxidation reactions are catalyzed, that is, they are dependent on the catalyst employed. In addition to the support study, a statistical investigation was conducted to evaluate the contribution of the factors: active phase (Ni, Cu), O₂/C₂H₅OH ratio, and temperature. It was observed that Ni and Cu favor the reactional route of ethanol reforming, decreasing the flow rate of parallel reaction products. Temperature increase acted in the same direction, favoring the ethanol reforming route – specifically, the methane reforming. The presence of oxygen influenced significantly some parallel reactions, like ethanol oxidation, ethene formation, and increasing of the CH₄ flow rate. Finally, the information obtained in this work propitiated the production of a map of possible reaction routes for the studied system that can be helpful for further developments in this technology. In other words, the employed statistical method was innovative and brought significant contributions for the understanding of ethanol reforming.

ÍNDICE

Índice	xii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Fontes de Hidrogênio	4
2.2. Produção do Etanol	5
2.3. Catalisadores para Reforma	6
2.4. Reforma do Etanol.....	8
2.4.1. Reforma do etanol com vapor d'água (RV).....	9
2.4.1.1. Influência do Catalisador	12
2.4.1.2. Influência dos Parâmetros	19
2.4.2. Reforma Oxidativa (RO)	21
2.4.2.1. Influência do Catalisador	23
2.4.2.2. Influência dos parâmetros	25
2.5. Características dos Catalisadores	31
2.5.1. Difração de Raios X.....	31
2.5.2. Redução à Temperatura Programada	35
2.5.3. Dessorção à Temperatura Programada.....	36
2.5.4. Análise Termogravimétrica	38
2.5.5. Análise Textural.....	39
3. Materiais e Métodos	41
3.1. Materiais.....	41
3.2. Preparação dos catalisadores	41
3.3. Caracterização dos catalisadores	44
3.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	44
3.3.2. Redução à Temperatura Programada (RTP).....	45
3.3.3. Dessorção à Temperatura Programada de NH ₃ e CO ₂	45
3.3.4. Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria de Varredura Diferencial	46
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Mapeamento	46
3.3.6. Espectrometria de Absorção Atômica.....	46
3.3.7. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 47	47
3.3.8. Análise Textural por Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂	47
3.4. Testes Catalíticos de Reforma do Etanol.....	48
3.4.1. Descrição do Módulo Reacional	48

3.4.2.	Testes Catalíticos.....	51
3.4.3.	Estudo Estatístico.....	53
4.	Resultados e Discussão-suportes	55
	Estudo dos suportes Nb ₂ O ₅ e CeO ₂ em diferentes condições.....	55
4.1.	Difração de Raios X (DRX)	55
4.2.	Dessorção de NH ₃ à Temperatura Programada (DTP-NH ₃)	58
4.3.	Dessorção de CO ₂ à Temperatura Programada (DTP – CO ₂)	60
4.4.	Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria de Varredura diferencial (DSC)	62
4.5.	Redução à Temperatura Programada (RTP)	65
4.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
4.7.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	72
4.8.	Análise Textural.....	74
4.9.	Testes Catalíticos	77
4.9.1.	Efeitos de Transferência de Massa	77
4.9.2.	Avaliação Catalítica dos Suportes	78
5.	Resultados e Discussão- Estudo Estatístico dos Fatores	114
	Estudo estatístico com impregnação de Cu e Ni em CeO ₂	114
5.1.	Caracterização	114
5.1.1.	Difração de Raios X (DRX).....	114
5.1.2.	Dessorção de NH ₃ à Temperatura Programada (DTP-NH ₃)	117
5.1.3.	Dessorção de CO ₂ à Temperatura Programada (DTP-CO ₂).....	119
5.1.4.	Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria de Varredura diferencial (DSC)	120
5.1.5.	Redução à Temperatura Programada (RTP).....	122
5.1.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	124
5.1.7.	Espectroscopia de Absorção Atômica	128
5.1.8.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 129	
5.1.9.	Análise Textural.....	129
5.2.	Testes Catalíticos do Planejamento Experimental	131
6.	Conclusão	167
	Referências.....	170

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Dados do custo da bateria elétrica e das vendas de veículos elétricos. FONTE: U.S. Department of Energy (2015).....	4
Figura 2-2. Demanda e produção de biocombustível em algumas regiões. mboe/d: milhões de barris de petróleo equivalentes por dia. FONTE: Internacional Energy Agency (2014b).	5
Figura 2-3. Ilustração do reciclo de CO ₂ quando o combustível tem origem na biomassa. FONTE: Portal das Energias Renováveis (2014).	6
Figura 2-4. Mecanismo reacional da decomposição do etanol sobre o Ni proposto por Gates et al. (1986).	13
Figura 2-5. Esquema de mecanismo da desidratação de álcool sobre alumina. FONTE: Knözinger et al. (1972).....	16
Figura 2-6. Conversão do etanol e distribuição de produtos versus tempo em Nb ₂ O ₅ não promovido obtidos durante reforma com vapor d'água com razão molar H ₂ O/C ₂ H ₅ OH: 10,0 a 300 °C. FONTE: Alonso et al. (2009).....	17
Figura 2 - 7. Diagrama de energia indicando a entalpia padrão (ΔH°) e a variação da energia livre (ΔG°) em kJ/mol para as reações do ciclo de energia renovável operando entre CO ₂ e a biomassa. FONTE: Deluga et al. (2004).	22
Figura 2-8. Conversão do etanol versus razão molar O ₂ /C ₂ H ₅ OH. FONTE: Cavallaro et al. (2013).	26
Figura 2-9. Variação de entalpia em função da razão atômica O/C, em Rh/Al ₂ O ₃ . FONTE: Cavallaro et al. (2003).....	27
Figura 2-10. Variação da massa de catalisador sob as condições de conversão do etanol. Fonte: (GRELUK et al., 2015)	28
Figura 2-11. Produção de hidrogênio versus temperatura para razões molares O ₂ /C ₂ H ₅ OH variando de zero a 1,5 e de H ₂ O/C ₂ H ₅ OH: 5. FONTE: Graschinsky et al. (2012).	29
Figura 2-12. Esquema de mecanismos para a combustão de etanol no qual R é um radical qualquer. Fonte: Sarathy et al. (2014).	31
Figura 2-13. Difrátogramas de raios X. Fonte:(SCHMAL, 2011).....	32
Figura 2-14. Difrátograma de raios X do catalisador Ir-CeO ₂ calcinado a diferentes temperaturas. Fonte:(ZOU et al., 2015)	33
Figura 2-15. Estrutura cristalina tipo fluorita. Fonte: CNX (2016).	34
Figura 2-16. Difrátograma de raios X dos catalisadores 4Cu/xCeO ₂ -(1-x)Nb ₂ O ₅ (x=1; 0,9; 0,7 e 0,4). FONTE: De Oliveira Jardim et al. (2015).....	35

Figura 2-17. Difractogramas de raios X de catalisadores de CuNi-CeLaOx com diferentes teores de Cu e Ni reduzidos a 550 °C por 18 h. Fonte: Lin et al. (2010).	35
Figura 2-18. Esquema de mecanismo da desidratação de álcool sobre alumina. Fonte: (KNÖZINGER et al., 1972)	79
Figura 3-1. Programação térmica de calcinação até a) 550 °C e b) 800 °C	42
Figura 3-2. Sequência de síntese dos catalisadores testados.	43
Figura 3 - 3. Esquema do modulo reacional.	48
Figura 3-4. Imagem do evaporador do sistema reacional, na ausência das resistências e do isolamento.	49
Figura 3-5. Reator.	50
Figura 4-1. Difractograma de raios X para os suportes: a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -550; c) CeO ₂ -800.	56
Figura 4-2. Difractograma de raios X para os suportes: a) Nb ₂ O ₅ ; b) Nb ₂ O ₅ -Na e c) Nb ₂ O ₅ -Ce.	57
Figura 4-3. Perfil de dessorção de NH ₃ à temperatura programada para os suportes: a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -550; c) CeO ₂ -800.	58
Figura 4-4. Perfil de dessorção de NH ₃ à temperatura programada para os suportes: a) Nb ₂ O ₅ ; b) Nb ₂ O ₅ -Na e c) Nb ₂ O ₅ -Ce.	59
Figura 4-5. Perfil de dessorção de CO ₂ à temperatura programada para os suportes: a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -550; c) CeO ₂ -800.	61
Figura 4-6. Perfil de dessorção de CO ₂ à temperatura programada para os suportes: a) Nb ₂ O ₅ ; b) Nb ₂ O ₅ -Na e c) Nb ₂ O ₅ -Ce.	62
Figura 4-7. Análise termogravimétrica das amostras: a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -550 e c) CeO ₂ -800.	63
Figura 4-8. Calorimetria de varredura diferencial das amostras: a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -550 e c) CeO ₂ -800.	63
Figura 4-9. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do suporte Nb ₂ O ₅ .	64
Figura 4-10. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de Nb ₂ O ₅ -Na (n) e do suporte Nb ₂ O ₅ -Na (c).	65
Figura 4-11. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de Nb ₂ O ₅ -Ce (n) e do suporte Nb ₂ O ₅ -Ce (c).	65
Figura 4-12. Perfil de RTP dos suportes: a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -550 e c) CeO ₂ -800.	67

Figura 4-13. Perfis de RTP das amostras: a) Nb ₂ O ₅ ; b) Nb ₂ O ₅ -Na e c) Nb ₂ O ₅ -Ce. ...	68
Figura 4-14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes: a) CeO ₂ ; b1) CeO ₂ -550 b2) CeO ₂ -550 e c) CeO ₂ -800.	69
Figura 4-15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes: a) Nb ₂ O ₅ ; b) Nb ₂ O ₅ -Na e c) Nb ₂ O ₅ -Ce.	70
Figura 4-16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do suporte Nb ₂ O ₅ -Na: a) micrografia, b) mapeamento de sódio e c) mapeamento de nióbio.....	71
Figura 4-17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do suporte Nb ₂ O ₅ -Ce: a) micrografia, b) mapeamento de cério e c) mapeamento de nióbio.....	72
Figura 4-18. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para os suportes: a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -550 e c) CeO ₂ -800.....	73
Figura 4-19. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para os suportes: a) Nb ₂ O ₅ ; b) Nb ₂ O ₅ -Na e c) Nb ₂ O ₅ -Ce.....	74
Figura 4-20. Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de N ₂ dos suportes: a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -550 e c) CeO ₂ -800.	76
Figura 4-21. Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de N ₂ dos suportes: a) Nb ₂ O ₅ ; b) Nb ₂ O ₅ -Na e c) Nb ₂ O ₅ -Ce.	76
Figura 4-22. Vazão de H ₂ e CO ₂ em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	78
Figura 4-23. Vazão de eteno e etano em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	80
Figura 4-24. Vazão de CH ₄ e CO em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	81
Figura 4-25. Vazão de acetona e acetaldeído em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	82
Figura 4-26. Conversão de etanol e água em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	84
Figura 4-27. Vazão de H ₂ e CO ₂ em função do tempo dos testes de reforma oxidativa dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	85
Figura 4-28. Vazão de eteno e etano em função do tempo dos testes de reforma oxidativa dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	86
Figura 4-29. Vazão de CH ₄ e CO em função do tempo dos testes de reforma oxidativa dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	87

Figura 4-30. Vazão de acetona e acetaldeído em função do tempo dos testes de reforma oxidativa dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	89
Figura 4-31. Conversão de etanol e água em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO ₂ , CeO ₂ -550 e CeO ₂ -800.	90
Figura 4-32. Vazão de eteno e etano em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	92
Figura 4-33. Vazão de H ₂ e CO ₂ em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	93
Figura 4-34. Vazão de CH ₄ e CO em função do tempo nos testes reforma com vapor d'água dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	94
Figura 4-35. Vazão de C ₃ H ₆ O e C ₂ H ₄ O em função do tempo nos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	95
Figura 4-36. Conversão de etanol e água em função do tempo nos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	96
Figura 4-37. Vazão de eteno e etano em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	97
Figura 4-38. Vazão de H ₂ e CO ₂ em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	98
Figura 4 - 39. Vazão de CH ₄ e CO em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	99
Figura 4-40. Vazão de C ₂ H ₄ O e C ₃ H ₆ O em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	100
Figura 4-41. Conversão de etanol e água em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -Na e Nb ₂ O ₅ -Ce.	101
Figura 4-42. Vazão de H ₂ e CO ₂ em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.	102
Figura 4-43. Vazão de eteno e etano em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.	103
Figura 4-44. Vazão de CH ₄ e CO em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.	104
Figura 4-45. Vazão de acetona e acetaldeído em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.	105
Figura 4-46. Conversão de etanol e água em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.	106

Figura 4-47. Análise termogravimétrica de amostras dos suportes de CeO ₂ testadas por reforma com vapor d'água e oxidativa.	108
Figura 4-48. Análise de calorimetria de varredura diferencial de amostras dos suportes de CeO ₂ testadas por reforma com vapor d'água e oxidativa.	108
Figura 4-49. Análise termogravimétrica de amostras dos suportes de Nb ₂ O ₅ testadas por reforma com vapor d'água e oxidativa.	109
Figura 4 - 50. Análise de calorimetria de varredura diferencial de amostras dos suportes de Nb ₂ O ₅ testadas por reforma com vapor d'água e oxidativa.	109
Figura 5-1. Difrátograma de raios X para catalisadores a) Cu-CeO ₂ ; b) Ni-CeO ₂ e c) CuNi-CeO ₂	115
Figura 5-2. Difrátograma de raios X para catalisadores reduzidos: a) Cu-CeO ₂ ; b) Ni-CeO ₂ e c) CuNi-CeO ₂	117
Figura 5-3. Perfil de dessorção de NH ₃ à temperatura programada para os catalisadores: a) CeO ₂ ; b) Cu-CeO ₂ ; c) Ni-CeO ₂ e d) CuNi-CeO ₂	118
Figura 5-4. Perfil de dessorção de CO ₂ à temperatura programada para os catalisadores: a) CeO ₂ ; b) Cu-CeO ₂ ; c) Ni-CeO ₂ e d) CuNi-CeO ₂	120
Figura 5-5. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de Cu-CeO ₂ (n) e do catalisador Cu-CeO ₂ (c).	121
Figura 5-6. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de Ni-CeO ₂ (n) e do catalisador Ni-CeO ₂ (c).	121
Figura 5-7. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de CuNi-CeO ₂ (n) e do catalisador CuNi-CeO ₂ (c).	122
Figura 5-8. Perfil de RTP das amostras: a) CeO ₂ ; b) Cu-CeO ₂ ; c) Ni-CeO ₂ e d) CuNi-CeO ₂	124
Figura 5-9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: a) Cu-CeO ₂ ; b) Ni-CeO ₂ e c) CuNi-CeO ₂	125
Figura 5-10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do catalisador Cu-CeO ₂ : a) micrografia, b) mapeamento de Cu e c) mapeamento de Ce.	126
Figura 5-11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do catalisador Ni-CeO ₂ : a) micrografia, b) mapeamento de Ni e c) mapeamento de Ce.	127
Figura 5-12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do catalisador CuNi-CeO ₂ : a) micrografia, b) mapeamento de Ni, c) mapeamento de Cu e d) mapeamento de Ce.	128

Figura 5-13. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para as amostras: a) CeO_2 ; b) Cu-CeO_2 ; c) Ni-CeO_2 e d) CuNi-CeO_2	129
Figura 5-14. Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de N_2 dos catalisadores: a) Cu-CeO_2 ; b) Ni-CeO_2 e c) CuNi-CeO_2	131
Figura 5-15. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetaldeído.	133
Figura 5-16. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetaldeído.	134
Figura 5-17. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetaldeído.	136
Figura 5-18. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de CH_4	136
Figura 5-19. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de CH_4	137
Figura 5-20. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de CH_4	139
Figura 5-21. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de CO	139
Figura 5-22. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO	141
Figura 5-23. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de eteno.	141
Figura 5-24. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de eteno.	142
Figura 5-25. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de eteno.	144
Figura 5-26. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de acetona.	145
Figura 5-27. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetona.	145
Figura 5-28. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetona.	147
Figura 5-29. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de CO_2	148

Figura 5-30. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO ₂	148
Figura 5-31. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO ₂	150
Figura 5-32. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de H ₂	150
Figura 5-33. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de H ₂	152
Figura 5-34. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de H ₂	153
Figura 5-35. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da conversão.	154
Figura 5-36. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a conversão.	154
Figura 5-37. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a conversão	155
Figura 5-38. Esquema das reações sugeridas no estudo com os experimentos realizados. Os fatores que favorecem determinada rota estão assinalados no mecanismo: CeO ₂ em laranja, Ni em verde, O ₂ em azul e temperatura nas setas vermelhas.	159
Figura 5-39. Análise termogravimétrica das amostras do suporte CeO ₂ -800 testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.	160
Figura 5-40. Análise de calorimetria de varredura diferencial das amostras do suporte CeO ₂ -800 testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.	161
Figura 5-41. Análise termogravimétrica das amostras das amostras do catalisador Cu-CeO ₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.....	162
Figura 5-42. Análise de calorimetria de varredura diferencial das amostras do catalisador Cu-CeO ₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.	163
Figura 5 - 43. Análise termogravimétrica das amostras do catalisador Ni-CeO ₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.	163
Figura 5-44. Análise de calorimetria de varredura diferencial das amostras do catalisador Ni-CeO ₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.	164

- Figura 5-45. Análise termogravimétrica das amostras do catalisador CuNi-CeO₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa. 165
- Figura 5-46. Análise de calorimetria de varredura diferencial das amostras do catalisador CuNi-CeO₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa. 166

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1. Rota reacional para reforma oxidativa do etanol, desenvolvido a partir de dados experimentais obtidos sobre o catalisador Rh(1%)/MgAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ (GRASCHINSKY et al., 2014). (<i>a</i>) representa um sítio ativo.	24
Tabela 3-1. Testes realizados na análise do melhor suporte.....	52
Tabela 3-2. Testes do planejamento experimental.	52
Tabela 3-3. Codificação das variáveis.....	54
Tabela 4-1. Tamanho dos cristais contidos nas amostras com CeO ₂ e Nb ₂ O ₅ , obtido por DRX.....	55
Tabela 4-2. Dados de NH ₃ dessorvida de cada um dos suportes.....	58
Tabela 4-3. Valores de CO ₂ dessorvido de cada um dos suportes.....	60
Tabela 4-4. Dados da análise de RTP dos suportes.	66
Tabela 4-5. Dados da análise textural dos suportes testados.	75
Tabela 4-6. Resultados dos testes de verificação de efeito de transferência de massa.....	77
Tabela 4-7. Dados dos testes catalíticos realizados com os seis suportes e o vidro por reforma com vapor d'água.	112
Tabela 4-8. Dados dos testes catalíticos realizados com os seis suportes e o vidro por reforma oxidativa.	113
Tabela 5-1. Tamanho dos cristais contidos nas amostras Cu-CeO ₂ , Ni-CeO ₂ e CuNi-CeO ₂ obtido por DRX.....	115
Tabela 5-2. Tamanho dos cristais contidos nas amostras reduzidas de Cu-CeO ₂ , Ni-CeO ₂ e CuNi-CeO ₂ obtido por DRX.	117
Tabela 5-3. Dados de NH ₃ dessorvida de cada um dos catalisadores impregnados e do suporte.....	118

Tabela 5-4. Dados de NH ₃ dessorvida de cada um dos catalisadores impregnados e do suporte.....	119
Tabela 5-5. Dados da análise de RTP dos catalisadores e do suporte.	123
Tabela 5-6. Dados da espectroscopia de absorção atômica.	129
Tabela 5-7. Dados da análise textural dos catalisadores impregnados.	130
Tabela 5 - 8. Dados experimentais utilizados para a realização do estudo estatístico dos fatores.....	132

1. INTRODUÇÃO

Todo desenvolvimento precisa vir acompanhado de aquisição de energia. Mas de acordo com o cenário mundial que envolve discussões climáticas, políticas, econômicas e sociais, têm-se buscado fontes de energia seguras.

Atualmente, a procura por fontes de energia limpa e renovável tem alcançado grande destaque, principalmente devido aos problemas climáticos atuais e previstos para um futuro próximo. Dentre as tantas alternativas para a produção de energia segura, a energia oriunda do hidrogênio é uma das que, cada dia mais, recebe destaque. Porém, para que a energia desse combustível, o hidrogênio, seja realmente segura para todo esse cenário, faz-se necessário que ele possua uma linha de produção também limpa e renovável.

A produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol pode ser um meio de fornecer ao hidrogênio as características almejadas para esse momento histórico, ou seja, a linha de produção pode garantir que o mesmo seja limpo e renovável.

A reforma do etanol é uma linha de pesquisa muito extensa e vem ganhando destaque desde o começo dos anos 90. Muito conhecimento sobre o assunto foi adquirido desde então. Foram formulados diversos tipos de catalisadores, variados diferentes parâmetros e discutidas diversas formas de se obter o hidrogênio a partir da reforma do etanol.

Uma das conclusões que se pode obter com os estudos realizados até o momento é que o sistema de reforma do etanol possui uma complexidade elevada, devido às diversas possibilidades de rotas reacionais que o sistema pode apresentar, em série e/ou em paralelo, dependendo das variáveis aplicadas.

Para contribuir com a dissolução da complexidade na área de reforma do etanol, objetiva-se compreender a influência que diferentes suportes, fase ativa e parâmetros como temperatura e concentração de oxigênio, exercem na reação de reforma. Especificamente, realizou-se o estudo do suporte CeO_2 comercial calcinado a diferentes temperaturas, e do suporte Nb_2O_5 dopado com Na_2O e CeO_2 . Após o estudo detalhado desses suportes realizou-se a impregnação de Cu e/ou Ni sobre o suporte de CeO_2 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e então seguiu-se com o estudo estatístico que analisou a significância dos fatores Cu, Ni, temperatura e razão oxigênio/etanol nas

rotas reacionais das reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016), o consumo mundial de energia no ano de 1973 foi de aproximadamente 4,6 Mte (milhões de toneladas equivalentes a petróleo) e esse consumo duplicou em 41 anos.

Em 2014, essa energia consumida teve fontes diferentes, sendo 66% oriunda de combustíveis fósseis, como gás natural, petróleo e carvão mineral. Porém, esses mesmos combustíveis foram responsáveis pela emissão de 32 381 Mt de CO₂, no mesmo ano. Apenas o Brasil foi responsável pela emissão de 476,02 Mt de CO₂ ocupando a 11^a colocação na lista de países emissores.

A Agência Internacional de Energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016) afirma que as emissões de dióxido de carbono relacionadas à energia são as maiores responsáveis pela emissão de gases de efeito estufa (GEE). Assim, a luta contra as alterações climáticas tornou-se determinante na definição de políticas energéticas.

A estimativa para os próximos 15 anos é de que o consumo de energia de origem fóssil diminua e que aumente o de energia de fontes alternativas, como por exemplo, a partir de resíduos agrícolas, eólica, biocombustíveis, solar e outras (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016). Isso para que em 2035 o mundo esteja “apenas” 2 °C mais quente devido à emissão de GEE. Porém, na United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), os países prometeram apenas 60% do esperado para atingir essa meta de redução de GEE em 2035.

Independentemente do cumprimento dessa meta, a busca por facilitar a oferta e o uso de energias renováveis induz a procura por fontes de energia limpa e o aprimoramento de tecnologias conhecidas.

Um dos maiores gastos de energia acontece no setor de transporte. A IEA estima que, em 2040, esse setor seja responsável por 27% do consumo de energia. O Brasil, em 2014, consumiu 86 mil toe (tonelada de óleo equivalente) de combustível em transporte, o que equivale a 33% do consumo de energia (Ministério de Minas e Energia, 2015).

Uma fonte de energia amplamente estudada para uso no setor de transporte é o H_2 , um combustível não poluente e com alta eficiência. Muito se discute sobre o alto custo de aplicação desse combustível no mercado, mas o preço das baterias elétricas vem diminuindo progressivamente. De 2009 até 2015 houve uma queda no valor da bateria de aproximadamente 75%, como está mostrado na Figura 2-1. Além disso, também é possível verificar nessa figura que a venda de veículos elétricos cresceu significativamente no mesmo período (U.S. Department of Energy, 2015).

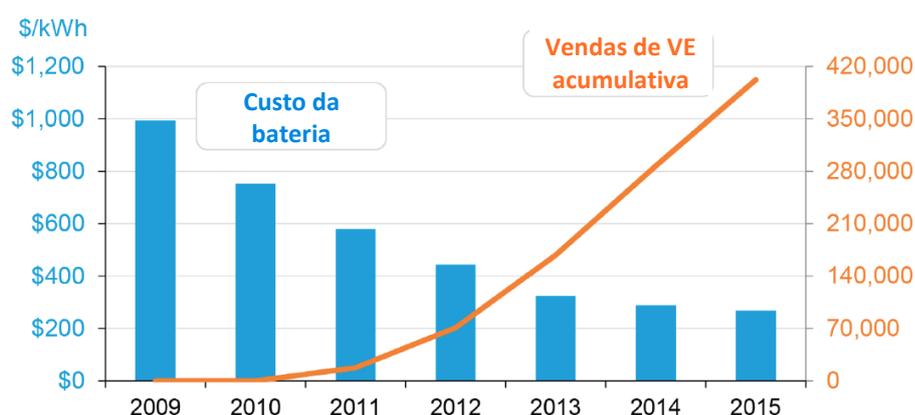


Figura 2-1. Dados do custo da bateria elétrica e das vendas de veículos elétricos. FONTE: U.S. Department of Energy (2015).

Porém, a linha de produção de H_2 deve ser levada em consideração para que possa se dizer que o mesmo é um combustível limpo e renovável.

2.1. Fontes de Hidrogênio

As fontes de hidrogênio mais utilizadas e/ou estudadas são a água, os hidrocarbonetos e os álcoois. A água fornece hidrogênio por hidrólise, porém há um custo elevado de energia para que isso aconteça. Os hidrocarbonetos fornecem esse combustível quando submetidos à reação de reforma. Porém, apesar de haver a possibilidade de aquisição de hidrocarbonetos a partir da biomassa, na prática eles são adquiridos a partir de fontes fósseis e não renováveis. Quanto aos álcoois, existem dois deles que estão em destaque no momento: metanol e etanol, os quais também passam por um processo de reforma para a obtenção do hidrogênio (SOUZA, 2004).

O etanol tem certa vantagem por ser menos tóxico e por já existir uma linha de obtenção, por meio da fermentação da biomassa, consolidada em alguns lugares, como, por exemplo, no Brasil.

2.2. Produção do Etanol

Embora seja orgânico, o etanol não é encontrado puro na natureza e precisa ser fabricado. Há processos complexos para a obtenção da substância. Porém, o mais difundido é a fermentação de açúcares de plantas ricas em carboidratos ou amido, como cana-de-açúcar, milho, beterraba e sorgo (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014a)

De acordo com projeções, Brasil e Estados Unidos devem ser os maiores produtores de etanol nos próximos anos, como mostra a Figura 2.2. A diferença entre o etanol desses dois países é a origem dele, no Brasil ele é oriundo da cana-de-açúcar e nos Estados Unidos do milho.

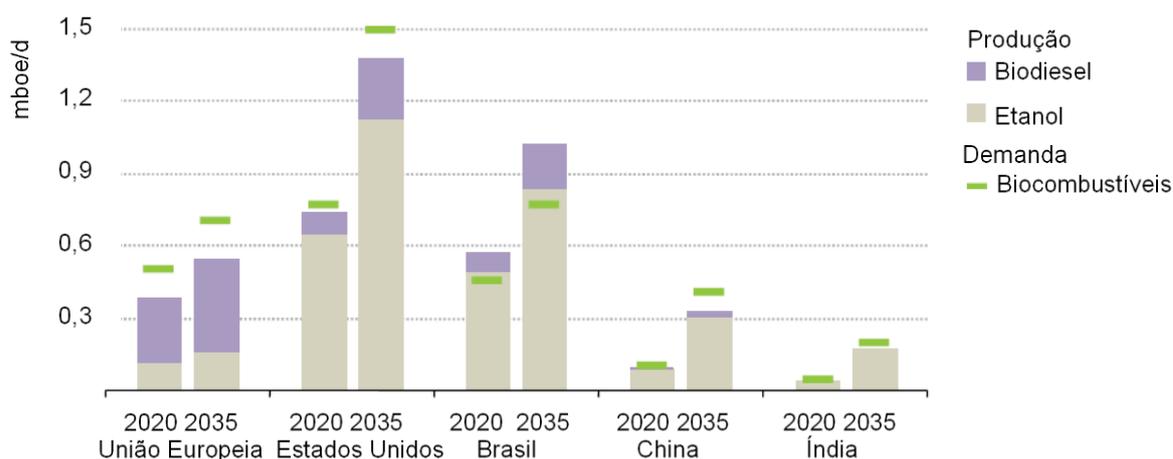


Figura 2-2. Demanda e produção de biocombustível em algumas regiões. mboe/d: milhões de barris de petróleo equivalentes por dia. FONTE: International Energy Agency (2014b).

O fato de o etanol ser obtido a partir da biomassa fornece à energia gerada pelo hidrogênio oriundo de sua reforma (oxidativa ou com vapor d'água) o título de fonte limpa, além de renovável. Pois todo o CO₂ formado na reação de reforma pode ser reciclado à biomassa, como ilustra a Figura 2-3.

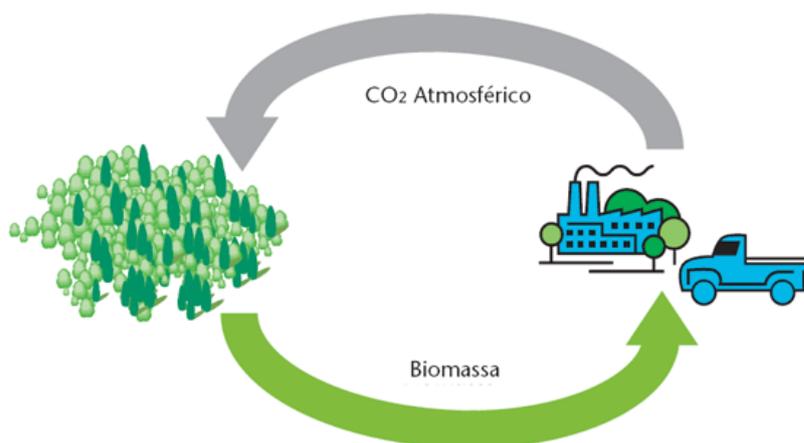


Figura 2-3. Ilustração do reciclo de CO₂ quando o combustível tem origem na biomassa. FONTE: Portal das Energias Renováveis (2014).

2.3. Catalisadores para Reforma

Para qualquer reação que se utilize, a produção do hidrogênio depende, dentre outros fatores, do catalisador empregado. A atividade e seletividade dos catalisadores metálicos suportados resultam da estrutura física e química dos componentes ativos e do suporte empregado, os quais influenciam as propriedades catalíticas. Assim, diversas formulações catalíticas têm sido estudadas na reação de reforma do etanol (LLORCA *et al.*, 2002, DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a).

Antigamente confundiam-se as características e as funções dos catalisadores com o misticismo e a arte inerente apenas a bruxas e alquimistas. Somente a partir do século XX a catálise tem sido considerada mais uma ciência que uma arte. Na verdade, muita arte ainda permanece, e nossa compreensão imperfeita de catalisadores tem longamente se refletido nos processos de fabricação empregados para produzir catalisadores comerciais (HILL, 1977).

A maioria dos estudos catalíticos referentes à reforma do etanol é realizada com catalisadores compostos por suporte, fase ativa e em alguns casos dopantes. O suporte, na maioria dos casos é um óxido que está em maior quantidade em massa; a fase ativa é dispersa no suporte e dependendo do tipo de síntese aplicada, ela pode estar dispersa não apenas na superfície do suporte, como também no interior dele. O dopante é sempre o componente em menor quantidade e

pode ser disperso no suporte das mesmas formas que a fase ativa (LIN *et al.*, 2015; MATTOS *et al.*, 2012b).

Estudos anteriores mostram que o suporte empregado tem grande influência sobre as características do catalisador e conseqüentemente sobre os testes catalíticos. Dois suportes muito estudados para reações de reforma de etanol com vapor d'água são os óxidos semicondutores Nb_2O_5 e CeO_2 (ALONSO *et al.*, 2009; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a; GUARIDO *et al.*, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2013). Especialmente o CeO_2 tem sido frequentemente utilizado para reações de reforma oxidativa, isso devido às suas características superficiais, como a presença de grupos hidroxilas, mas também ao fato do cério ter estado de oxidação variável nas condições aplicadas nos testes catalíticos. Além disso, suportes que são óxidos redutores facilitam e favorecem a formação de CO_2 a partir de CO (COSTA *et al.*, 2007; DE LIMA *et al.*, 2009a, 2009b; LIN *et al.*, 2015; MATTOS *et al.*, 2012b)

Apesar de o suporte ter influência sobre os resultados catalíticos, espera-se que a fase ativa do catalisador participe da reação de forma mais intensa. Alguns dos metais mais utilizados como fase ativa para testes de reforma do etanol são: Pt, Pd, Rh, Ir, Cu, Ni e Co (FRUSTERI *et al.*, 2004; HUNG *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2015; MATTOS *et al.*, 2012a).

No caso dos dopantes, a ação é direcionada, na maioria dos casos, à redução da desativação dos catalisadores. Embora exista desativação por sinterização e envenenamento no processo de reforma do etanol, o que mais se encontra é desativação por formação de coque.

Esse tipo de desativação, por formação de coque, é comum para reações envolvendo hidrocarbonetos. A velocidade da desativação pode ser alta ou baixa. Em altas velocidades de desativação, há casos em que o catalisador deixa de promover a reação de forma eficiente dentro de poucas horas ou mesmo minutos (FOGLER, 2009; HILL, 1977).

Altas velocidades de desativação são geralmente atribuídas à decomposição de reagentes ou produtos na superfície do catalisador, como no caso das reações das Equações 2.1 a 2.5. Assim a deposição de coque na superfície do catalisador ou no interior dos poros bloqueia a adsorção de reagentes e de produtos intermediários (HILL, 1977).

As Equações (2.1) a (2.6) apresentam possíveis caminhos para que aconteça a formação de coque.

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



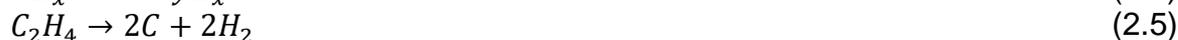
- Reação de Boudouard



- Gaseificação reversa de carbono



- Decomposição de hidrocarboneto



Como dito anteriormente, a desativação por formação de coque pode trazer grandes prejuízos aos resultados dos testes catalíticos. Por isso, agentes dopantes que amenizam a formação de coque, como óxidos de sódio, potássio, lítio e cálcio, têm sido incorporados aos catalisadores (BISWAS e KUNZRU, 2007; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a; DÖMÖK *et al.*, 2008; LLORCA *et al.*, 2004).

Como se pode ver, a escolha dos componentes de um catalisador é crucial para um bom resultado do teste catalítico. Os tipos de produtos, a seletividade do catalisador a eles e a atividade do catalisador são consequências da escolha de cada um desses componentes e até mesmo do tipo de síntese.

2.4. Reforma do Etanol

A reforma é definida como a conversão catalítica e endotérmica de um combustível que pode ser líquido, sólido ou gasoso, em um gás combustível (H_2). A maioria dos processos utiliza hidrocarbonetos leves para a obtenção do hidrogênio. Os hidrocarbonetos leves são aqueles com cadeias carbônicas situadas entre o metano e a nafta, com pontos de ebulição inferiores a $250^\circ C$ (SILVA, 1991). Além

de hidrocarbonetos, álcoois inferiores como metanol e etanol também podem ser reformados para produzir hidrogênio. Destes, metanol já é usado industrialmente. A reforma de etanol ainda encontra-se em fase de estudo.

Existem três formas de se fazer reforma do etanol:

- Reforma com vapor d'água, caso no qual etanol e água são alimentados.

- Oxidação parcial do etanol, nesse caso apenas etanol e oxigênio são alimentados.

- Reforma oxidativa do etanol, os reagentes alimentados são etanol, água e oxigênio.

Na grande maioria dos trabalhos também se alimenta algum gás inerte nesses sistemas, como: nitrogênio, argônio e hélio. Dancini-Pontes *et al.* (2015a) apresentam dados experimentais que indicam que a presença do gás inerte, nesse caso o nitrogênio, reduziu a formação de coque e de subprodutos indesejáveis.

A seguir, serão abordados detalhes experimentais e teóricos da reforma com vapor d'água e da reforma oxidativa.

2.4.1. Reforma do etanol com vapor d'água (RV)

O objetivo da reforma do etanol com vapor d'água é produzir H_2 e CO_2 , porém essa reação não acontece diretamente. O que acontece é uma sequência de reações, com formação de intermediários estáveis, que ocorrem simultaneamente e com velocidades diferentes. Isso pode fazer com que na saída do sistema reacional sejam encontrados produtos de alguma etapa intermediária. Além disso, dependendo dos parâmetros reacionais e do catalisador escolhidos, podem aparecer rotas reacionais que não resultam nos produtos desejados, ou seja, rotas alternativas.

As reações mais comumente envolvidas na reforma de etanol com vapor d'água estão apresentadas a seguir (MATTOS *et al.*, 2012, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST), 2014):

- Decomposição do etanol



- Hidrogenólise do etanol



- Desidratação do etanol



- Hidrogenação do eteno



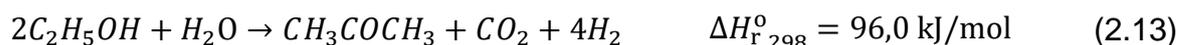
- Desidrogenação do etanol



- Decomposição do acetaldeído



- Condensação aldólica, seguida de desidrogenação



- Reação de deslocamento água-gás



- Reforma de metano com vapor d'água



- Reforma de metano a seco

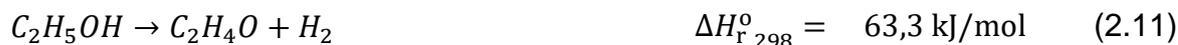


- Metanação



De todas essas reações apenas algumas participam do caminho reacional que resulta em CO_2 e H_2 . As outras reações propiciam um caminho alternativo com

produtos indesejáveis. O caminho reacional mais aceito para a reforma com vapor d'água seguido por reação de deslocamento água-gás é o seguinte:

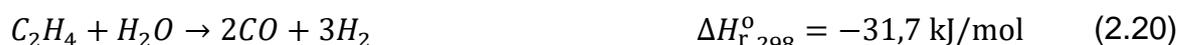


A Equação (2.19) apresenta a reação resultante da soma de todas as reações intermediárias, e como se pode perceber, essa reação é endotérmica.

Como mencionado anteriormente, os intermediários, produtos das reações (2.11), (2.12), (2.14) e (2.15), podem se tornar produtos finais. Além disso, há a possibilidade de aparecer reações que saiam da rota esperada e produzam componentes indesejados, como eteno, etano e acetona.

Porém, ainda é possível que esses produtos indesejados sofram reforma e deslocamento água-gás, chegando a CO_2 e H_2 , como mostram as Equações (2.20), (2.21) e (2.14). No caso da acetona, a soma das equações (2.13) e (2.21), seguida pela conversão de todo CO formado a CO_2 , fornece uma proporção entre H_2 e CO_2 igual à da Equação (2.19). (LIN *et al.*, 2015)

- Reforma de eteno



- Reforma da acetona



- Reação de deslocamento água-gás



Mas é provável que os produtos indesejáveis e/ou intermediários ainda sofram desidrogenação e formação de coque, como demonstram as Equações (2.4), (2.5) e (2.6); e ainda pode ocorrer a polimerização de eteno, Equação (2.1), que também desativa o catalisador.

Essas possibilidades vão depender muito da temperatura da reação, da razão molar H_2O/C_2H_5OH e principalmente do catalisador utilizado. Ou seja, dependem da velocidade na qual cada uma dessas reações acontece.

Muitos trabalhos têm surgido com o intuito de entender como os parâmetros e os catalisadores, escolhidos para um sistema, influenciam a

velocidade de cada uma das possíveis reações, e conseqüentemente a diversidade, a conversão e a seletividade dos subprodutos.

2.4.1.1. Influência do Catalisador

A composição do catalisador influi no mecanismo envolvido no progresso da reação. A seguir, será apresentado como cada catalisador, ou cada componente de diversos tipos de catalisadores podem influenciar a rota reacional.

Alguns trabalhos constatam que, ao testar metais ativos para reforma do etanol (Rh, Ni, Pd, Pt, Co, Cu, Zn e Ru), o Ni é o mais ativo em termos de maior produção de H₂ (BASAGIANNIS *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2012). Frusteri *et al.* (2004) ainda afirmam que o Ni e o Rh apresentam melhor seletividade em H₂ (próximo de 93%) e CO₂ (próximo de 70% desconsiderando H₂), quando comparados com Pt, Pd, Co. Porém, Rh apresenta menor atividade na conversão de CH₄ e CO que o Ni (LIN *et al.*, 2015). Duas vantagens extras de se usar Ni em detrimento de Pt e Rh são que o Ni não sofre envenenamento por CO e também é mais barato por não ser um metal nobre (LIN *et al.*, 2015).

Estudos sobre a superfície do Ni durante a reação com etanol demonstram que entre -123 °C e 227 °C, a quebra das ligações acontece na seguinte ordem: (i) H-O; (ii) H- α C (carbono no grupo CH₂); (iii) C-C e (iv) H- β C (C em CH₃), como mostra a Figura 2-4.

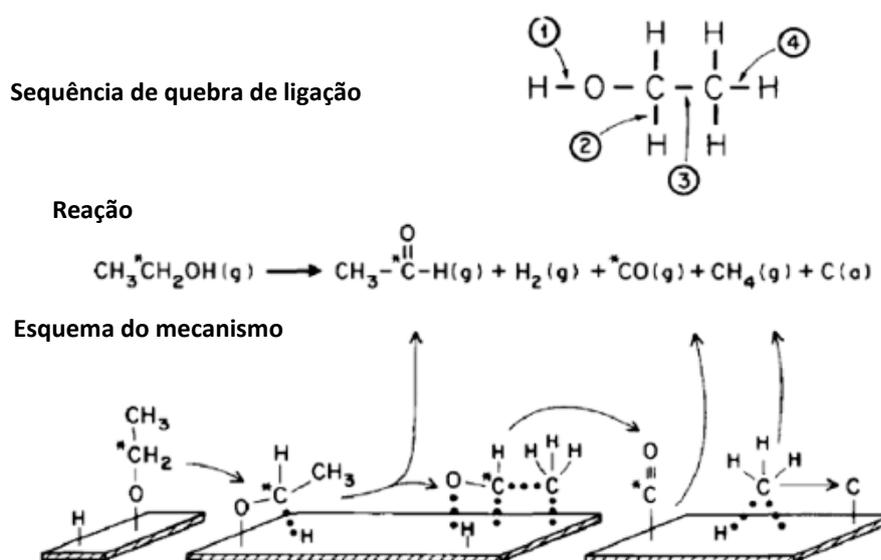


Figura 2-4. Mecanismo reacional da decomposição do etanol sobre o Ni proposto por Gates *et al.* (1986).

Saeki *et al.* (2015) realizaram estudo com catalisadores mono e bimetálicos suportados em CeO_2 (10Ni, 10Co, 10Cu, 10Fe, 5Ni5Cu, 5Ni5Co, 5Ni5Fe) nas temperaturas de 450 e 550 °C. Nesse estudo, o catalisador com 5Ni5Cu a 450°C foi o que apresentou o melhor resultado. A incorporação de Cu ao catalisador de Ni favoreceu o aumento da produção de H_2 e de CO_2 , diminuindo a formação de coque e de CH_4 significativamente.

No estudo de Wang *et al.* (2009) foi avaliado o uso dos catalisadores Ni e $\text{Ni}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}$ não suportados na reforma de etanol com vapor d'água. Esse estudo mostra que a incorporação de Cu auxilia na estabilidade do catalisador, diminuindo a sinterização de Ni e a deposição de coque na superfície do catalisador.

Chen e Lin (2014) realizaram estudo com o catalisador bimetalico, CuNi/SiO_2 e com os catalisadores Cu/SiO_2 e Ni/SiO_2 . Os autores concluem que Ni foi o principal responsável pela quebra da ligação C-C e pela formação de coque, por outro lado, observaram que Cu influenciou apenas na formação de acetaldeído. Outro ponto observado foi que, testes catalíticos, estes realizados após redução à temperatura baixa (350°C), apresentaram menor seletividade a CH_4 e menor formação de coque. Os autores sugerem que a presença de NiO favorece a formação de acetato antes da quebra da ligação C-C. Dessa forma, há uma redução na formação de CH_4 e conseqüentemente na desidrogenação do mesmo, diminuindo a formação de coque.

Chen e Lin (2011) também analisaram catalisadores com várias composições de Cu e Ni e concluíram que quanto menor a razão Cu/Ni, menor a formação de coque. Provavelmente, devido ao fato de Cu catalisar principalmente a reação de formação de acetaldeído e Ni ser o responsável por quebrar as ligações C-C, tornando possível a ocorrência das reações de desidrogenação de hidrocarbonetos ou Boudouard.

Apesar de todas as vantagens encontradas para o Ni, sabe-se que, na maioria dos estudos, Ni é tido como o responsável pela formação de coque (GALETTI *et al.*, 2008; MATTOS *et al.*, 2012a). Por isso, alguns elementos devem ser incluídos a um catalisador com Ni para minimizar esse efeito. Cu, como discutido anteriormente, ajuda a diminuir a formação de coque, mas um suporte com características de minimização de coque traria melhor desempenho para o catalisador.

Ao comparar o suporte CeO₂ com MgO, ZrO₂, CeO₂-Al₂O₃, γ-Al₂O₃ e SiO₂, observa-se que o CeO₂ apresenta maior mobilidade de oxigênio ou de hidroxila (ROSTRUP-NIELSEN, 1973). A mobilidade de oxigênio ou hidroxila é comprovadamente importante, pois dela depende a estabilidade da atividade do catalisador e a conversão de CO e grupos metila em CO₂ (AUPR *et al.*, 2002).

Essa capacidade de mobilidade de oxigênio ou de hidroxila é confirmada por Xu *et al.* (2013) que sugerem que o suporte CeO₂ auxilia na oxidação do etoxil para o acetato e inibe a reação de quebra da ligação C-C, o que, por conseguinte, evita a formação de CH₄, atribuindo isso à fácil mobilidade do oxigênio no CeO₂ e à capacidade do suporte de dissociar a água e transformá-la em grupos OH⁻ na superfície, o que possibilita a formação de CO₂, em vez de CH₄, a partir de grupos metila.

Lin *et al.* (2015) e Moraes *et al.* (2016) afirmaram algo parecido ao estudarem a reforma do etanol com vapor d'água em CeO₂. Eles identificaram, por infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) *in situ*, respectivamente, acetaldeído, acetil e acetato adsorvidos. Assim, sugerem que o acetaldeído adsorvido em céria é desidrogenado a acetil e em seguida oxidado, tornando-se acetato. Os autores também propõem que a formação de acetato se deve à capacidade do CeO₂ de trocar O²⁻. Esse acetato, de acordo com a sugestão dos autores, pode tanto se decompor em CH₄ e CO como em CH₄ e CO₂, uma vez

que foram identificadas, por infravermelho e XPS, espécies de carbonato adsorvidas no óxido.

A interação da fase ativa e do suporte é sempre muito importante, como no caso do catalisador Ni/CeO₂. Ni é responsável pela quebra de ligação C-C do etoxil e do acetato, enquanto que o Ce³⁺, produzido pela ativação do catalisador ou pela interação com Ni, facilita a dissociação da água e a formação de grupos OH na superfície. Assim, CeO₂ agiria a partir da sua principal característica, fazendo com que esses grupos hidroxila reajam com grupos metílicos, formando CO₂ ao invés de CH₄. (SENANAYAKE *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2013).

De acordo com Ferencz *et al.*, (2014), a distribuição de produtos para o catalisador Co/CeO₂, à temperatura de 450 °C, apresentou como principais produtos H₂, CO, CO₂ e acetona. Como no caso do catalisador Ni/CeO₂, o suporte agiu trocando oxigênio e OH da superfície diminuindo a desativação e facilitando a reação de deslocamento água-gás (Equação 2.14).

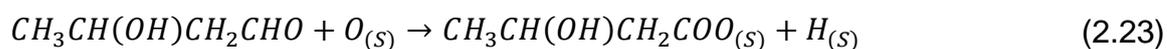
Dancini-Pontes *et al.* (2015a), Yee *et al.* (1999), Nishiguchi *et al.* (2005) e Lin *et al.* (2009), entre outros afirmam que o suporte CeO₂ também favorece a formação de acetona. Yee *et al.* (1999) realizaram análises de dessorção à temperatura programada após a adsorção de etanol em CeO₂ e Pt/CeO₂. Essas análises demonstram que o suporte favorece a formação de acetona, enquanto a fase ativa (Pt) faz com que a seletividade da acetona caia, favorecendo a quebra da ligação C-C.

Alguns trabalhos atribuem a formação da acetona apenas ao suporte CeO₂, devido à sua capacidade de ceder e ganhar O_(s) (LIN *et al.*, 2009 e NISHIGUCHI *et al.*, 2005). Nishiguchi *et al.* (2005) ainda sugerem um mecanismo para essa reação:

Condensação aldólica do acetaldeído:



Reação do aldol com o O_(s) da estrutura do catalisador, produzindo um intermediário superficial:



Desidrogenação e descarbonilação do intermediário:



Os autores ainda afirmam que $\text{O}_{(s)}$ deve ser continuamente reposto e isso acontece mediante a decomposição da água pelo próprio CeO_2 .



Assim, a soma da Equação (2.11) (produção de acetaldeído) às Equações (2.22) a (2.25), fornecerá a Equação (2.13), ou seja, a reação global de formação de acetona.

Segundo Iglesia *et al.* (1997), a acetona é produzida em sítios básicos conjugados com ácidos, pois a reação de produção de acetona depende primariamente das ligações O-H formadas na superfície, da presença de cátions e de sítios que adsorvam e dessorvam H_2 .

Ao estudarem a desidratação do etanol em alumina, Knözinger *et al.* (1972) utilizaram um postulado que assume a possível adsorção do etanol via duas ligações de hidrogênio: entre o próton hidroxila do etanol e um íon de oxigênio da superfície e entre prótons hidroxilas da superfície e o par de elétrons livres do oxigênio pertencente ao álcool (Figura 2-5).



Figura 2-5. Esquema de mecanismo da desidratação de álcool sobre alumina. FONTE: Knözinger *et al.* (1972).

Assim, tanto Iglesia *et al.* (1997) como Knözinger *et al.* (1972) fazem suposições que corroboram a sugestão de Nishiguchi *et al.* (2005) de que átomos de oxigênio da superfície do catalisador podem ser utilizados na formação da acetona.

Assim como CeO_2 produz intermediários indesejáveis a determinados parâmetros, o mesmo acontece com Nb_2O_5 . Alonso *et al.* (2009) realizaram reações

de reforma de etanol com vapor d'água com Nb_2O_5 puro e $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Nesse estudo verificou-se uma conversão baixa do etanol (média de 5%) e uma alta acidez para Nb_2O_5 , resultando numa grande produção de C_2H_4 e $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, como é mostrado na Figura 2-6. A produção de C_2H_4 e $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ diminuiu quando Cu foi incorporado ao catalisador. Com a incorporação do Cu a acidez do catalisador também diminuiu, indicando que a produção de eteno e éter etílico foi favorecida pela acidez do suporte. As características do suporte também favoreceram a formação de acetaldeído e etano.

Guarido *et al.* (2009) também realizaram estudo com o catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Nesse estudo encontraram produtos similares, como CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , eteno, etano e acetaldeído. Eles ainda indicam que a reação caminha para a formação de CO e CH_4 , a não ser que o suporte ceda oxigênio para a formação de acetato.

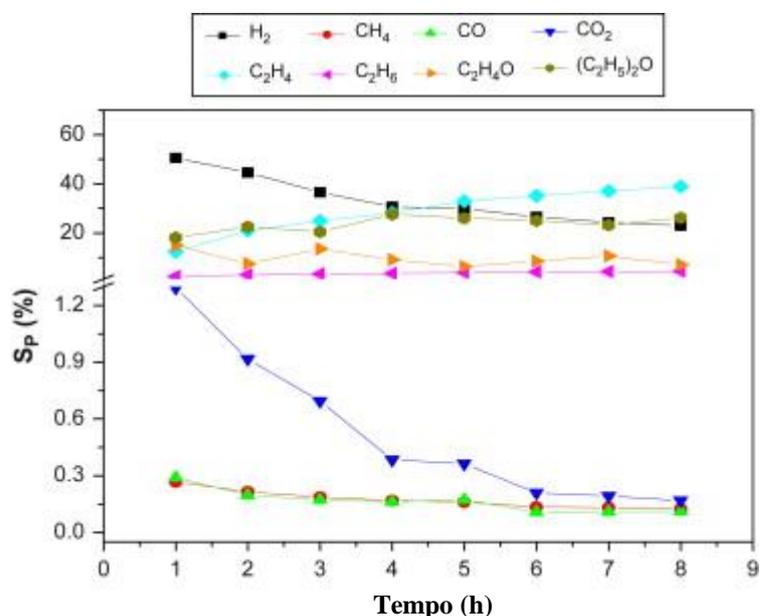


Figura 2-6. Conversão do etanol e distribuição de produtos versus tempo em Nb_2O_5 não promovido obtidos durante reforma com vapor d'água com razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 10,0 a 300 °C. FONTE: Alonso *et al.* (2009).

Alguns suportes que possuem grupos OH de caráter ácido podem favorecer a formação de eteno e que facilmente sofre polimerização, o que ocasiona a desativação do catalisador por coque (CHOONG *et al.*, 2011). Tais suportes podem ser ajustados para perder essa característica. Choong *et al.* (2011) utilizaram CaO em Al_2O_3 e reduziram a zero a produção de eteno e aumentaram a seletividade

de H₂. Porém, essa conquista teve o custo de diminuir a conversão, provavelmente devido à diminuição da área superficial do suporte.

Rizzo-Domingues *et al.* (2007) adicionaram K₂O e MgO, separadamente, no catalisador de Cu/Nb₂O₅. Ambas as modificações apresentaram melhores resultados, ou seja, a quantidade de H₂ produzido por etanol consumido aumentou significativamente. Porém, o catalisador contendo K₂O apresentou maior produção de H₂.

Alves da Silva *et al.* (2016) realizaram testes catalíticos com catalisadores de Cu e Ni suportados em Nb_xO_y realizados a 450 e 500 °C, apresentam resultados de alta estabilidade dentro de 180 min de teste para o catalisador 1Cu/5Ni/Nb₂O₅-Na₂O sintetizado por impregnação simultânea e úmida. Nesses testes observou-se que a seletividade de H₂ foi alta em ambas as temperaturas (65 e 80% respectivamente) e praticamente não houve formação de C₂H₄. Isso indica que a coparticipação desses elementos em um catalisador pode favorecer uma alta produção de H₂ com a produção quase não existente de subprodutos indesejados.

Catalisadores que são pouco ativos na conversão de CO e CH₄ ou que desativam facilmente, também podem ser adaptados para suplantam essas dificuldades. Catalisadores de Rh quando incrementados com o promotor óxido de ferro, aumentam significativamente a conversão a CO (CHEN *et al.*, 2010; CHOONG *et al.*, 2014).

Calles *et al.* (2015) estudaram a influência do acréscimo de Ce (10% m/m) ao suporte do catalisador Ni/SiO₂, usando impregnação simultânea de nitrato de Ni e nitrato amoniacal de cério. O estudo revelou que a presença de Ce favoreceu o aumento da conversão de etanol e melhorou o desempenho da reação de deslocamento gás água (Equação 2.14), pois a seletividade a CO diminuiu e a quantidade de CO₂ aumentou. Não foi mais encontrado acetaldeído, a seletividade a H₂ e de CH₄ aumentou e a quantidade de coque formada continuou a mesma. Portanto, a incorporação de Ce favoreceu o desempenho da reação de deslocamento gás água, porém não apresentou melhora na reforma do metano (Equação 2.15) e diminuição na formação de coque.

Ávila-Neto *et al.* (2012) também acrescentaram Ce ou La em catalisadores suportados Al₂O₃, porém na proporção de 12%. Os resultados apresentados, mais uma vez, demonstram melhor estabilidade do catalisador de

forma que o dopado com Ce apresenta 5% de queda na conversão, a metade da queda no caso do catalisador com La. Além disso, o suporte dopado com Ce apresentou conversão de 95% enquanto o outro de apenas 50%. Portanto a promoção de Al_2O_3 é mais promissora quando feita por Ce.

2.4.1.2. Influência dos Parâmetros

Temperatura

Assim como o tipo de catalisador, a temperatura utilizada no teste catalítico também pode favorecer determinadas rotas reacionais em detrimento de outras.

Um estudo de teoria funcional de densidade, por exemplo, com 6 metais distintos (Cu, Pt, Pd, Ir, Rh e Ru), indicou que em temperaturas acima de 250 °C a velocidade de quebra da ligação C-C é muito mais rápida que a de quebra da ligação C-O, isso para todos os metais estudados (FERRIN *et al.*, 2009). Portanto, a temperatura da reação pode influenciar rotas reacionais distintas, ou seja, quanto menor a temperatura maior a chance de se formar eteno pela quebra da ligação C-O e o aumento da temperatura aumentará as chances de decomposição de acetaldeído pela quebra da ligação C-C.

Chen e Lin (2011) observaram que a formação de coque também pode ser influenciada pela temperatura. Eles verificaram nos testes catalíticos, realizados sobre catalisador com fase ativa bimetálica Cu/Ni, que o aumento da temperatura de 355 °C a 460 °C propiciou o aumento da formação de coque.

Em seu trabalho, Xu *et al.* (2013) afirmam que, para reforma de etanol com vapor d'água em catalisador Ni/CeO₂, a temperatura em que a reação acontece influencia significativamente a conversão, sendo que de 400 °C para 450 °C ela cai de forma acentuada. Isso ocorre, pois a 400 °C apenas 58% de NiO foi reduzido a Ni⁰, enquanto a 450 °C a quantidade de Ni⁰ exposto é de 85%, o que favorece a deposição de carbono sobre o mesmo e conseqüentemente, no decorrer do teste, diminui a atividade do catalisador. Assim, ao final do ensaio a média da conversão é menor a 450 °C. A 400 °C além da conversão, a seletividade aos produtos também é

boa, pois nessa temperatura a quantidade de CH_x , acetato e etoxil diminuem à medida que a quantidade de CO_2 aumenta.

Ainda de acordo com o trabalho acima, em reação não catalisada, dentro da faixa de temperatura de 200 °C a 550 °C, H_2 e acetaldeído foram os produtos principais. Porém, a seletividade a acetaldeído chegou a zero na temperatura de 650 °C. Os produtos CH_4 e CO começaram a ser formados entre 250 e 300 °C. Eteno e etano foram observados a temperaturas maiores que 550 °C.

A desidratação do etanol a baixas temperaturas ocorre via desidratação monomolecular, Equação 2.9. Porém, a formação de eteno também ocorre entre moléculas gasosas, por meio de duas etapas, intermolecular desidratação via formação de éter etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) seguida por uma segunda desidratação do éter etílico para formação de eteno (LIN *et al.*, 2015; SINGHTO; LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2006).

Assim, pode se afirmar que a temperatura é um fator altamente significativo nas reações de reforma do etanol. Porque ela influencia na desativação do catalisador, em sua seletividade e na conversão do etanol.

Razão molar água/etanol

No trabalho de Xu *et al.* (2013) a quantidade de água também contribuiu para a atividade do catalisador. Os autores observaram que quanto maior a quantidade de água, mais a formação de grupos metílicos foi inibida, o que dificultou a desativação por deposição de carbono. Segundo os autores, a desidrogenação desses grupos causa deposição de camadas de carbono sobre a superfície do catalisador (Equação 2.4). O estudo também demonstrou que o aumento da quantidade de água mudou a estrutura do carbono formado, pois de amorfo passou a ser filamentosos.

De Lima *et al.* (2009b) afirmam que a 500 °C a reforma com vapor d'água sobre catalisadores Co/CeO_2 pode ser muito influenciada pela quantidade de água presente no meio reacional. Esse trabalho mostra que o aumento da razão molar $\text{H}_2\text{O/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ de 3 para 10, torna o catalisador muito mais estável. O aumento da razão molar $\text{H}_2\text{O/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ também aumenta a conversão de etanol de 52% para 100%, além de diminuir a seletividade a CO , CH_4 e acetaldeído.

Trane-Restrup *et al.* (2014) estudaram razões diferentes para água/etanol nas reações de reforma do etanol. O estudo mostra que para o catalisador Ni/MgAl₂O₃ o aumento da razão água/etanol favorece a estabilidade do catalisado, diminui a formação de coque, aumenta a conversão e a formação de H₂, diminui a formação de eteno e não influencia a concentração de metano.

A razão H₂O/C₂H₅OH claramente apresenta influência da reforma do etanol, ela pode influenciar rotas reacionais de forma que interfere na diversidade dos produtos finais.

2.4.2. Reforma Oxidativa (RO)

Na reforma oxidativa conta-se com o acréscimo do oxigênio aos reagentes, água e etanol.

Na presença de oxigênio pode acontecer tanto a reforma como a oxidação do etanol. Essa oxidação pode ser parcial (Equação 2.26) e/ou completa (Equação 2.27) (DELUGA *et al.*, 2004).



Multiplicando a Equação (2.19) por 5/6, a Equação (2.27) por 1/6, e somando-as, chega-se à expressão da reação de reforma oxidativa (Equação 2.28) (DELUGA *et al.*, 2004).



Como pode ser visto pela Equação (2.28), a reação de reforma oxidativa, nessa estequiometria, é exotérmica. Portanto, em uma determinada estequiometria, ela pode chegar a ser autotérmica ($\Delta H = 0$).

Obviamente a reação oxidativa fornece menor quantidade de H₂ para cada mol de etanol reagido. Porém, por essa reação ser autotérmica, deve-se levar em conta o seu cálculo energético. Gastos com separação de produtos indesejáveis podem ser menores que gastos advindos de fornecimento de energia à reação.

Deluga *et al.* (2004) apresentam um diagrama do calor de reação padrão (ΔH°) e da variação de energia livre padrão (ΔG°) em kJ/mol para as reações do

ciclo de energia renovável entre CO_2 e a biomassa, Figura 2-7. Primeiro a fotossíntese converte CO_2 e H_2O em carboidratos e açúcares, representados pela glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Então, a fermentação converte glicose em etanol e CO_2 . O etanol é convertido para CO_2 e H_2 por reforma oxidativa e, finalmente, o H_2 é oxidado a H_2O na célula a combustível. Como seis moléculas de O_2 são produzidas na fotossíntese e 1 mol de O_2 é consumido na reforma autotérmica, então 5 mols de O_2 ficam disponíveis para oxidar H_2 a H_2O na célula a combustível. Em resumo, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 10\text{H}_2 \rightarrow 20\text{e}^-$.

Nesse ciclo anula-se o saldo de CO_2 , ou seja, todo CO_2 consumido é reciclado na fotossíntese realizada pela planta que fornece o açúcar. Além disso, o gasto energético da produção de H_2 é bem menor que a energia que o hidrogênio pode fornecer.

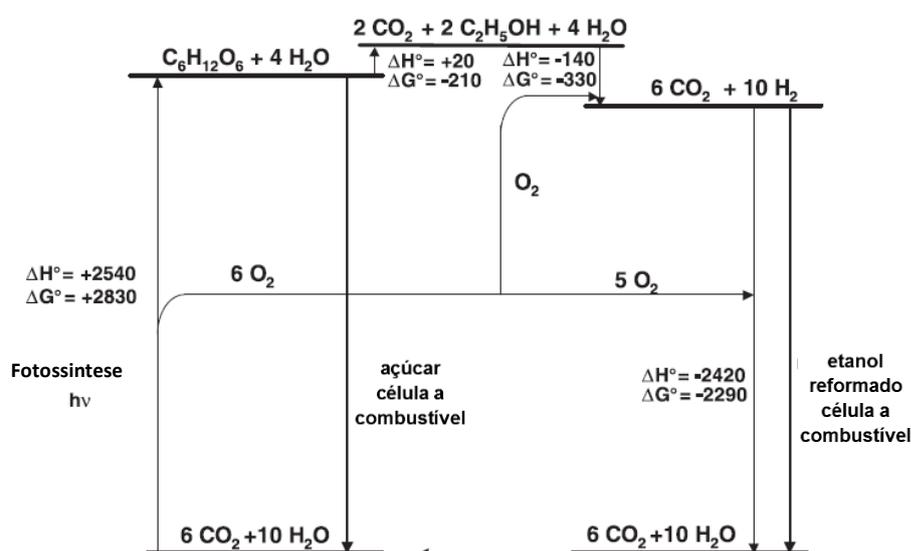


Figura 2-7. Diagrama de energia indicando a entalpia padrão (ΔH°) e a variação da energia livre (ΔG°) em kJ/mol para as reações do ciclo de energia renovável operando entre CO_2 e a biomassa. FONTE: Deluga *et al.* (2004).

Além da questão do saldo energético, de acordo com muitos autores, problemas de desativação com coque podem ser amenizados devido à presença do oxigênio (DA SILVA *et al.*, 2010; DE LIMA *et al.*, 2009a; GRASCHINSKY *et al.*, 2012; TRANE-RESTRUP *et al.*, 2014).

Mas, assim como no caso da reforma do etanol com vapor d'água, as rotas reacionais para reforma oxidativa do etanol podem variar consideravelmente e

isso dependerá dos mesmos parâmetros citados anteriormente: catalisador, temperatura e razões molares. Com o intuito de identificar quais são esses mecanismos possíveis para as reações envolvidas, alguns estudos experimentais e teóricos foram e estão sendo desenvolvidos.

2.4.2.1. Influência do Catalisador

Em estudos de reforma oxidativa do etanol, encontram-se trabalhos como o de Han *et al.* (2013) que realizaram testes com catalisadores monometálicos suportados em CeO₂, com diferentes proporções de Cu e um catalisador com Rh. O estudo indicou que o catalisador com 20% de Cu teve melhor seletividade que o catalisador com o metal nobre, apresentando apenas H₂ e CO₂ na fase gasosa, acetaldeído em menor quantidade e acetona em quantidade similar à do catalisador contendo Rh. Resultado facilmente explicado pela dificuldade que o Rh possui de catalisar a reação de deslocamento água-gás (Equação 2.14) (HUNG *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2015).

Graschinsky *et al.* (2014) mediante estudos experimentais de reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador Rh(1%)/MgAl₂O₄/Al₂O₃, sugeriram o mecanismo da Tabela 2-1. Esse mecanismo sugere as reações mais comuns para a reforma com vapor d'água e oxidativa do etanol, como desidrogenação do etano, decomposição do acetaldeído, reação de deslocamento água-gás, reforma do metano e oxidação parcial e oxidativa do etanol. Essa sugestão de rota reacional pode ser uma proposta a ser provada em estudo experimental com catalisadores diferentes, de forma que seja um ponto de partida.

Tabela 2-1. Rota reacional para reforma oxidativa do etanol, desenvolvido a partir de dados experimentais obtidos sobre o catalisador Rh(1%)/MgAl₂O₄/Al₂O₃ (GRASCHINSKY *et al.*, 2014). (a) representa um sítio ativo.

$C_2H_5OH + (a) \rightarrow C_2H_5OH(a)$
$C_2H_5OH(a) + (a) \rightarrow C_2H_5O(a) + H(a)$
$C_2H_5O(a) + (a) \rightarrow C_2H_4O(a) + H(a)$
$C_2H_4O(a) + (a) \rightarrow CH_3(a) + COH(a)$
$CH_3(a) + (a) \rightarrow CH_2(a) + H(a)$
$CH_2(a) + (a) \rightarrow CH(a) + H(a)$
$H_2O + (a) \rightarrow H_2O(a)$
$H_2O(a) + (a) \rightarrow H(a) + OH(a)$
$COH(a) + (a) \rightarrow CO(a) + H(a)$
$COH(a) + HO(a) \rightarrow CO_2(a) + H_2 + (a)$
$CO(a) + HO(a) \rightarrow CO_2(a) + H(a)$
$CH(a) + HO(a) \rightarrow CO(a) + H_2 + (a)$
$CH_4(a) + (a) \rightarrow CH_3(a) + H(a)$
$H_2 + 2(a) \rightarrow 2H(a)$
$CH_4 + (a) \rightarrow CH_4(a)$
$CO + (a) \rightarrow CO(a)$
$CO_2 + (a) \rightarrow CO_2(a)$
$O_2 + 2(a) \rightarrow 2O(a)$
$CHO(a) + O(a) \rightarrow CO(a) + HO(a)$
$CH(a) + O(a) \rightarrow CO(a) + H(a)$
$H(a) + O(a) \rightarrow HO(a) + (a)$
$CO(a) + O(a) \rightarrow CO_2(a) + (a)$

Cai *et al.* (2008), com o catalisador Ir/CeO₂, também realizaram estudo de reação de reforma oxidativa do etanol. Nesse estudo pode-se observar que mesmo na presença de oxigênio, houve formação de intermediários como acetaldeído e acetona. Os autores ainda afirmam que há produção de acetona a partir de 300 °C e que esse intermediário desaparece completamente a 500 °C por decomposição e formação de CO₂ e CH₄. Mas ainda há a possibilidade desses intermediários terem sido consumidos pelo oxigênio.

Furtado *et al.* (2011a) realizaram testes catalíticos com o catalisador Cu-Ni/Nb₂O₅ a 400 °C, razão molar O₂/C₂H₅OH=0,8 e H₂O/C₂H₅OH=10 em 70 dm³/hg_{cat}. O resultado indicou que o catalisador se manteve estável durante 8h de reação, com conversão de aproximadamente 92% e seletividade de 35% a H₂ e 40% de CO₂, com os outros produtos com seletividades menores que 10%, indicando que, apesar da alta acidez do suporte, a produção de eteno foi inibida.

O CeO₂, devido à sua capacidade de trocar oxigênio, também pode ser utilizado como promotor em alguns catalisadores para testes de reforma oxidativa, verificado em estudos com Rh/CeO₂-Al₂O₃. A inserção de CeO₂ ao catalisador melhorou muito o seu desempenho, reduzindo a zero componentes compostos por dois átomos de carbono e diminuindo a formação de CO e CH₄ (HUNG *et al.*, 2012). Ou seja, CeO₂ favorece a formação de acetato o que facilita a quebra da ligação C-C, formando CO₂ ao invés de CO e CH₄ (MORAES *et al.*, 2016).

Para as reações de reforma oxidativa do etanol, observa-se que o catalisador utilizado, em especial o suporte, apresenta características distintas de quando sob atmosfera não oxidativa. O CeO₂, por exemplo, por suas características oxidativas, apresenta qualidades interessantes por ser reoxidado pelo oxigênio disponível na atmosfera reacionante. Isso o torna um suporte rico em informações a serem estudadas.

2.4.2.2. Influência dos parâmetros

Razão O₂/C₂H₅OH

Segundo Hung *et al.* 2012, independente do catalisador utilizado, a tendência da seletividade aos produtos e da conversão é a mesma quando em função da razão molar O₂/C₂H₅OH. Hung *et al.* 2012 realizaram testes de reforma oxidativa do etanol em diferentes razões molares de O₂/C₂H₅OH com os seguintes metais suportados em Al₂O₃: Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt e Au. A tendência observada foi que o aumento da quantidade de O₂ favoreceu a diminuição de eteno e acetaldeído e o aumento da conversão do etanol e da seletividade a H₂, CH₄, CO e CO₂. Porém, em determinado ponto (O₂/C₂H₅OH=0,300) a quantidade de CO começou a cair para todos os catalisadores, provavelmente devido à maior quantidade de O₂ no meio, o que facilita a oxidação completa do etanol, Equação (2.27).

Cavallaro *et al.* (2003) apresentaram estudo sobre o catalisador Rh/Al₂O₃ a 650 °C, pressão ambiente e razão molar H₂O/C₂H₅OH:8,4. As Figuras 2-8 e 2-9 demonstram a variação da conversão de etanol e da entalpia da reação (ΔH) em função da razão molar O₂/C₂H₅OH respectivamente.

Para a conversão, o aumento da pressão parcial de oxigênio sempre proporcionará o aumento da conversão de etanol, até o ponto em que alcançará a conversão total. Para o catalisador e os parâmetros definidos no trabalho de Cavallaro *et al.* (2003), a conversão de etanol tornou-se completa à razão molar $O_2/C_2H_5OH=0,5$, como mostra a Figura 2-8.

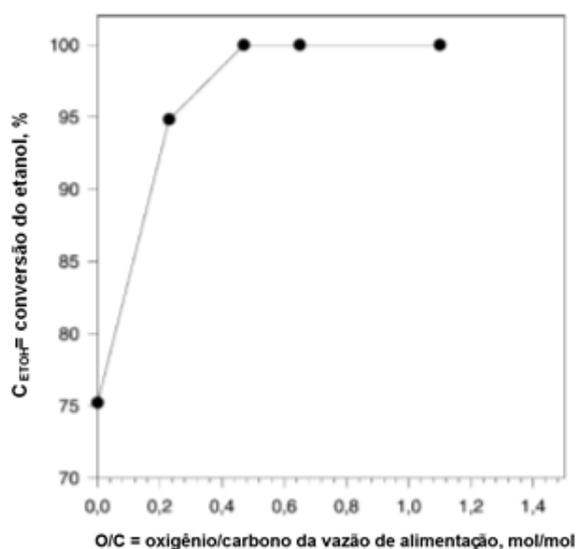


Figura 2-8. Conversão do etanol *versus* razão molar O_2/C_2H_5OH . FONTE: Cavallaro *et al.* (2013).

Na Figura 2-9 é possível notar que quando a razão molar O_2/C_2H_5OH é zero, a entalpia é positiva, ou seja, a reação é endotérmica. Porém, com o aumento da quantidade de O_2 no meio até razão molar O_2/C_2H_5OH de 0,4 a reação passa a ser energeticamente neutra. A partir desse ponto a reação oxidativa passa a ser autotérmica.

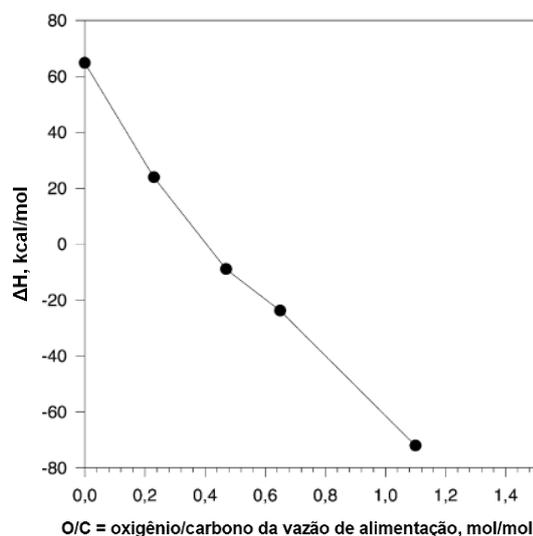


Figura 2-9. Variação de entalpia em função da razão atômica O/C, em Rh/Al₂O₃.
FONTE: Cavallaro *et al.* (2003).

Greluk *et al.* (2015) analisaram a variação da massa do catalisador *in situ* em função do tempo de reação. O estudo incluiu a variação da razão molar O₂/C₂H₅OH durante um único teste de 8 h com mudança na alimentação de O₂ e durante três testes com duração de 21 h, cada um deles com uma alimentação diferente de O₂. A Figura 2-10 apresenta o resultado desses testes. Nitidamente, pode-se observar que a massa de catalisador aumenta consideravelmente no teste realizado com ausência de atmosfera oxidativa (Figura 2-10b), enquanto, o aumento da concentração de O₂ no meio favoreceu a diminuição da massa do catalisador. Isso indica a capacidade do O₂ disponível no meio de oxidar o coque formado na superfície do catalisador, dessa forma, a massa do catalisador diminui.

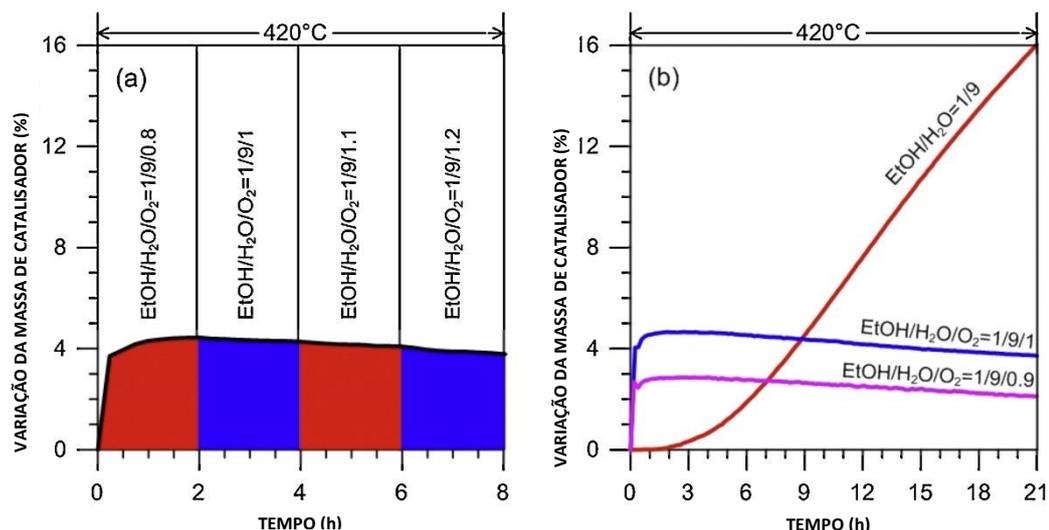


Figura 2-10. Variação da massa de catalisador sob as condições de conversão do etanol. Fonte: (GRELUK *et al.*, 2015)

O estudo de Grascinsky *et al.* (2014) envolvendo a variação da razão molar O₂/C₂H₅OH indica que o etanol pode ser oxidado a acetaldeído (Equação 2.29) e que produtos intermediários também são oxidados pelo oxigênio do meio. Os resultados desses testes catalíticos mostraram que o aumento da razão O₂/C₂H₅OH não alterou o rendimento de CH₄, enquanto aumentou o rendimento de CO₂ e diminuiu o rendimento de CO. Os autores explicam esses dados indicando que, apesar de não identificarem acetaldeído, há a formação de acetaldeído por oxidação (Equação 2.29) ou desidrogenação (Equação 2.11). Em seguida, o acetaldeído é rapidamente decomposto em CO e CH₄. O CH₄ pode sofrer reforma (Equação 2.15) ou também ser oxidado (Equação 2.30), formando CO em ambos os casos. Apesar da grande geração de CO, o aumento da pressão parcial de O₂ favorece a oxidação de CO a CO₂ (Equação 2.31) e conseqüentemente o consumo de CO.

- Oxidação do etanol



- Oxidação do metano



- Oxidação do CO



Temperatura

Além da razão molar entre oxigênio e etanol, a temperatura também influencia, consideravelmente, a rota reacional a ser seguida. Em tal grau que um estudo termodinâmico da reforma oxidativa do etanol afirma, de acordo com a Figura 2-11, que o rendimento de H_2 não varia em função da razão molar O_2/C_2H_5OH até aproximadamente $477\text{ }^\circ\text{C}$ (GRASCHINSKY *et al.*, 2012). Apesar da estequiometria da Equação (2.28), quando comparada à estequiometria da Equação (2.19), demonstrar que a razão H_2/C_2H_5OH diminui na presença de O_2 .

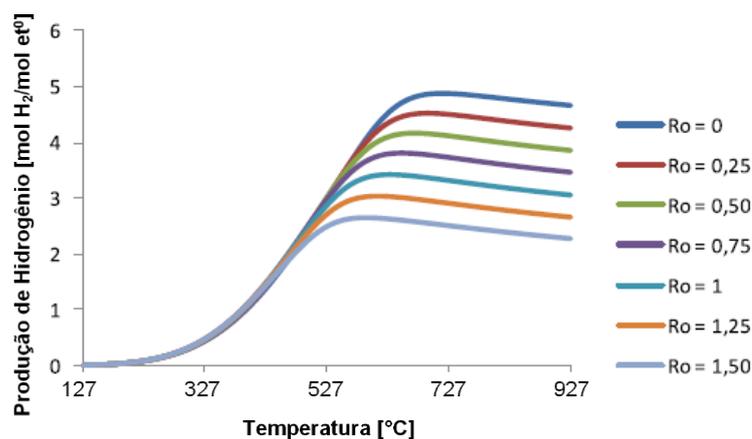


Figura 2-11. Produção de hidrogênio versus temperatura para razões molares O_2/C_2H_5OH variando de zero a 1,5 e de H_2O/C_2H_5OH : 5. FONTE: Grashinsky *et al.* (2012).

Graschinsky *et al.* (2014) mostraram que a baixas temperaturas as reações de oxidação do etanol são predominantes. Para um sistema com o catalisador $Rh(1\%)/MgAl_2O_4/Al_2O_3$ e razões molares $H_2O/C_2H_5OH=5,5$ e $O_2/C_2H_5OH=0,6$ as reações de reforma se tornam predominantes apenas a temperaturas maiores que $550\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores chegaram a essas conclusões devido ao fato de que, termodinamicamente, a reforma de CH_4 acontece, predominantemente, a temperaturas maiores que $450\text{ }^\circ\text{C}$ e os dados experimentais mostram que há uma diminuição considerável no rendimento de CH_4 , ao mesmo tempo que acontece um aumento abrupto do rendimento de CO_2 a partir de $553\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, os dados experimentais corroboram o que é esperado termodinamicamente. Ou seja, há reforma de CH_4 a essa temperatura, ao invés de ocorrer oxidação do mesmo.

Para o catalisador Ir/CeO₂ sob as razões molares de alimentação C₂H₅OH/H₂O/O₂: 1/1,8/0,6 (HOU *et al.*, 2014) a seletividade aos produtos e a conversão do etanol permaneceram praticamente constantes a partir de 450 °C. Inclusive, a essa temperatura os produtos acetaldeído e acetona deixaram de ser observados, provavelmente os dois sejam consumidos pela reforma ou oxidados pela atmosfera oxidativa.

Estudos sobre a combustão de álcoois também podem ser úteis na construção de mecanismos de reação para a reforma oxidativa do etanol. A presença de O₂ na atmosfera no caso da combustão de etanol pode apresentar sugestões para rotas na reforma oxidativa do etanol

Sabe-se que durante a combustão de álcoois é formada uma quantidade apreciável de carbonilas. Em altas temperaturas elas são formados por abstração de átomos de H e quebra da ligação H-βC (C em CH₃) podendo formar acetaldeído/acetona. A baixas temperaturas, o que lidera a formação de carbonilas são reações de radicais hidroxialquilas com O₂ (SARATHY *et al.*, 2014).

Durante a combustão, a desidratação só é favorecida a temperaturas menores que 1127 °C (70 a 90% entre 227 e 1127 °C), enquanto as ligações C-C são quebradas apenas a temperaturas mais altas (~45% a 1727 °C) e as ligações C-O praticamente não são quebradas, isso por serem bem mais fortes que as ligações C - C (SIVARAMAKRISHNAN *et al.*, 2010).

Para a combustão, muitos caminhos reacionais são prováveis, como mostra a Figura 2-12. Átomos de H podem ser abstraídos por radicais como H* e OH* ou por O₂ disponível em forma gasosa. Átomos de H quando extraídos por radicais de hidrogênio, formam, predominantemente, CH₃CHOH*. Essa proposta de abstração por radicais de hidrogênio foi avaliada como tendo aproximadamente 99% de chances de acontecer a 277 K e aproximadamente 65% de chances de acontecer a 727 K (SIVARAMAKRISHNAN *et al.*, 2010)

Testes de abstração de H por radicais OH* mostraram que H-αC (C em CH₂) são preferencialmente abstraídos. Um pouco menos frequente é a abstração do H-βC (C em CH₃). Essa última abstração, formando CH₂CH₂OH*, quando ocorre, CH₂CH₂OH* é facilmente decomposto em C₂H₄ mais OH* a 600 K (SIVARAMAKRISHNAN *et al.*, 2010; TRAN *et al.*, 2013; XU e LIN, 2007; ZHENG e TRUHLAR, 2012).

As reações entre α e β -hidroxietil (CH_3CHOH^* e $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^*$) e O_2 passam a ser consideráveis a baixas temperaturas (abaixo de 727°C), porque a rota de decomposição se torna lenta. Alguns trabalhos concordam que a reação $\text{CH}_3\text{CHOH}^* + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2^*$ acontece rapidamente (SILVA *et al.*, 2009; ZÁDOR *et al.*, 2009). Zádor *et al.* (2009) ainda indicam que essa reação é experimentalmente dominante para α -hidroxietil. Para β -hidroxietil há indicação de dois caminhos possíveis, formando etenol + HO_2^* ou $2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^*$.

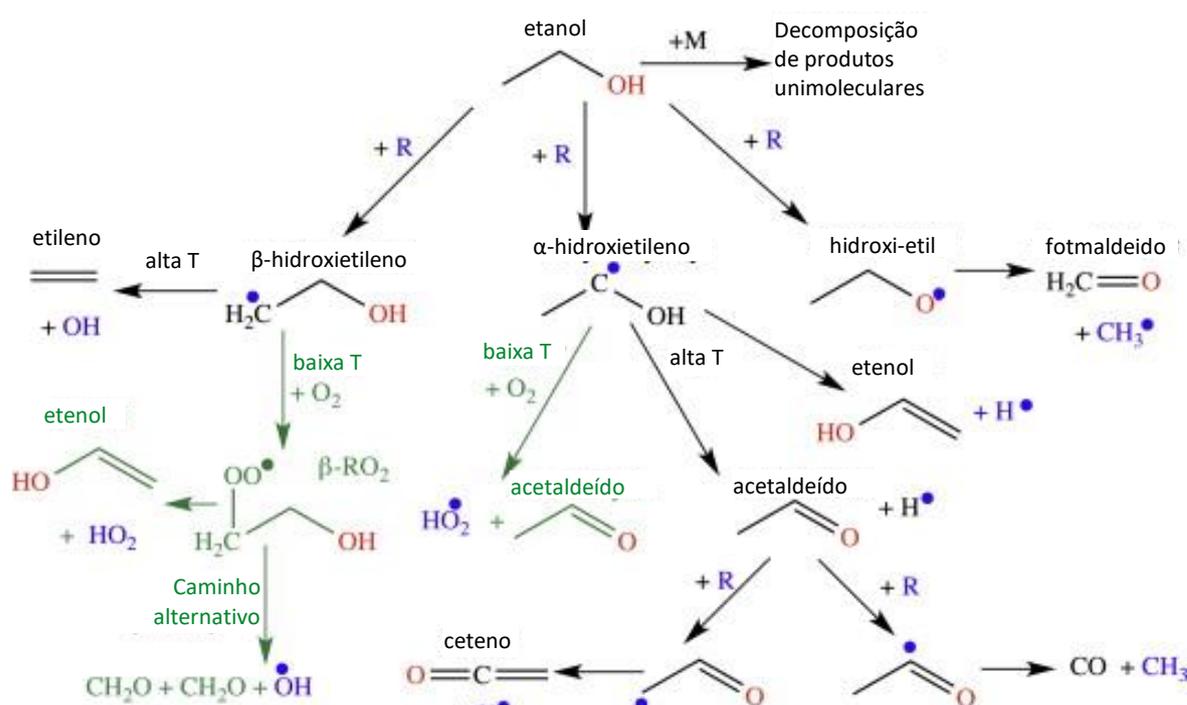


Figura 2-12. Esquema de mecanismos para a combustão de etanol no qual R é um radical qualquer. Fonte: Sarathy *et al.* (2014).

2.5. Características dos Catalisadores

2.5.1. Difração de Raios X

A difração de raios X permite analisar tanto a composição dos cristais que estão na amostra analisada, como o tamanho desses cristais, a fase em que estão e em que quantidade.

Schmal (2011) utilizou a Figura 2-13 para exemplificar os efeitos que o aumento de cristalito produz no difratograma. Os difratogramas apresentados na Figura 2-13 são relativos a um catalisador fresco e ao mesmo catalisador desativado

por sinterização, ou seja, após a utilização do catalisador os cristais aumentaram. Assim, conforme o cristal aumenta de tamanho a largura meia altura do pico diminui.

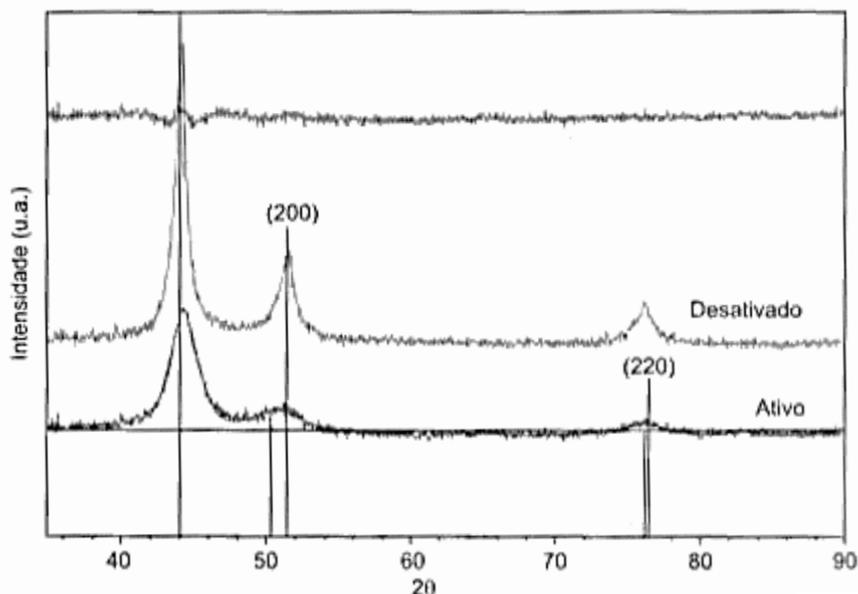


Figura 2-13. Difratogramas de raios X. Fonte: (SCHMAL, 2011).

O tamanho do cristal pode ser calculado a partir da equação de Scherrer:

$$L_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{(\text{FWHM})\cos(\theta_{(hkl)})}$$

Sendo:

- $L_{(hkl)}$: tamanho médio dos cristais
- K : constante de Scherrer que assume o valor 0,89, se utilizarmos a largura medida à meia altura do pico (FWHM)
- $\theta_{(hkl)}$: a posição angular do pico em radianos dividido por 2
- λ : comprimento de onda da radiação incidente
- FWHM: a largura à meia altura em radianos de um dado pico

Quanto à intensidade do pico, segundo Schmal (2011), está relacionada com a abundância de cada fase na amostra.

A fase e a composição dos cristalitos estão relacionadas aos ângulos (2θ) em que aparecem os picos de cada componente e de cada fase. Esses ângulos são chamados ângulos de Bragg e correspondem às suas distâncias interplanares.

NiO apresenta picos principais em 2θ próximos de 37° , 43° e 63° (CALLES *et al.*, 2015; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a; HU *et al.*, 2012; LIN *et al.*,

2010; UNGUREANU *et al.*, 2013). CuO apresenta picos principais em 2θ próximos de 36° , 39° e 49° (ALVES DA SILVA *et al.*, 2016; CANGIANO *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2010; UNGUREANU *et al.*, 2013).

Para o suporte CeO_2 os ângulos conhecidos até 70° são: $28,5^\circ$, 33° , 47° , 56° , 59° e 69° (HOU *et al.*, 2014; MORAES *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2008; ZHOU e SHEN, 2014; ZOU *et al.*, 2015). (ZOU *et al.*, 2015) realizaram quatro calcinações do catalisador Ir/CeO_2 , nas temperaturas 400, 550, 700 e 850°C . Para cada calcinação foi obtido um difratograma (Figura 2-14). Os picos referentes ao CeO_2 são os mesmos desde a primeira calcinação até a última. Porém, pode-se notar que há um aumento da intensidade e estreitamento dos picos em geral e os picos localizados a 59° e 69° tornam-se mais definidos conforme a temperatura de calcinação aumenta. Isso se deve ao a cristalização do material, conforme aumenta a temperatura de calcinação, o material amorfo é cristalizado.

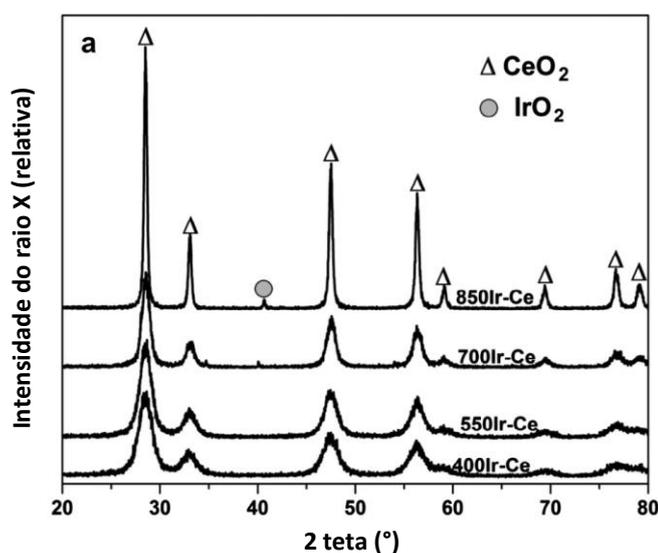


Figura 2-14. Difratograma de raios X do catalisador $\text{Ir}-\text{CeO}_2$ calcinado a diferentes temperaturas. Fonte:(ZOU *et al.*, 2015)

Quanto aos picos de Nb_2O_5 , os principais têm ângulos 2θ próximos de $22,6^\circ$, $28,6^\circ$, 37° , 43° , 46° , 51° , 55° , 56° , 59° , 64° e 71° (ALONSO *et al.*, 2009; ALVES DA SILVA *et al.*, 2016; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a)

Outra informação importante sobre o suporte é a estrutura do cristal. Alguns trabalhos que utilizaram temperatura de calcinação de 500°C para o suporte Nb_2O_5 demonstram que Nb_2O_5 possui estrutura cristalina hexagonal (ALONSO *et al.*, 2009; KHAN e JAIN, 2016).

CeO₂ apresenta a estrutura cristalina do tipo fluorita (CHEN *et al.*, 2006; CHOI *et al.*, 2014; DE SOUZA *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2013; MEHER e RAO, 2012; RAO *et al.*, 2012), como mostra a Figura 2-15. Rao *et al.* (2012) ainda afirmam que, mesmo depois de reduzido a 450 °C sob atmosfera contendo H₂, a estrutura do óxido permanece inalterada e Han *et al.* (2013) mensuraram as arestas externas da célula unitária com o valor de 5,411 Å.

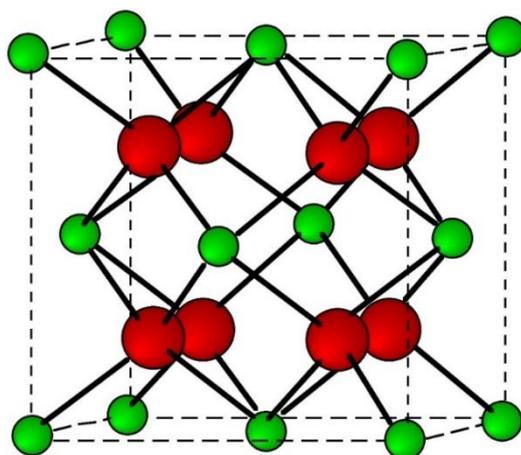


Figura 2-15. Estrutura cristalina tipo fluorita. Fonte: CNX (2016).

De Oliveira Jardim *et al.* (2015) sintetizaram catalisadores Cu/CeO₂-Nb₂O₅ em diversas proporções em massa (0, 0,1, 0,3 e 0,6 para Nb₂O₅) e verificaram que o aumento de Nb₂O₅ favoreceu o alargamento dos picos (Figura 2-16). Além disso, nota-se que há picos que coincidem para os dois óxidos, como em 2θ próximo de 29°. Para todos os catalisadores a estrutura dos cristais de CeO₂ foi do tipo fluorita e para o Nb₂O₅ hexagonal.

Lin *et al.* (2010) realizaram estudo com catalisadores de CuNi/CeLaO_x com diferentes teores de Cu e Ni reduzidos a 550 °C por 18 h. Observa-se que os principais picos de Cu se encontram próximos de 43 e 50° e os de Ni próximos de 44 e 51° (Figura 2-17).

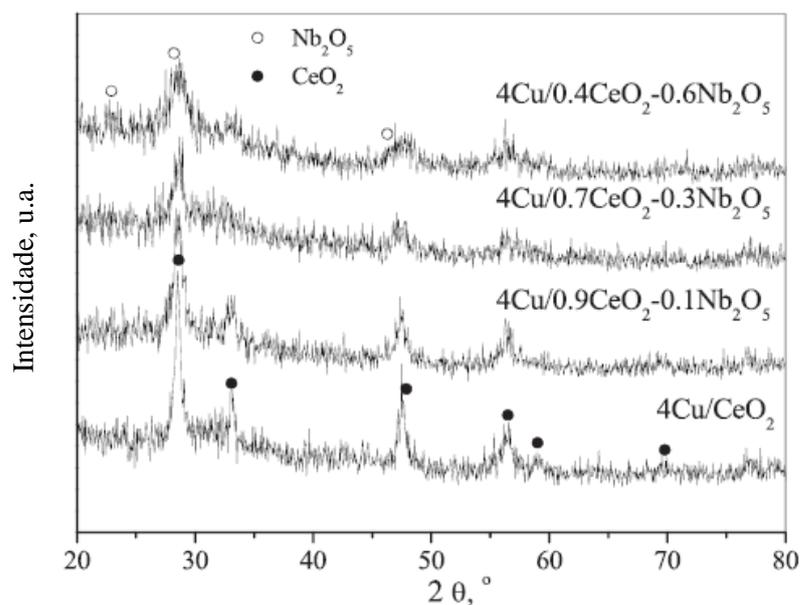


Figura 2-16. Difrátograma de raios X dos catalisadores $4\text{Cu}/x\text{CeO}_2-(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x=1$; 0,9; 0,7 e 0,4). FONTE: De Oliveira Jardim *et al.* (2015).

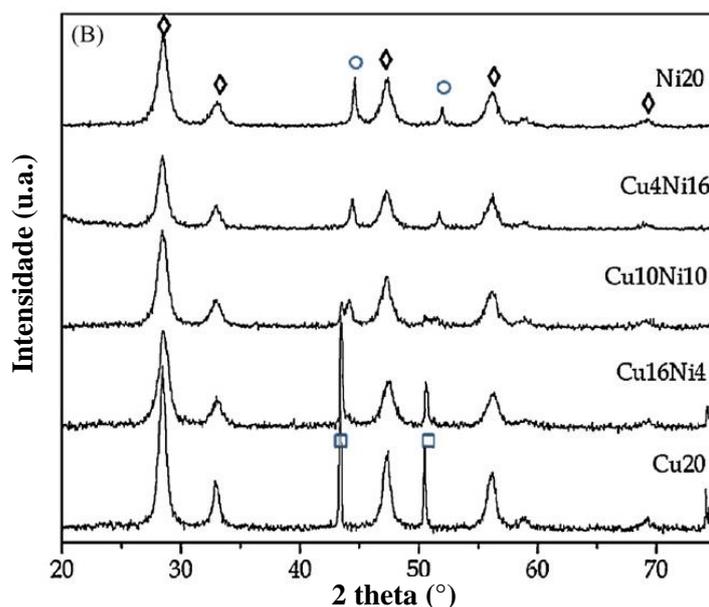


Figura 2-17. Difrátogramas de raios X de catalisadores de CuNi-CeLaO_x com diferentes teores de Cu e Ni reduzidos a 550°C por 18 h. Fonte: Lin *et al.* (2010).

2.5.2. Redução à Temperatura Programada

O método de redução à temperatura programada (RTP) consiste na passagem de um gás redutor pela amostra com um aumento programado da temperatura. Esse método pode fornecer certas informações sobre o catalisador,

como estado de oxidação, interação entre o metal óxido e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos.

Essas informações são observadas nos perfis de redução na análise da faixa de temperatura em que os picos são formados e, mais precisamente, na observação da temperatura máxima de cada pico e sua área correspondente.

Segundo Schmal (2011), os picos de redução de CuO e NiO(mássicos) para Cu⁰ e Ni⁰ metálicos são em torno de 435°C e 500°C, respectivamente. Mas Gómez-Cortés *et al.* (2008) e também Schmal (2011) afirmam que quando a fase ativa está sobre um suporte e há boa dispersão do CuO no suporte o pico pode aparecer em temperaturas menores. Alonso *et al.* (2009) e Dancini-Pontes *et al.* (2015a), por exemplo, obtiveram pico de CuO suportado em Nb₂O₅ a 304 °C e suportado em CeO₂ a 287 °C. Trabalhos também apresentam análises de RTP para catalisadores com NiO suportados com temperatura de redução próxima de 350 e 400 °C (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a; HU *et al.*, 2012; NICHELE *et al.*, 2015)

Para CeO₂ encontram-se na literatura três picos de redução a Ce₂O₃ em torno de 400 °C, 550 °C e 700 °C (DÉSAUNAY *et al.*, 2013 e OUYANG *et al.*, 2014) . O Nb₂O₅ possui pico de redução para NbO₂ próximo a 920°C, de acordo com Alonso *et al.* (2009).

Schmal (2011) ainda afirma que os picos de redução podem ser deslocados para temperaturas mais altas quando se trabalha com baixas vazões de H₂, devido a efeitos difusivos e de transferência de massa, evidenciando que nem sempre alterações de máximo de redução são indicativos de interação com o suporte.

2.5.3. Dessorção à Temperatura Programada

Acidez

Uma das formas de se medir a acidez de um catalisador é a dessorção de NH₃ à temperatura programada. Primeiramente há a adsorção química do gás e então a quantidade adsorvida pode ser medida na dessorção do mesmo. Essa

técnica pode tanto quantificar prótons de Lewis como de Brönsted. Moreno e Rajagopal (2009) dizem o seguinte sobre essa técnica:

“O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de TPD geradas pelas medidas cromatográficas, de espectrometria ou pela perda de massa, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo (i.e., dessorvê-lo) ”.

Quanto à acidez do CeO₂, Zaki *et al.* (1989) afirmam que ela varia de acordo com a temperatura de calcinação do nitrato precursor. No estudo por espectroscopia do infravermelho após a adsorção de piridina, nota-se que quando a temperatura de calcinação é de 400 °C a quantidade de piridina adsorvida de forma irreversível é $1,15 \times 10^{-4}$ mmol/m² e cai para $0,25 \times 10^{-4}$ mmol/m² quando essa temperatura é de 800 °C. Zaki *et al.* (1989) explicam que essa acidez é correspondente a sítios ácidos de Lewis.

Outra contribuição do trabalho de Zaki *et al.* (1989) foi o estudo da dopagem de CeO₂ com solução aquosa de NaOH na proporção de um átomo de Na para um átomo de Ce, seguida da calcinação a 800 °C. Esse estudo resultou em um decaimento significativo de acidez, que forneceu o valor de $0,09 \times 10^{-4}$ mmol/m². Os autores também estudaram a ocorrência de possíveis reações com a piridina nos sítios ácidos em função da temperatura. Essa análise indicou completa inibição dessas reações quando a amostra utilizada foi CeO₂ dopado com sódio. O mesmo pode ser visto no estudo de Choong *et al.* (2011), pois também obtiveram redução da acidez do catalisador ao adicionar cálcio à alumina.

Sawabe *et al.* (2014) concordam com o estudo de Zaki *et al.* (1989) quanto à existência de dois tipos de sítios de ácidos de Lewis na superfície do CeO₂, porém acrescentam a influência da água na acidez. Nesse trabalho há um estudo computacional que indica que átomos de hidrogênio ligados a átomos de oxigênio do cério funcionam como ácido de Brönsted.

Védrine *et al.* (1996) em análise de dessorção de NH₃ demonstraram que Nb₂O₅ quando calcinado a 500 °C dessorve 0,042 mmolNH₃/g_{cat}. Esse trabalho também mostra que a temperatura de calcinação também influencia na acidez do Nb₂O₅: quanto menor a temperatura maior é a acidez. Mas, Alonso *et al.* (2009)

afirmam que a quantidade de amônia desorvida na mesma análise por Nb₂O₅ calcinado na mesma temperatura (500 °C) teve concentração de 0,18 mmolNH₃/g_{cat}. Essa discrepância pode ser decorrente da forma de preparação do precursor calcinado, nesse caso o ácido nióbio. Alonso *et al.* (2009) lavaram o precursor na forma comercial com água desionizada e então calcinaram, enquanto Védrine *et al.* (1996) produziram o precursor pela hidrólise do NbCl₅ com solução aquosa de NH₄OH.

Basicidade

O método de dessorção de CO₂ à temperatura programada é utilizado para determinar a basicidade dos sítios na superfície do catalisador, porém ele não detecta todos os tipos de sítios básicos, apenas grupos hidroxila (KULKARNI e WACHS, 2002).

Dancini-Pontes *et al.* (2015a) realizaram análises de DTP com CO₂ em Nb₂O₅ e em Cu/Ni/Nb₂O₅-Na₂O e verificaram que, após a impregnação dos metais e do dopante, houve diminuição da concentração de CO₂ desorvido. Isso foi justificado pelo fato de parte da superfície do suporte ter sido recoberta por Na₂O, logo a quantidade de hidroxilas adsorvidas nos sítios deve ter diminuído.

2.5.4. Análise Termogravimétrica

O método é gravimétrico e permite determinar a variação da massa da amostra durante o aquecimento com programação de temperatura. A análise pode ser feita sob fluxo de gás inerte e sob atmosfera oxidativa, assim como sob atmosfera redutora. Alguns dos objetivos da técnica podem ser (SCHMAL, 2011):

- Decomposição – perda de massa durante a calcinação;
- Combustão – perda de massa por queima de carbono;
- Oxidação de componentes na presença de oxigênio.

2.5.5. Análise Textural

A determinação das propriedades texturais do catalisador, tais como área específica e distribuição de tamanho de poros pode ser feita pela fisissorção de gases sobre o sólido. Um gás frequentemente utilizado é o N₂, mas Ar também é utilizado.

Existem vários modelos de análise desse método de fisissorção de gases. O mais conhecido é o modelo BET que é capaz de medir a área superficial de um material finamente dividido e poroso, considerando micro e mesoporos. A classificação que define micro e mesoporo é a seguinte (SING *et al.*, 1985):

- microporos: poros com dimensão menor que 2 nm;
- mesoporos: poros que possuem dimensão entre 2 e 50 nm.

Para que uma isoterma de adsorção possua condições de ser analisada pelo método BET, ela precisa possuir o fator C (coeficiente ligado ao calor de adsorção da primeira camada do gás) positivo. Isso possibilita definir claramente a região de monocamada na isoterma. Além disso, a monocamada precisa estar compreendida na faixa de pressão parcial 0,05-0,3. Para pressões maiores a constante C deve estar entre 100 e 200 (GREGG e SING, 1982).

Porém, o método BET falha em materiais muito microporosos e combinações de micro, meso e macro-porosos. Por isso foram desenvolvidos os métodos t-plot e Dubinin-Radushkevich (DR) para materiais microporosos e o método BJH para materiais mesoporosos.

O método BJH também falha na presença de microporos. Esse método foi desenvolvido para mesoporos, ou seja, um dos pressupostos do modelo determina que haja condensação capilar, portanto, ele falha em materiais com porosidade heterogênea (BARRETT *et al.*, 1951; SCHMAL, 2011; SING *et al.*, 1985).

A análise textural feita pelo método BET por Alonso *et al.* (2009) com Nb₂O₅ indica área superficial próxima de 30 m²/g para o suporte e quando impregnado com metais, essa área cai para cerca de 10 m²/g. Védrine *et al.* (1996) também encontraram um valor próximo para o suporte, 35 m²/g, e ainda fizeram um estudo que demonstra que quanto maior a temperatura de calcinação do ácido níobico, menor será a área BET.

Em diversos trabalhos, para o CeO₂ obtido com a calcinação do nitrato a 800 °C foi encontrada área superficial BET em torno de 10 m²/g, e não foi

identificada alteração dessa área com a impregnação da fase ativa (DE LIMA *et al.*, 2009b; DE LIMA *et al.*, 2009a; COSTA *et al.*, 2007). Em contra partida, Durgasri *et al.* (2014) encontraram área superficial BET de 41 m²/g para CeO₂ obtido por precipitação e calcinação a 500 °C. Quanto ao CeO₂ já na forma comercial, os valores encontrados para área BET variam de acordo com a marca, por exemplo, 92 m²/g para Sigma – Aldrich e 154 m²/g para Rhodia Chemicals (KUGAI *et al.*, 2006).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Nesse trabalho foi avaliado o mecanismo de catalisadores compostos por suporte com tratamento térmico, suporte dopado e suporte impregnado com fase mono e bimetálica para a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol: com vapor d'água ou oxidativa. Os suportes empregados na produção desses catalisadores foram CeO_2 e Nb_2O_5 , o primeiro de marca Sigma-Aldrich e o ácido nióbico, precursor do Nb_2O_5 , concedido pela empresa Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Os sais usados na impregnação foram nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com pureza de 97% da marca Vetec, nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) com 98% de pureza da marca Biotec, nitrato de sódio (NaNO_3) com pureza de 99% da marca Dinâmica e nitrato amoniacal de cério ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$).

Nos testes catalíticos foram utilizados álcool etílico P.A. da marca Anidrol com pureza de 99,5%, ar sintético (80% N_2 e 20% O_2 v/v) fornecido pela White Martins e N_2 também fornecido pela White Martins. Como gás padrão para as cromatografias foi utilizada uma mistura da marca Linde com as seguintes proporções volumétricas: 1,95% CO_2 , 9,85% C_2H_4 , 9,85% C_2H_6 , 50,00% H_2 , 4,94% CH_4 , 2,08% CO e 21,33% N_2 .

Para a ativação dos catalisadores foram utilizados o gás N_2 já citado e o gás H_2 da marca Linde.

3.2. Preparação dos catalisadores

Primeiramente os suportes foram sintetizados. Foram escolhidos três suportes de CeO_2 , sendo que o que os diferencia é o tratamento térmico. Um foi utilizado na forma comercial, outro calcinado a 550 °C e o último calcinado a 800 °C. A calcinação foi realizada em mufla com a programação de temperatura da Figura 3-1. Os suportes obtidos foram nomeados por CeO_2 , CeO_2 -550 e CeO_2 -800.

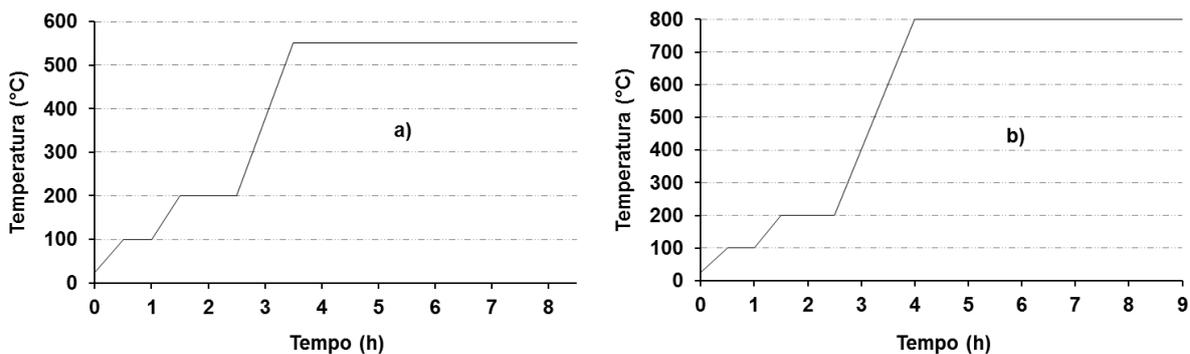


Figura 3-1. Programação térmica de calcinação até a) 550 °C e b) 800 °C.

Além dos suportes de CeO_2 , também foram sintetizados três catalisadores de Nb_2O_5 , sendo um apenas Nb_2O_5 e outros dois com dopantes, um com Nb_2O_5 impregnado com 0,1% (m/m) Na_2O e outro impregnado com 12% (m/m) CeO_2 . A obtenção de Nb_2O_5 foi a partir da lavagem do ácido nióbio com água desionizada seguida de calcinação realizada de acordo com a Figura 3-1a, porém, até 500 °C no caso do suporte dopado com nitrato de sódio.

As impregnações foram realizadas com nitrato de sódio e nitrato amoniacal de cério separadamente, de forma que foram obtidas duas amostras distintas. Os suportes obtidos foram nomeados por Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$.

De acordo com os testes catalíticos realizados com os suportes de CeO_2 e de Nb_2O_5 , o suporte $\text{CeO}_2\text{-800}$ apresentou menor vazão de produtos de reações paralelas, como de eteno e acetona, além de apresentar baixa desativação por coque. Assim o suporte $\text{CeO}_2\text{-800}$ foi escolhido para a impregnação da fase metálica.

Foram preparados três novos catalisadores com o suporte $\text{CeO}_2\text{-800}$. Foram sintetizados dois catalisadores monometálicos, um com 5% (m/m) de Cu e outro com 10% (m/m) de Ni e um catalisador bimetálico com impregnação simultânea de 5% (m/m) de Cu e 10% (m/m) de Ni. Os precursores utilizados foram nitrato de níquel e nitrato de cobre. Os catalisadores foram nomeados como Cu- CeO_2 , Ni- CeO_2 e CuNi- CeO_2 .

Em resumo, a sequência de síntese dos catalisadores se encontra na Figura 3.2.

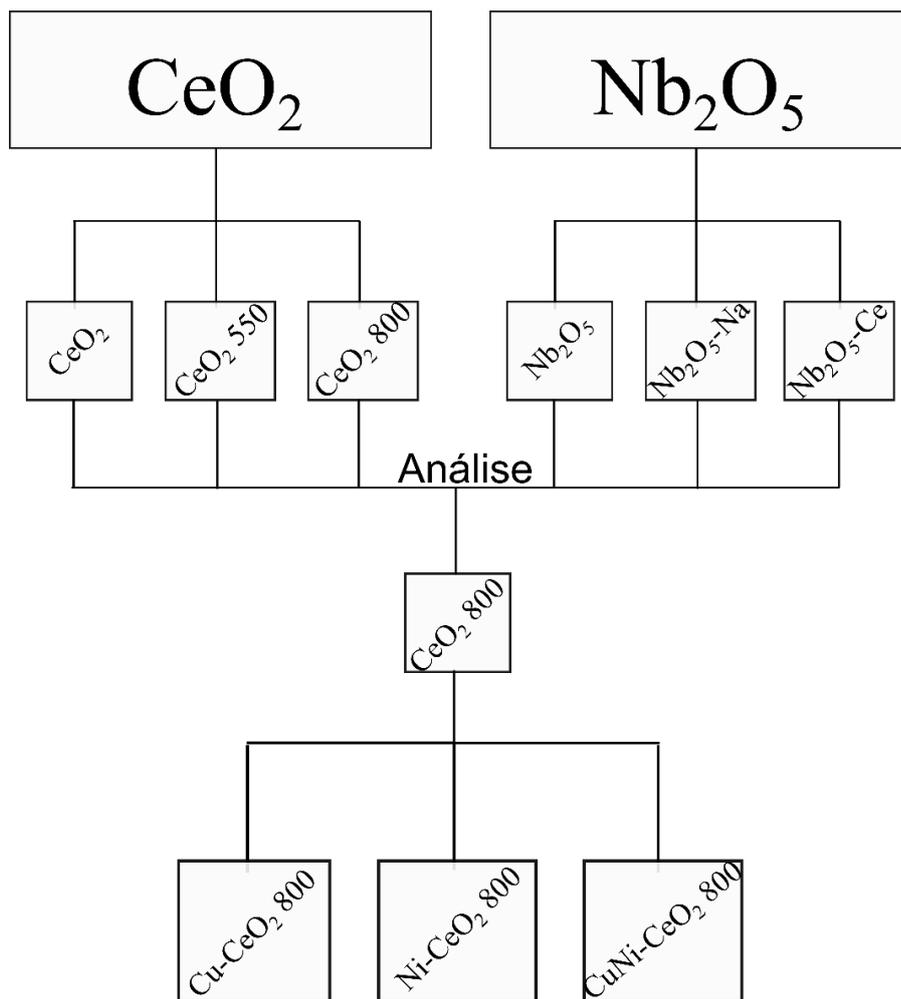


Figura 3-2. Sequência de síntese dos catalisadores testados.

A impregnação empregada nessas sínteses foi a impregnação úmida. Em um balão foi colocado o suporte, em seguida o mesmo foi umedecido com água desionizada. Os nitratos foram dissolvidos até a saturação em béqueres separados e misturados, só então a solução foi transferida para o balão que continha o suporte umedecido.

Esse balão foi acoplado a um sistema evaporador rotatório até que a mistura perdesse todo o excesso de água e então o balão foi transferido para uma estufa a 100°C por 24 h.

Após retirar o precursor do balão, foram feitas pastilhas com o mesmo, com um molde e punção feitos de aço inoxidável em prensa hidráulica a 3 tf/cm² por 1 min. Em seguida, as pastilhas foram levadas à mufla e calcinadas a pressão e atmosfera ambiente de acordo com a programação térmica da Figura 3.1a, porém até 500 °C.

Após a calcinação foi realizado o processo de ajuste de granulometria das

mesmas. Em um almofariz e com pistilo as pastilhas foram maceradas e o produto dessa maceração foi peneirado em granulometria entre 0,35 e 0,85 mm.

3.3. Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores as seguintes técnicas foram aplicadas: Difração de Raios X (DRX) de amostra seca, calcinada e reduzida *in situ*, Redução à Temperatura Programada (RTP), Dessorção à Temperatura Programada de NH₃ e CO₂, Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento, de amostra calcinada, Espectrometria de Absorção Atômica, Espectroscopia de Infravermelho com amostra seca e Análise Textural com Adsorção e Dessorção de N₂.

3.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Essa análise foi aplicada com os suportes e catalisadores impregnados frescos e com os catalisadores reduzidos. A redução foi realizada a 500 °C. Primeiramente foi feito vácuo no sistema, então uma mistura de Ar e H₂ (1,75% H₂ v/v) foi admitida e a cada 30 min esse processo foi repetido até completar 5 h. A redução não pôde ser feita em fluxo semi contínuo devido ao gás argônio dificultar a difração dos raios e, conseqüentemente, a análise difratográfica, por isso a necessidade no vácuo.

As análises de difração de raios X de todos os catalisadores e suportes foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. A fonte de radiação de emissão era de cobre (CuK α , 0,29°/min na varredura, 40 kV e 35 mA). Todos os difratogramas foram interpretados utilizando o banco de dados do software JCPD embutidos no software X'Pert HighScore da Philips.

3.3.2. Redução à Temperatura Programada (RTP)

As análises foram feitas com aproximadamente 0,2 g de catalisador em um reator de quartzo com leito sinterizado, alimentado com uma mistura de gás redutor contendo 1,75% de H₂ e 98,25% de Ar a uma vazão de 30 cm³/min. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, através de medidas de condutividade térmica, da vazão do gás depois de passar pela amostra e da temperatura *in situ*.

O equipamento utilizado nessa análise foi construído no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

3.3.3. Dessorção à Temperatura Programada de NH₃ e CO₂

Foram usados aproximadamente 0,2 g de amostra no interior de um reator de quartzo em “U”, e a análise foi feita no equipamento de marca Quantachrome modelo Chembet-3000.

Antes da análise as amostras foram submetidas a um tratamento com N₂ por 1 h a 300 °C com fluxo de gás de 20 cm³/min para secagem, remoção e/ou limpeza de possíveis materiais adsorvidos durante a manipulação dessas amostras.

Em seguida, tanto os catalisadores como as amostras foram submetidos à redução. Nessa etapa uma mistura gasosa H₂/N₂ (5% vol. H₂) foi alimentada ao reator de quartzo em forma de “U”, contendo a amostra, por uma hora sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 500 °C e então permaneceu nessa temperatura por 1 h.

Depois desses tratamentos, a adsorção de NH₃ foi realizada a 100 °C por 30 min com vazão de 15 cm³/min da mistura NH₃/N₂ (5%vol de NH₃). E então foi realizada a purga no sistema por 2 h com fluxo de N₂ com vazão de 20 cm³/min, ainda a 100 °C.

Por fim, houve a termodessorção de NH₃, ainda sob o mesmo fluxo de N₂ descrito acima, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir a temperatura de 700 °C. A quantificação da amônia consumida leva à quantidade de sítios ácidos.

O mesmo procedimento é feito para a quimissorção de dióxido de carbono, nesse caso quantificam-se sítios básicos. Porém, a adsorção do dióxido de carbono e a purga ocorreram a 30°C.

3.3.4. Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria de Varredura Diferencial

Essas análises foram realizadas com aproximadamente 0,02 g de catalisadores e suportes calcinados, precursores e catalisadores e suportes usados sob fluxo de ar comprimido a 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1000 °C e em porta-amostra de alumina. O experimento foi realizado em um equipamento da marca TA-Instruments (USA) alocado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP/UEM.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Mapeamento

As micrografias dos suportes e catalisadores impregnados foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da Tescan. Para análise de espectroscopia de energia dispersa EED, foi utilizado equipamento Penta FET Precision da Oxford Instruments. Para a análise, foi utilizado um detector secundário, com tensão HV de 20 kV. Foi obtido por meio do espectro, o mapeamento dos elementos: Cu, Ni, Nb, Na e Ce a fim de verificar a distribuição destes na superfície das amostras. Esses equipamentos estão alocados na UFPR-Palotina.

3.3.6. Espectrometria de Absorção Atômica

A análise de espectrometria de absorção atômica foi realizada apenas com os catalisadores que continham Cu e Ni. Para a realização dessa análise foi preciso que primeiro as amostras fossem digeridas em ácido de acordo com a seguinte receita:

- 1) Em um recipiente de teflon, pesar 200 mg de amostra;
- 2) Adicionar 0,5 mL de água régia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ a 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico;
- 3) Aquecer em chapa de aquecimento até o volume do líquido diminuir bastante;
- 4) Resfriar e adicionar 10 mL de água desionizada, 5 mL de H_3BO_3 a 4% e 1 mL de HCl concentrado;
- 5) Aquecer mais um pouco na chapa de aquecimento para a solução tornar-se límpida;
- 6) Após o resfriamento, transferir para um balão volumétrico de 100 mL já com um pouco de água desionizada e completar o volume.

Após a digestão as amostras foram submetidas à análise de espectrometria de absorção atômica para os metais Cu e Ni no espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo SpectrAA 50B.

3.3.7. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros dos suportes e dos catalisadores foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da Bruker modelo Vertex 70v. A leitura foi realizada na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) abrangendo o número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram pastilhadas juntamente com KBr para se obter uma pastilha de 0,5% de amostra.

3.3.8. Análise Textural por Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2

Os suportes e os catalisadores impregnados foram analisadas no equipamento NOVA 1200 da Quantachrome por submissão a adsorção e dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Antes da análise propriamente dita, as amostras foram submetidas a vácuo a $300\text{ }^\circ\text{C}$ *in situ*. Esse pré-tratamento foi realizado com o intuito de remover

possíveis obstruções na superfície das amostras, obstruções tais que poderiam interferir na obtenção da isoterma de adsorção/dessorção.

Todos os materiais tiveram os valores de volume de poro e tamanho de poro calculados pelo método BET e BJH em caso de mesoporos e pelo método Dubinin-Radushkevich (DR) os materiais microporosos.

3.4. Testes Catalíticos de Reforma do Etanol

As reações catalíticas foram desenvolvidas em um módulo construído no próprio Departamento de Engenharia Química da UEM, alocado no Laboratório de Catálise.

3.4.1. Descrição do Módulo Reacional

A Figura 3-3 apresenta o esquema do módulo reacional utilizado para realizar os testes catalíticos.

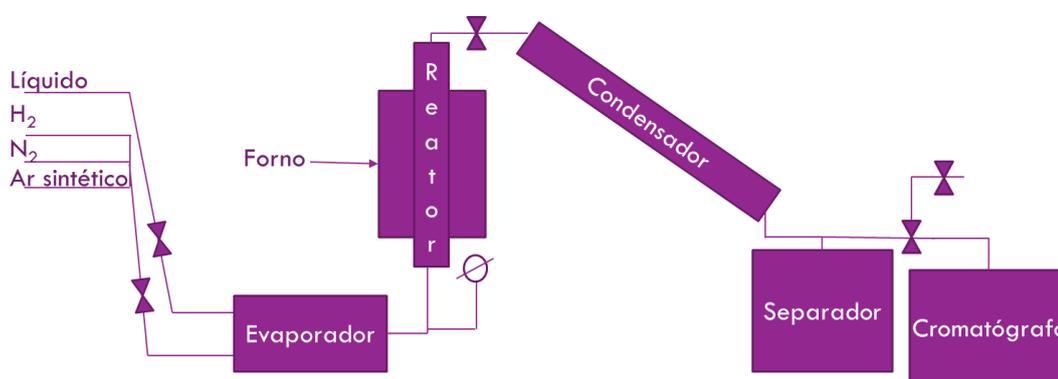


Figura 3 - 3. Esquema do modulo reacional.

Alimentação

Cada substância gasosa tem seu ramo de alimentação que se encontra em determinado ponto e então segue passando por uma válvula de retenção e por fim chega ao evaporador. A alimentação dos gases N₂ e ar sintético é regulada por

um controlador de fluxo de massa da marca MKS e modelo 1179A53CS1BV-S, enquanto a alimentação do gás H_2 é controlada por uma válvula reguladora manual.

A mistura líquida de água e etanol é conduzida por uma bomba até a válvula reguladora que dá acesso ao sistema reacional, passando por mangueiras e um rotômetro. Ao chegar à tubulação ela segue até o evaporador passando por uma válvula de retenção.

Evaporador

O evaporador é constituído por dois tubos, um em espiral que vaporiza a mistura líquida e possui um poço para o termopar e o outro em formato semelhante a uma onda quadrada em que passam os gases a serem aquecidos, como mostra a Figura 3-4.



Figura 3-4. Imagem do evaporador do sistema reacional, na ausência das resistências e do isolamento.

O evaporador é envolto por uma resistência de aproximadamente 23Ω , que foi revestida por um isolante de cerâmica em forma de “missangas”. Esse conjunto de evaporador e resistências isoladas é revestido por lã de rocha, fita de isolamento e folha de alumínio.

Forno

O forno é o lugar em que o reator fica localizado, ele é bipartido, aquece o reator por duas resistências cerâmicas de radiação infravermelha e é isolado por lã de rocha.

Reator

Tubo de aço inoxidável com volume interno de 27 cm³ (15,4 cm de comprimento com 1,5 cm de diâmetro) e um único poço de termopar (Figura 3-5). Para separar o material inerte (vidro) do catalisador, em seu interior, o reator contém duas peneiras de aço inoxidável.



Figura 3-5. Reator.

Trajeto reator-condensador

Esse trajeto consiste em um tubo com uma válvula de retenção e um poço para termopar, envolto com uma resistência também isolada por missangas de cerâmica. Esse trajeto é envolto por lã de rocha e fita de isolamento.

Condensador – Separador

O condensador possui uma serpentina em seu interior e é resfriado pela água do banho que permanece a 7°C. Depois do condensador há um separador, também resfriado pela água do banho, em que os reagentes e produtos líquidos são depositados e coletados pela purga. O gás possui duas saídas, uma para o cromatografo e outra um fluxímetro de bolhas, onde é feita a medida de vazão.

Cromatógrafos

Os gases de saída foram analisados por um cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan conectado em linha ao sistema condensador e equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira Molecular 13X e Porapak N.

O líquido da saída do separador foi reservado e analisado pelo cromatógrafo a gás Varian 3300, equipado com detector de condutividade térmica, em coluna capilar com 10% Carbowax 20M em CHR W HP.

3.4.2. Testes Catalíticos

Todos os testes catalíticos (inclusive o realizado apenas com vidro) foram precedidos por um procedimento de ativação *in situ* com uma atmosfera redutora composta por 60% de N₂ e 40% de H₂ em volume, a uma vazão de 50 cm³/min e sob programação térmica semelhante à da Figura 3-1, porém até 500°C.

Em todos os testes realizados, utilizou-se vidro de borossilicato triturado para preencher o volume do reator não preenchido por catalisador. Esse vidro foi peneirado na mesma granulometria dos catalisadores e não foi observada sinterização após a realização dos testes.

Para os testes realizados por reforma com vapor d'água, utilizou-se N₂ como gás de arraste. Nos testes de reforma oxidativa, o gás utilizado foi ar sintético, com 80% de N₂ e 20% de O₂ em volume. No caso da reforma com vapor d'água, a razão molar N₂/C₂H₅OH utilizada foi de 2,5, para que a vazão de gás alimentado fosse igual, independente de qual fosse, N₂ ou ar sintético.

A razão molar H₂O/C₂H₅OH não foi avaliada, então, ela permaneceu constante em todos os testes e igual a 10 e a velocidade espacial volumétrica foi de 70 dm³/h.g_{cat}.

Para verificar a influência do vidro na ausência de catalisador, foram realizados dois testes com o reator preenchido apenas com vidro. A temperatura do teste foi de 450 °C, o vidro possuía granulometria entre 0,38 e 0,85 mm e os parâmetros nos valores descritos até aqui. Um dos testes foi realizado com reforma com vapor d'água e o outro por reforma oxidativa com razão molar O₂/C₂H₅OH de 0,405.

Os testes foram realizados em três conjuntos separados, o conjunto de testes para verificar efeitos de transferência de massa interna e externa, testes para avaliar o melhor suporte e testes com os catalisadores impregnados para construir um estudo de planejamento experimental.

Os testes de efeito de transferência de massa externa foram realizados com o suporte CeO₂-550, a 450 °C e por reforma com vapor d'água. Os testes foram com partículas de granulometria entre 0,35 e 0,85 mm, com a velocidade espacial volumétrica e a razão (massa de catalisador)/(vazão mássica de etanol) constantes, variou-se a massa de catalisador. O teste foi realizado com seis massas diferentes:

0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 g. Para que fosse possível manter a velocidade, a vazão de gás inerte variou junto com a massa de catalisador.

A verificação do efeito de transferência de massa interna foi realizada com os mesmos parâmetros do teste para efeito externo, com vazão molar de alimentação utilizada para o teste com massa de catalisador igual a 1,5 g e conseqüentemente, massa de catalisador igual a 1,5 g, porém em granulometria entre 0,212 e 0,35 mm. Dessa forma, foi possível comparar dois tipos de granulometria distintas: entre 0,35 e 0,85 mm e entre 0,212 e 0,35 mm, para uma massa de catalisador de 1,5 g.

A partir dos testes de efeito de transferência de massa, a massa de catalisador escolhida para todos os testes seguintes foi de 1,5 g com granulometria entre 0,35 e 0,85 mm e a velocidade espacial volumétrica permaneceu em $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$.

Em trabalho anterior (DANCINI-PONTES, 2014) verificou-se que a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e para o catalisador $1\%\text{Cu}5\%\text{Ni}/\text{CeO}_2$, a razão molar entre oxigênio e etanol de 0,405 promove uma reação autotérmica ou de variação de energia nula. Portanto, para o conjunto de testes catalíticos dos suportes, a razão molar $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ foi de 0,405 e a temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 3-1. Testes realizados na análise do melhor suporte.

Catalisador	Reforma	Catalisador	Reforma
CeO₂	RO	Nb₂O₅	RO
	RV		RV
CeO₂-550	RO	Nb₂O₅-Na	RO
	RV		RV
CeO₂-800	RO	Nb₂O₅-Ce	RO
	RV		RV

Foram realizados 12 testes com os suportes, sendo que cada um dos suportes foi testado por duas vezes, por reforma com vapor d'água (RV) e oxidativa (RO). Os testes realizados com os suportes são apresentados na Tabela 3-1.

Após a realização dos testes da Tabela 3-1, o suporte CeO₂-800 foi selecionado, os catalisadores impregnados foram preparados e deu-se início aos testes do planejamento experimental. O planejamento foi realizado com 16 testes em duas temperaturas diferentes, 450 e 500 °C e por ambas as reformas, a com vapor d'água (RV) e a oxidativa (RO). Os testes realizados nessa etapa encontram-se na Tabela 3-2.

Tabela 3-2. Testes do planejamento experimental.

Catalisador	Reforma	Temperatura (°C)	Catalisador	Reforma	Temperatura (°C)
CeO ₂ -800	RO	450	Ni-CeO ₂	RO	450
		500			500
	RV	450		RV	450
		500			500
Cu-CeO ₂	RO	450	CuNi-CeO ₂	RO	450
		500			500
	RV	450		RV	450
		500			500

3.4.3. Estudo Estatístico

O *design* utilizado para o planejamento foi fatorial 2⁴ sem pontos adicionais, com variáveis codificadas de acordo com a Equação 3.1. De forma que as codificações estão de acordo com a Tabela 3.3.

$$x_i = \frac{\hat{x}_i - (\hat{x}_{i_{\text{baixo}}} + \hat{x}_{i_{\text{alto}}})/2}{(\hat{x}_{i_{\text{alto}}} - \hat{x}_{i_{\text{baixo}}})/2} \quad (3.1)$$

Onde:

x_i : variável codificada (i : Cu, Ni, O₂/C₂H₅OH, Temperatura)

\hat{x}_i : variável não codificada, com o nível alto e baixo (ex: 450 e 500 °C para a temperatura).

Tabela 3-3. Codificação das variáveis.

Fator	Valor Mínimo		Valor Máximo	
	Valor físico	Valor codificado	Valor físico	Valor codificado
Cu	0%	-1	5%	1
Ni	0%	-1	10%	1
Razão molar O₂/C₂H₅OH	0	-1	0,5	1
Temperatura	450 °C	-1	500 °C	1

O modelo utilizado foi o da Equação 3.2 (MONTGOMERY, 2013):

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad \begin{cases} i = 1, 2, 3, \dots, 2^k \\ j = 1, 2, 3, \dots, 2^k \end{cases} \quad (3.2)$$

Os dados foram analisados em ambiente R e desse ambiente obteve-se as equações de modelo de regressão ajustado, os gráficos de envelope simulado para verificação de ajuste do modelo proposto, de Pareto e de linhas de contorno.

Em alguns casos, houve necessidade de transformações matemáticas nas equações de modelo de regressão ajustado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO-SUPORTES

Estudo dos suportes Nb₂O₅ e CeO₂ em diferentes condições

4.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X estão contidos nas Figuras 4-1 e 4-2 para os suportes de CeO₂ e Nb₂O₅, respectivamente.

Os picos característicos para CeO₂ são praticamente os mesmos para todas as amostras, eles ocorrem em $2\theta = 28,5^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 59^\circ$ e 69° , o que está de acordo com vários outros trabalhos (HOU *et al.*, 2014; MORAES *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2008; ZHOU e SHEN, 2014; ZOU *et al.*, 2015). A estrutura cristalina é tipo fluorita para todas as amostras, o que também pode ser confirmado por outros trabalhos (CHEN *et al.*, 2006; CHOI *et al.*, 2014; DE SOUZA *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2013; MEHER e RAO, 2012; RAO *et al.*, 2012).

Tabela 4-1. Tamanho dos cristais contidos nas amostras com CeO₂ e Nb₂O₅, obtido por DRX.

Amostra	Componente	FWHM (°)	Posição 2θ (°)	Tamanho do Cristal (nm)
CeO ₂	CeO ₂	1,181	28,4	6,9
CeO ₂ -550	CeO ₂	0,8266	28,5	9,9
CeO ₂ -800	CeO ₂	0,8266	28,4	9,9
Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	0,1771	22,6	45,7
Nb ₂ O ₅ -Na	Nb ₂ O ₅	0,1771	22,6	45,7
Nb ₂ O ₅ -Ce	Nb ₂ O ₅	0,1476	22,7	54,9
	CeO ₂	0,5904	33,2	14,0

Observa-se que o aumento da temperatura fez com que a intensidade dos picos aumentasse e, além disso, tornou mais evidentes os picos em 2θ igual a 59° e 69° . Isso indica que o aumento da temperatura de calcinação tornou as amostras mais cristalinas. Além disso, a Tabela 4-1, que apresenta o tamanho de cristalito, mostra que a amostra comercial possui tamanho de cristalito menor que o das outras duas amostras calcinadas, que possuem tamanho semelhante. Assim, pode-se afirmar que a calcinação pode favorecer a sinterização das partículas cristalinas, e conseqüentemente, o aumento dos cristais. Porém, a temperatura usada na

calcinação não influenciou no aumento das partículas, apenas na cristalização do material, pois os materiais calcinados a temperaturas diferentes apresentaram intensidade de picos diferentes.

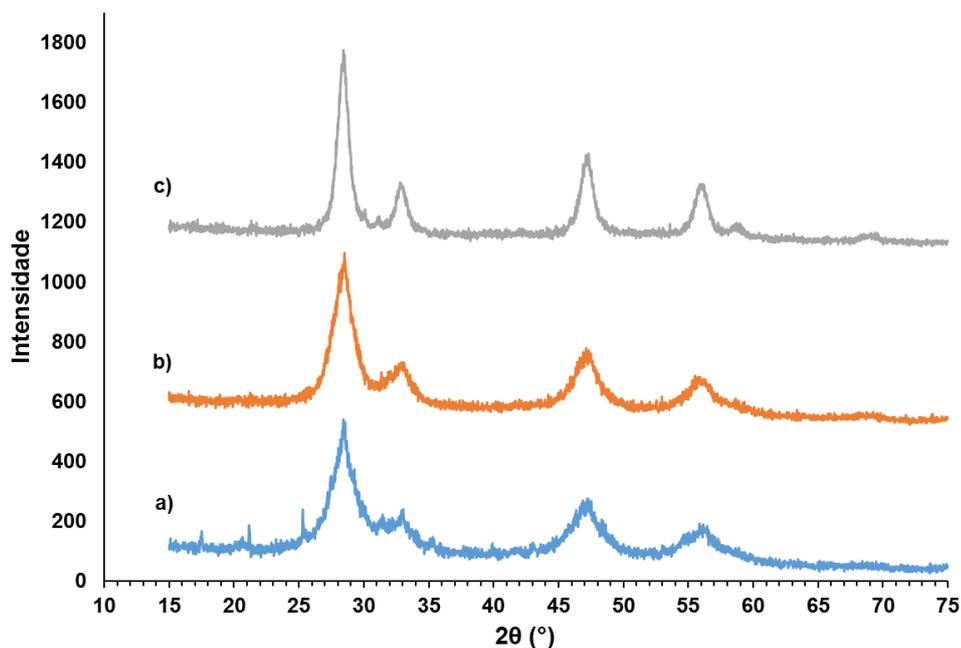


Figura 4-1. Difratograma de raios X para os suportes: a) CeO_2 ; b) CeO_2 -550; c) CeO_2 -800.

A análise da Figura 4-2 mostra que a posição dos picos característicos para Nb_2O_5 se mantem para todas as amostras. Eles são: 23° , 29° , 37° , 43° , 46° , 51° , 55° , 56° , 59° , 64° e 71° , como verificado por outros autores (ALONSO *et al.*, 2009; ALVES DA SILVA *et al.*, 2016; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a). Porém, a amostra com CeO_2 , como esperado, apresentou picos característicos de CeO_2 nas posições 29° , 33° , 48° e 56° , sendo que nas posições 29° e 56° os picos característicos do Nb_2O_5 e do CeO_2 se sobrepõem.

Outro ponto importante para ser destacado com a impregnação de nitrato amoniacal de cério é a diminuição da intensidade dos picos. A análise termogravimétrica indica que há perda de massa a, aproximadamente, 800°C . Isso pode indicar que parte do nitrato amoniacal de cério, a 500°C , ainda não foi completamente decomposto. Portanto, a presença desse nitrato pode desfavorecer a cristalinidade da amostra. Por outro lado, a impregnação de Na_2O favoreceu o

aumento da intensidade dos picos, provavelmente por ter sido calcinado por uma segunda vez, ou seja, por mais tempo.

A Tabela 4-1, que também contém o tamanho de cristalito das amostras Nb_2O_5 , mostra que o tamanho de partícula é dez vezes maior que as o das amostras de CeO_2 . Mas a impregnação do Na_2O não provocou o aumento de massa, mesmo tendo características de maior cristalinidade. Assim, pode-se afirmar que o aumento de tempo de calcinação à mesma temperatura não favorece a sinterização das partículas.

Porém, a impregnação de CeO_2 tornou os cristalitos maiores, provavelmente devido à influência da impregnação, que deve ter favorecido a sinterização das partículas devido a presença de vapor d'água durante a calcinação. Possivelmente pelo mesmo motivo, o tamanho de cristalito de CeO_2 na amostra $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ apresentou-se maior que os cristalitos das amostras de CeO_2 .

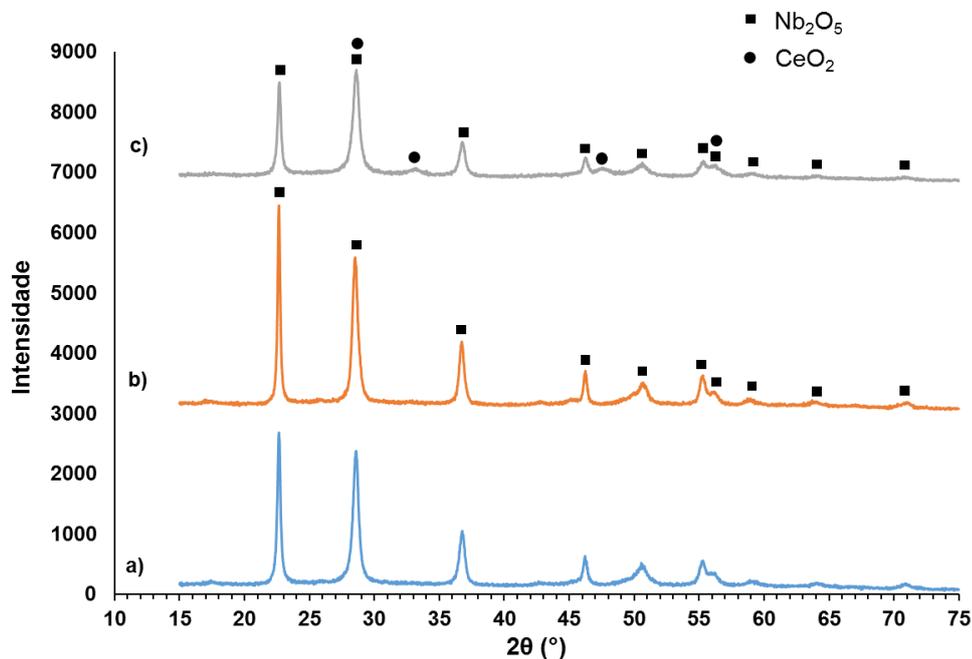


Figura 4-2. Difratoograma de raios X para os suportes: a) Nb_2O_5 ; b) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ e c) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$.

4.2. Dessorção de NH₃ à Temperatura Programada (DTP-NH₃)

A Tabela 4-2 apresenta a quantidade de NH₃ dessorvida de todos os suportes e a Figura 4-3 apresenta o perfil de dessorção de NH₃ à temperatura programada para os suportes de CeO₂.

Tabela 4-2. Dados de NH₃ dessorvida de cada um dos suportes.

Suporte	NH ₃ dessorvido (mmol/g _{cat})
CeO ₂	0,350
CeO ₂ -550	0,540
CeO ₂ -800	0,078
Nb ₂ O ₅	0,200
Nb ₂ O ₅ -Na	0,061
Nb ₂ O ₅ -Ce	0,098

Observa-se que os perfis de dessorção do suporte comercial e do calcinado a 550 °C são bem parecidos, apresentando pico em temperaturas próximas. Isso indica que a intensidade dos sítios ácidos é parecida, tendo uma leve diminuição da temperatura do pico após a calcinação.

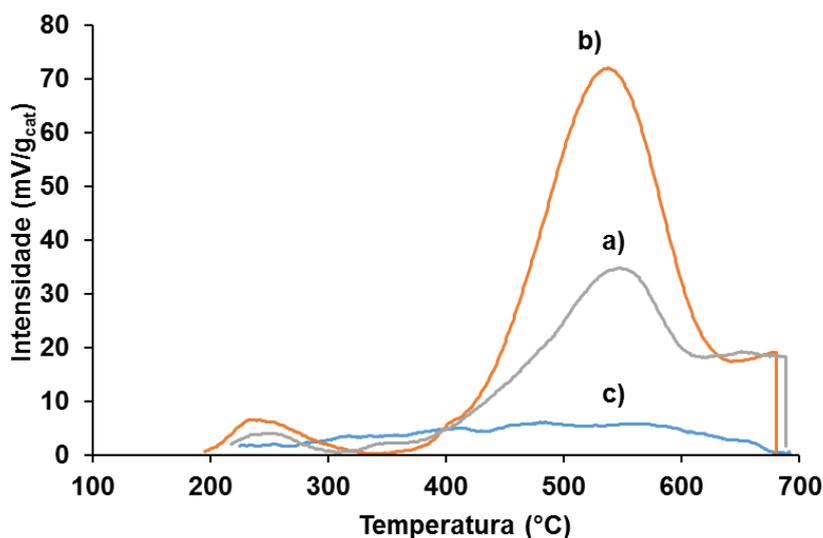


Figura 4-3. Perfil de dessorção de NH₃ à temperatura programada para os suportes: a) CeO₂; b) CeO₂-550; c) CeO₂-800.

Porém, a primeira calcinação favoreceu o aumento da quantidade de sítios ácidos, principalmente no pico de temperatura mais alta, enquanto o aumento da temperatura de calcinação favoreceu uma grande diminuição da acidez. Zaki *et*

al. (1989) observaram a mesma tendência de diminuição da acidez quando compararam amostras de CeO_2 calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Os perfis de dessorção de NH_3 à temperatura programada dos suportes de Nb_2O_5 estão contidos na Figura 4-4.

A quantidade de NH_3 dessorvida do suporte Nb_2O_5 é muito próxima à de Alonso *et al.* (2009). Observa-se que a impregnação de Na_2O favoreceu a diminuição da quantidade de sítios ácidos, mas não alterou a temperatura do pico, ou seja, a força deles. Provavelmente, a presença de Na_2O apenas recobriu parte dos sítios ácidos disponíveis na superfície, sem alterar a natureza dos que permaneceram.

Quanto ao suporte impregnado com CeO_2 , o perfil foi completamente diferente, a temperatura máxima de dessorção foi aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$ menor que a dos outros suportes. Além disso, essa impregnação também diminuiu a quantidade de sítios ácidos, porém em menor grau.

Essa característica de diminuição de sítios ácidos está de acordo com o que foi apresentado por alguns autores que apresentaram impregnação de óxidos em suportes com alta acidez, como Choong *et al.* (2011) e Zaki *et al.* (1989).

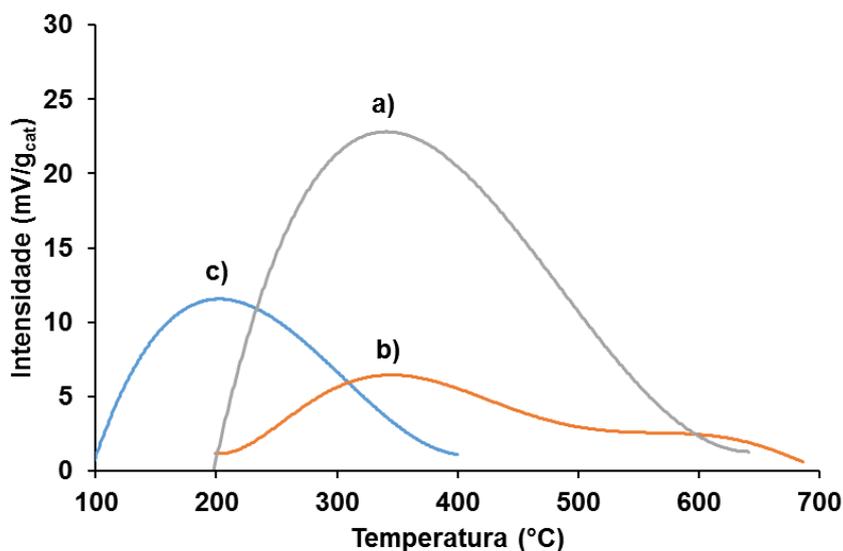


Figura 4-4. Perfil de dessorção de NH_3 à temperatura programada para os suportes: a) Nb_2O_5 ; b) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ e c) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$.

A diminuição da temperatura máxima pode ter relação com a temperatura máxima do primeiro pico do perfil do suporte $\text{CeO}_2\text{-550}$. Isso leva à possibilidade de o CeO_2 impregnado estar muito bem disperso, o que favoreceu consideráveis

alterações nas características da superfície do suporte, devido ao CeO_2 cobrir os sítios ácidos disponíveis na superfície do Nb_2O_5 .

Comparando os suportes de CeO_2 e Nb_2O_5 , nota-se que os suportes de CeO_2 comercial e calcinado a 550°C possuem maior quantidade de sítios ácidos quando comparados aos catalisadores Nb_2O_5 . Porém, o suporte de CeO_2 calcinado a 800°C e o suporte de Nb_2O_5 impregnado com Na_2O apresentaram quantidades de NH_3 dessorvida muito próximas e as menores das seis amostras.

4.3. Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada (DTP – CO_2)

A Tabela 4-3 apresenta a quantidade de CO_2 dessorvida por cada um dos catalisadores de CeO_2 e Nb_2O_5 e as Figuras 4-5 e 4-6 apresentam os perfis de dessorção de CO_2 para os suportes de CeO_2 e Nb_2O_5 , respectivamente.

Observa-se que para os catalisadores de CeO_2 a quantidade de CO_2 , ou seja, a quantidade de sítios com grupos hidroxilas, seguiu o mesmo comportamento da quantidade de sítios ácidos. A calcinação a 550°C favoreceu o aumento da quantidade de CO_2 dessorvido, enquanto o aumento da temperatura de calcinação para 800°C diminuiu essa quantidade.

Além disso, a temperatura máxima de cada um dos perfis diminuiu de acordo com o aumento da temperatura de calcinação. Assim, os sítios com grupos hidroxilas se tornam mais fracos com a calcinação.

Portanto, apesar de a quantidade de sítios com grupos hidroxilas aumentar quando se compara os suportes CeO_2 e CeO_2 -550, a intensidade desses sítios diminuiu com a calcinação.

Tabela 4-3. Valores de CO_2 dessorvido de cada um dos suportes.

Catalisador	CO_2 dessorvido (mmol/gcat)
CeO_2	4,37
CeO_2 -550	6,30
CeO_2 -800	1,95
Nb_2O_5	4,78
Nb_2O_5 -Na	1,52
Nb_2O_5 -Ce	5,20

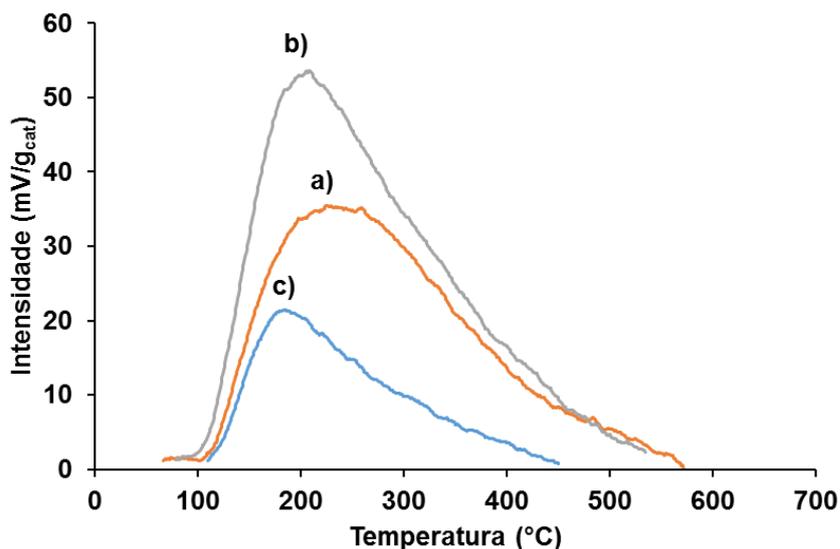


Figura 4-5. Perfil de dessorção de CO₂ à temperatura programada para os suportes: a) CeO₂; b) CeO₂-550; c) CeO₂-800.

Em relação aos suportes de Nb₂O₅, observam-se que os perfis de dessorção de CO₂ possuem o mesmo comportamento para os três suportes, inclusive com os mesmos máximos de temperatura. Isso, provavelmente, deve-se à possibilidade de os sítios com grupos hidroxilas possuírem a mesma intensidade.

Apesar das semelhanças entres os perfis, a quantidade dos sítios com grupos hidroxilas diminuiu com a impregnação de Na₂O e aumentou com a impregnação de CeO₂. De acordo com a sugestão de Dancini-Pontes *et al.* (2015a), o Na₂O apenas encobriu algumas das regiões do Nb₂O₅ que possuíam esses sítios, enquanto a presença de CeO₂ impregnado favoreceu a formação de novos sítios com grupos hidroxilas.

A Tabela 4-3 demonstra que os maiores valores correspondem aos dos suportes CeO₂ 500 e Nb₂O₅-Ce. Além disso, ambos os suportes foram calcinados à mesma temperatura (550 °C) e possuem perfis semelhantes. Todas essas características sugerem um grande recobrimento da superfície do Nb₂O₅ com CeO₂, pois o suporte possui atributos muito parecidos aos do suporte CeO₂-550.

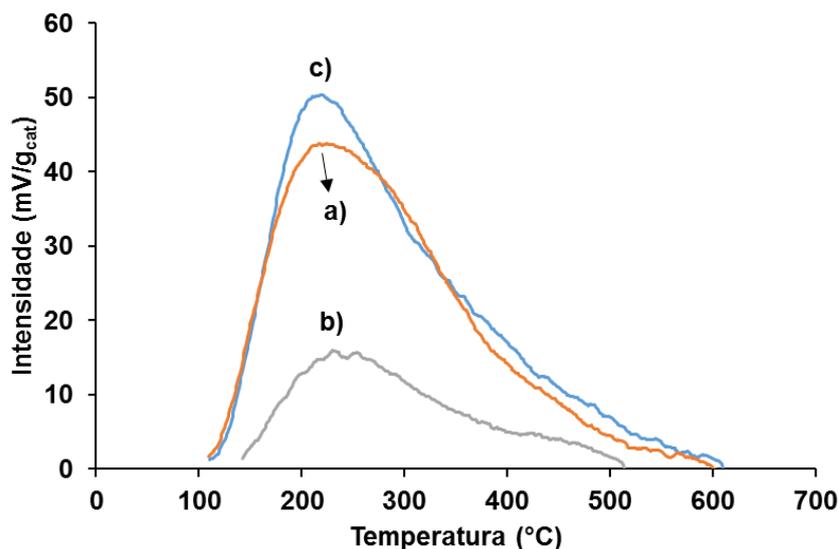


Figura 4-6. Perfil de dessorção de CO₂ à temperatura programada para os suportes: a) Nb₂O₅; b) Nb₂O₅-Na e c) Nb₂O₅-Ce.

4.4. Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria de Varredura diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica da Figura 4-7 e a calorimetria de varredura diferencial da Figura 4-8 são das amostras de CeO₂. A análise termogravimétrica apontou uma perda de massa considerável para a amostra não calcinada. Essa perda de massa foi significativa até aproximadamente 600 °C e ainda apresentou picos entre 200 e 330 °C tanto no TG como no DSC.

A faixa de temperatura da perda de massa no suporte CeO₂ foi levada em consideração na escolha de temperatura de calcinação do suporte CeO₂+550. Apesar da menor temperatura, o tempo empregado na calcinação foi de 5 h.

A amostra calcinada a 550 °C apresentou perda de massa bem menor até, aproximadamente, 400 °C, enquanto a amostra calcinada a 800 °C apresentou perda de massa menor ainda até aproximadamente 200 °C. Isso indica que a maior parte dos componentes responsáveis pela perda de massa do suporte CeO₂ são oxidáveis até 550 °C.

A diminuição na perda de massa de acordo com o aumento da temperatura de calcinação da amostra pode indicar a presença de água intersticial ou de grupos funcionais na superfície do CeO₂ comercial.

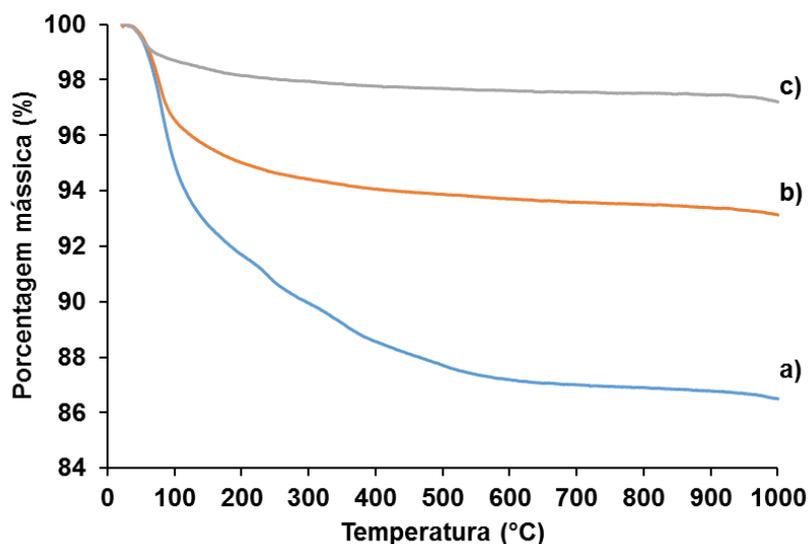


Figura 4-7. Análise termogravimétrica das amostras: a) CeO₂; b) CeO₂-550 e c) CeO₂-800.

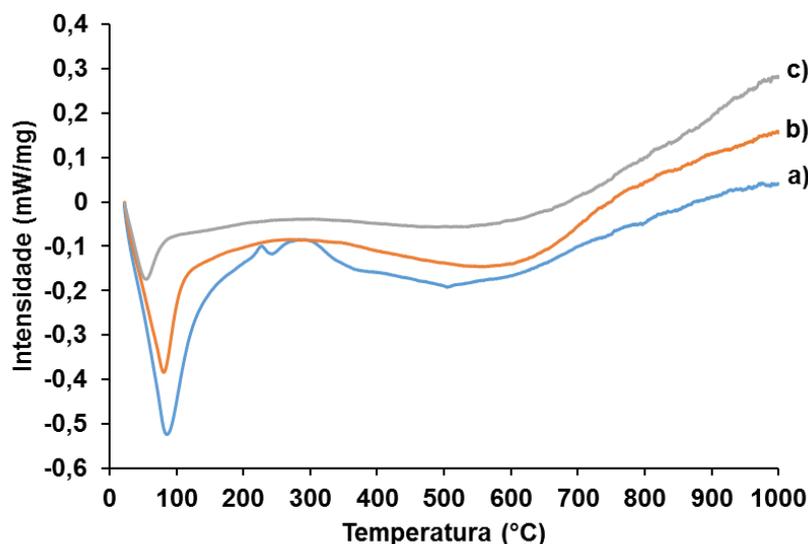


Figura 4-8. Calorimetria de varredura diferencial das amostras: a) CeO₂; b) CeO₂-550 e c) CeO₂-800.

A análise de termogravimetria e a calorimetria de varredura diferencial para as amostras Nb₂O₅ encontram-se nas Figuras 4-9, 4-10 e 4-11. Observa-se, pela termogravimetria, que as amostras não apresentaram perda de massa acentuada, provavelmente, devido ao fato de todas terem sido calcinadas a pelo menos 500 °C. Porém, a Figura 4-10, entre 300 e 400 °C apresenta uma perda de massa, que apesar de poder ser apenas um ruído, também pode representar a transformação do nitrato de Na em Na₂O, sendo que a quantidade nitrato empregada foi muito pequena.

O precursor da amostra $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ e a própria amostra apresentaram perda de massa na mesma proporção e a partir da mesma temperatura, acima de $850\text{ }^\circ\text{C}$. O precursor não apresentou perda de massa significativa em nenhuma outra faixa de temperatura.

As curvas não apresentaram perda de massa referente ao consumo do nitrato amoniacal de cério. Isso pode ser explicado por uma possível decomposição desse nitrato durante a secagem do precursor em estufa, porque apesar de não ser possível observar essa transformação por essa técnica oxidativa, constatou-se que há formação de CeO_2 pela caracterização de DRX. Além disso, outro autor realizou calcinação de suporte dopado com CeO_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$, a partir do mesmo precursor e obteve formação de CeO_2 confirmada (MAIA *et al.*, 2007).

O aparecimento de CeO_2 na amostra calcinada, apesar de não ter sido encontrada perda de massa na análise termogravimétrica, pode indicar uma transformação de nitrato amoniacal para óxido de cério durante o processo de síntese, provavelmente, durante a secagem a $100\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa.

Pode-se também lembrar, que um importante fator que impossibilitaria a calcinação do precursor do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ a temperaturas maiores é a fase cristalina do Nb_2O_5 , que muda de acordo com a temperatura empregada. Assim, uma grande variação da temperatura de calcinação pode alterar o objetivo inicial, que é estudar a atuação do dopante e não da calcinação.

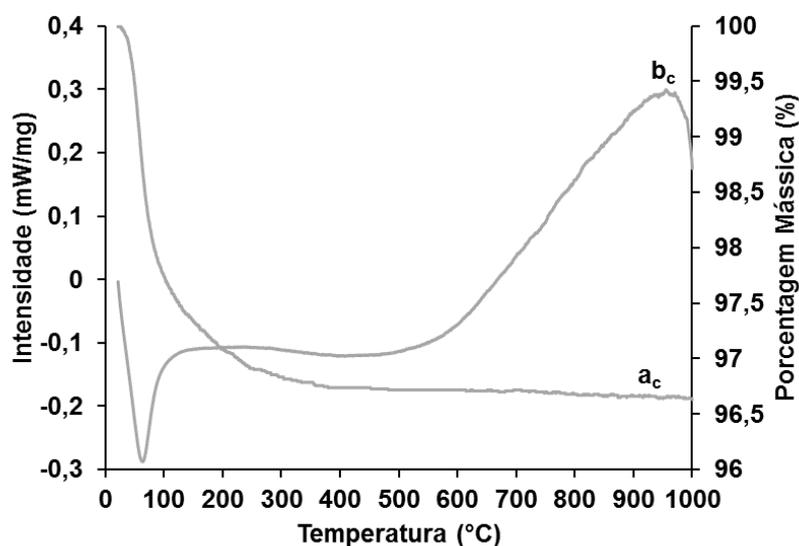


Figura 4-9. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do suporte Nb_2O_5 .

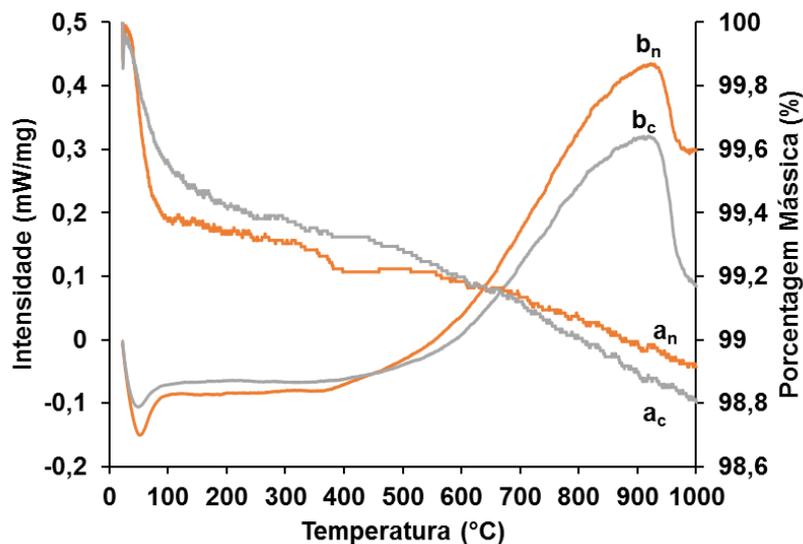


Figura 4-10. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ (n) e do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ (c).

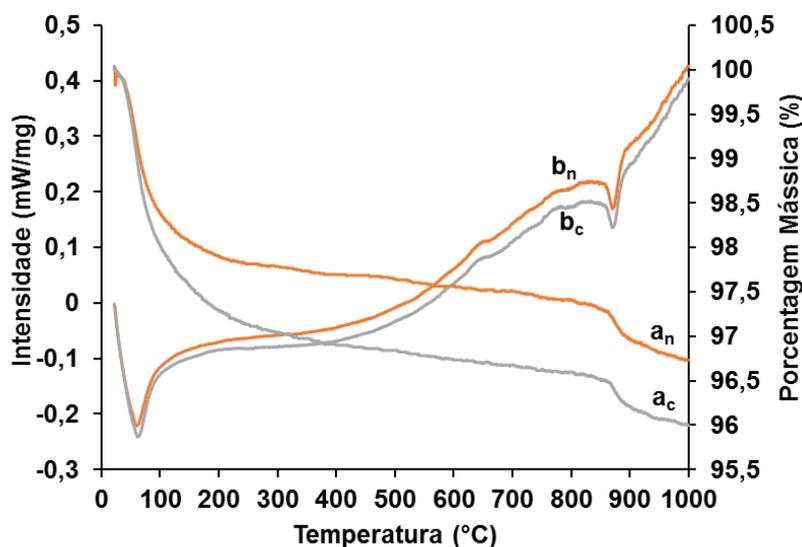


Figura 4-11. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ (n) e do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ (c).

4.5. Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Tabela 4-4 apresenta: as espécies reduzidas, a temperatura máxima de redução de cada espécie, a quantidade de H_2 consumido na redução e a porcentagem de redução das espécies para todos os suportes em estudo. E as Figuras 4-12 e 4-13 apresentam os perfis de redução para os suportes de CeO_2 e Nb_2O_5 , respectivamente.

Observa-se que os suportes de CeO₂ apresentaram três picos de redução, que são característicos do material (DÉSAUNAY *et al.*, 2013 e OUYANG *et al.*, 2014). Porém, o total reduzido de cada suporte de CeO₂ variou consideravelmente.

Como sugerido anteriormente, a presença de possíveis grupos funcionais ou água intersticial pode ter impedido a redução de parte do material comercial. Depois da calcinação, esse impedimento pode ter sido eliminado, assim uma grande parte de CeO₂ tornou-se Ce₂O₃. Com a calcinação a 800 °C o acesso a alguns poros pode ter sido obstruído, assim a porcentagem de óxido reduzido diminuiu.

Quando se compara as amostras não calcinada e calcinada a 550 °C, as análises de DTP-NH₃ e DTP-CO₂ apresentaram resultados inesperados. Porque se espera que a calcinação diminua a quantidade de sítios disponíveis, incluindo os sítios ácidos e de grupos hidroxilas. Porém, o resultado obtido foi o contrário. Como essas análises de dessorção foram feitas em amostras reduzidas, pode-se sugerir que, devido à maior redutibilidade do suporte, ele possui maior quantidade de sítios disponíveis na superfície, contabilizando maior número de sítios ácidos e grupos hidroxilas.

Tabela 4-4. Dados da análise de RTP dos suportes.

Suporte	Espécie	Temperatura (°C)	Quantidade de H ₂ consumido (mol)	Porcentagem reduzida (%)	
CeO₂	CeO ₂ (I)	455	4,20x10 ⁻⁵	6,6	38,1
	CeO ₂ (II)	610	1,46x10 ⁻⁴	23,0	
	CeO ₂ (III)	660	5,40x10 ⁻⁵	8,5	
CeO₂-550	CeO ₂ (I)	505	1,88x10 ⁻⁵	4,3	60,1
	CeO ₂ (II)	634	1,97x10 ⁻⁴	45,4	
	CeO ₂ (III)	679	4,50 x10 ⁻⁵	10,4	
CeO₂-800	CeO ₂ (I)	385	8,63 x10 ⁻⁶	1,4	47,3
	CeO ₂ (II)	696	1,98 x10 ⁻⁴	31,1	
	CeO ₂ (III)	773	9,51 x10 ⁻⁵	14,9	
Nb₂O₅	Nb ₂ O ₅	920	4,15 x10 ⁻⁵	3,2	3,2
Nb₂O₅-Na	Nb ₂ O ₅	903	2,81 x10 ⁻⁵	3,3	3,3
Nb₂O₅-Ce	CeO ₂ (I)	525	1,48 x10 ⁻⁵	2,1	32,7
	CeO ₂ (II)	625	5,32 x10 ⁻⁶	7,6	
	CeO ₂ (III)	735	1,61 x10 ⁻⁵	23,0	
	Nb ₂ O ₅	946	1,29 x10 ⁻⁵	18,5	18,5

Para os suportes Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$, a porcentagem de Nb_2O_5 reduzida a NbO_2 é praticamente a mesma. Apenas a temperatura máxima dos picos que diferem entre si, que segundo Alonso *et al.* (2009) seria 920°C . Porém, segundo Schmal (2011), a posição do pico depende da vazão utilizada na análise, mesmo que essa variação não seja acentuada. No entanto, os valores encontrados nesse trabalho são próximos.

O suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ além do pico de redução do Nb_2O_5 , também apresentou os três picos de redução de CeO_2 . Mais uma vez comprovando a presença de CeO_2 no suporte.

Para os suportes de CeO_2 os maiores picos foram os de temperatura intermediária, porém para o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ o maior pico de redução de CeO_2 foi o de maior temperatura. Isso pode ter como causa uma forte interação com o suporte, o que tornaria mais difícil a redução (FURTADO *et al.*, 2011b; HAKIM *et al.*, 2013).

A impregnação de CeO_2 em Nb_2O_5 aumentou a redução do suporte. De acordo com a análise textural, a impregnação desse dopante favoreceu o aumento da superfície do suporte. Isso pode ter favorecido o aumento significativo da redução de Nb_2O_5 , devido ao fato de estar mais exposto. Porém, o atraso no pico de Nb_2O_5 , deve indicar que ele estava recoberto por CeO_2 , de forma que apresentou dificuldade para reduzir.

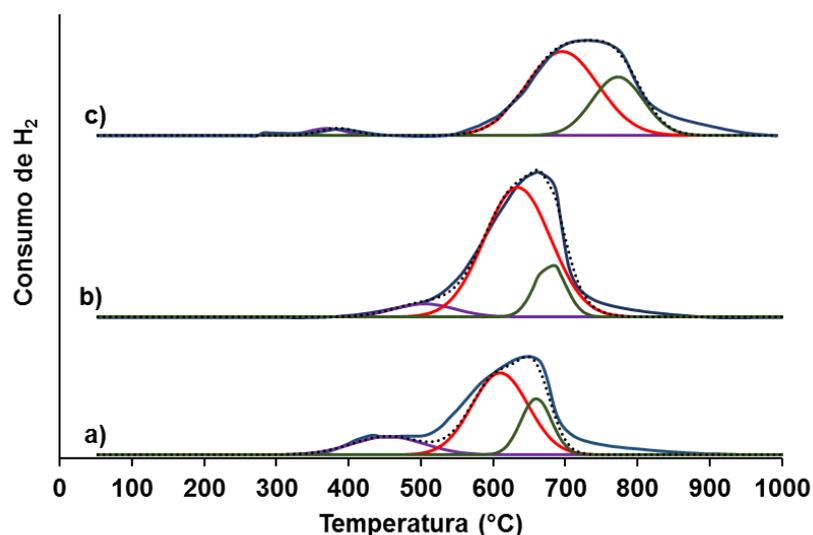


Figura 4-12. Perfil de RTP dos suportes: a) CeO_2 ; b) $\text{CeO}_2\text{-550}$ e c) $\text{CeO}_2\text{-800}$.

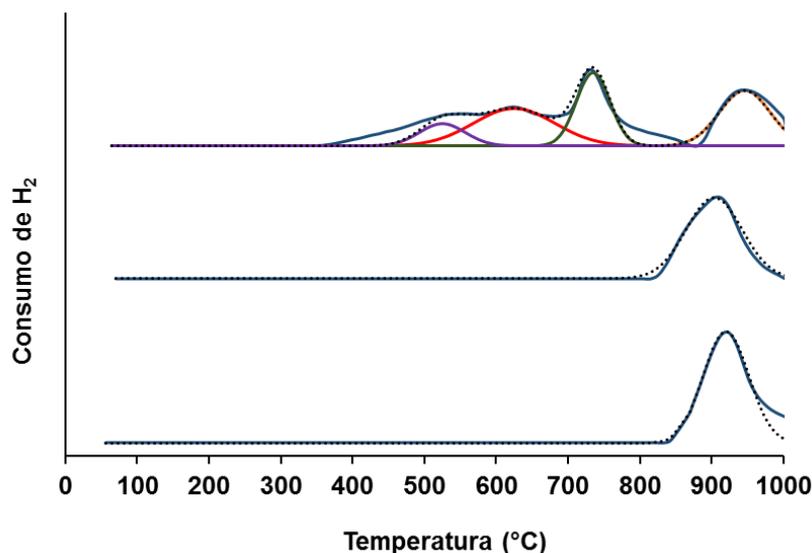


Figura 4-13. Perfis de RTP das amostras: a) Nb₂O₅; b) Nb₂O₅-Na e c) Nb₂O₅-Ce.

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4-14 apresenta as micrografias dos suportes de CeO₂. Observa-se que não há uma tendência de formato para os aglomerados apresentados. Porém, a micrografia referente ao suporte CeO₂-550 da Figura 4-14 b2, há uma estrutura que se assemelha a um paralelepípedo evidenciando uma pequena ordenação.

As micrografias dos suportes de Nb₂O₅ estão na Figura 4-15. Os suportes Nb₂O₅ e Nb₂O₅-Na apresentam estruturas retangulares, assim como identificado por Bennici e Pavlovi (2014).

A Figura 4-15c apresentou estrutura semelhante a um paralelepípedo, assim como o suporte CeO₂-550. Isso indica que a presença de CeO₂ no suporte de Nb₂O₅ provocou mudanças na estrutura dos cristalitos, característica verificada anteriormente na análise de DRX.

A Figura 4-16 apresenta o mapeamento dos componentes Nb e Na contidos em uma micrografia do suporte Nb₂O₅-Na. Como esperado a quantidade de sódio encontrada é muito pequena. Apesar disso, ela não está bem dispersa, pois apresenta distribuição heterogênea e concentrada em alguns pontos.

O mapeamento do suporte Nb₂O₅-Ce, apresentado na Figura 4-17, apresentou razoável homogeneidade com alguns pontos mais intensos, indicando maior concentração de Ce.

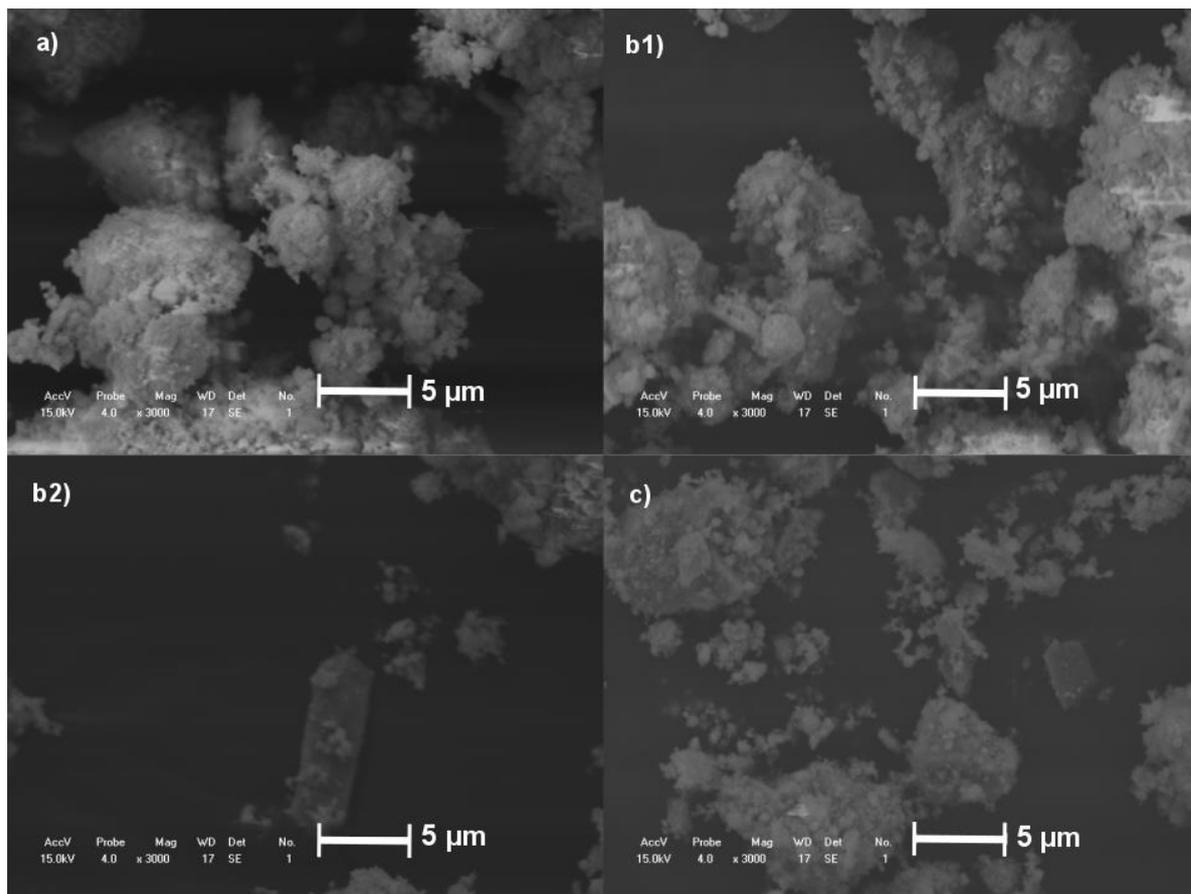


Figura 4-14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes: a) CeO₂; b1) CeO₂-550 b2) CeO₂-550 e c) CeO₂-800.

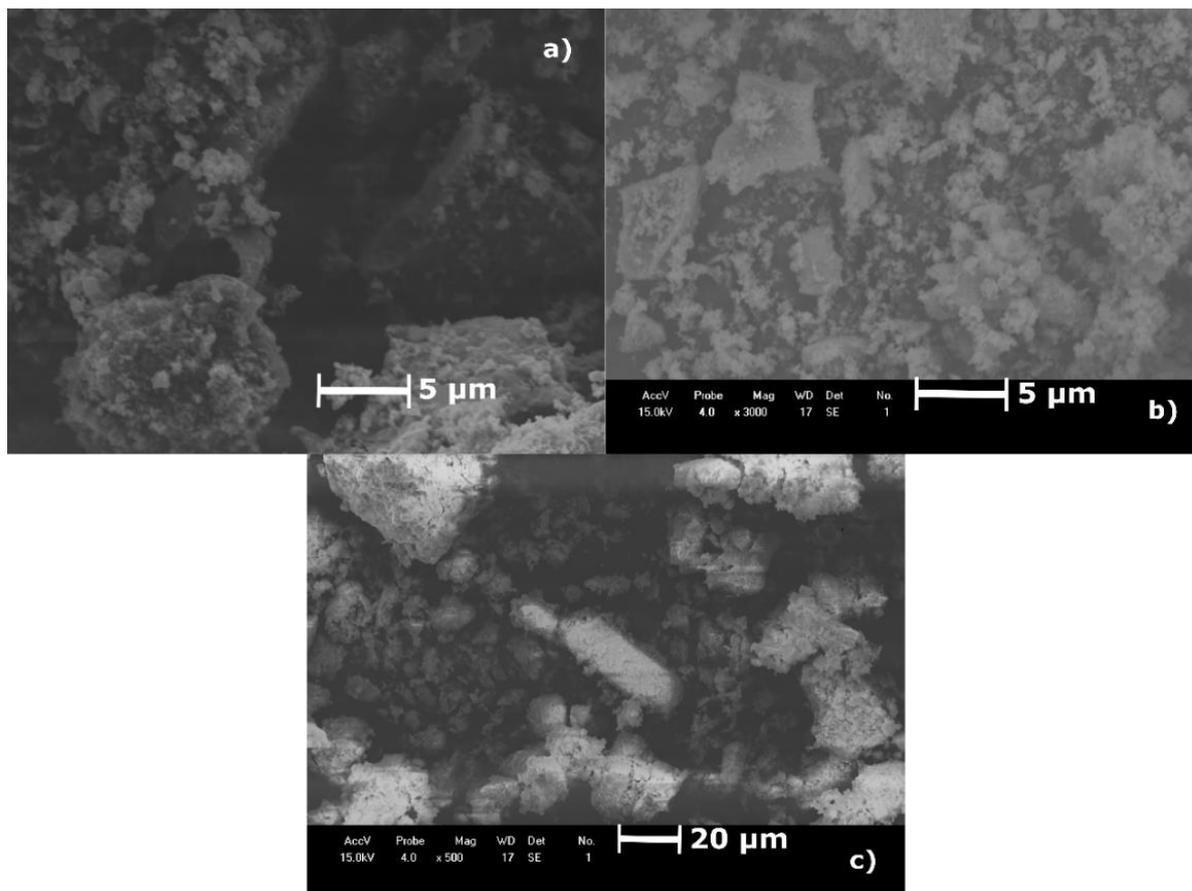


Figura 4-15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos suportes: a) Nb₂O₅; b) Nb₂O₅-Na e c) Nb₂O₅-Ce.

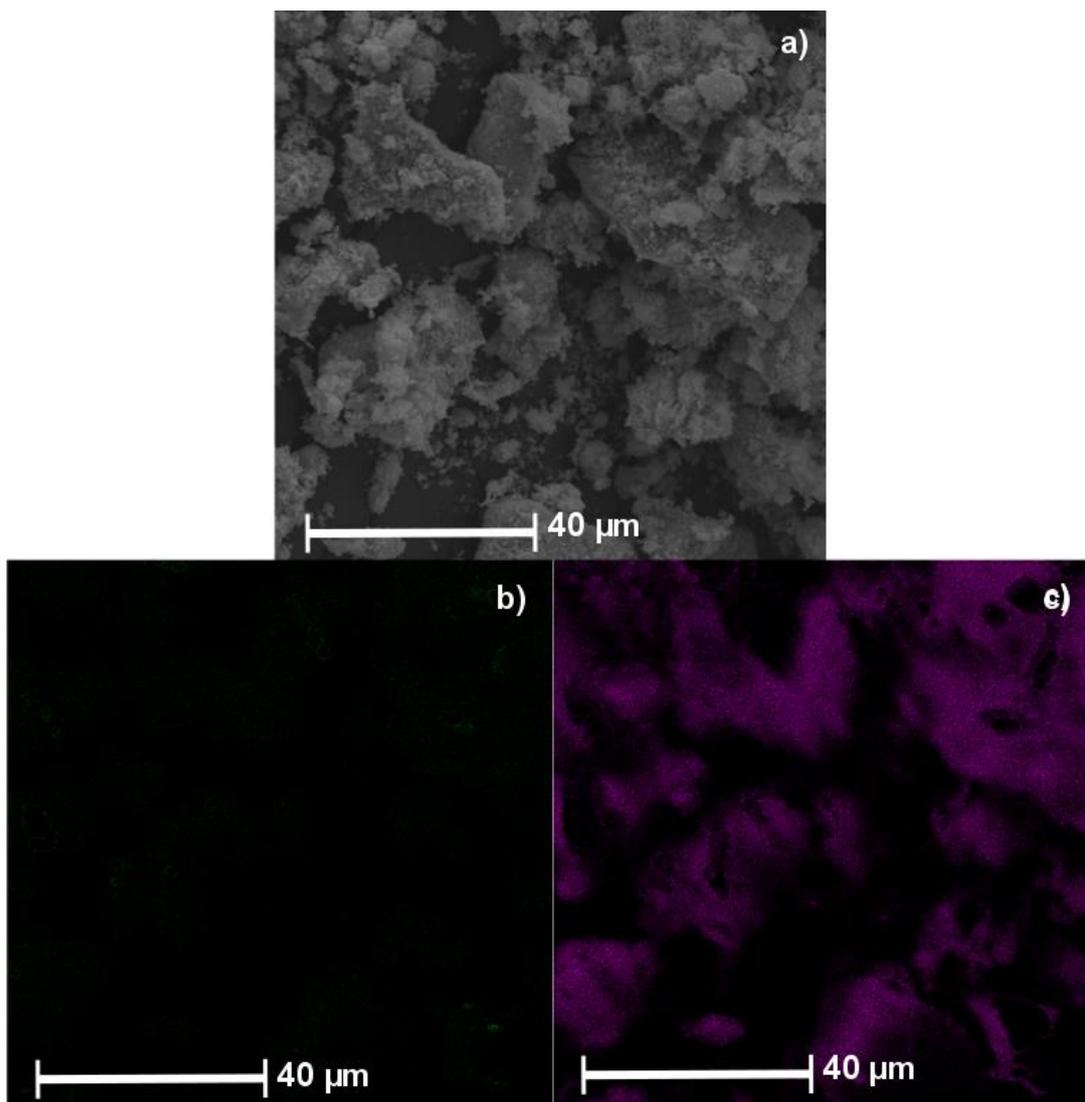


Figura 4-16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$: a) micrografia, b) mapeamento de sódio e c) mapeamento de nióbio.

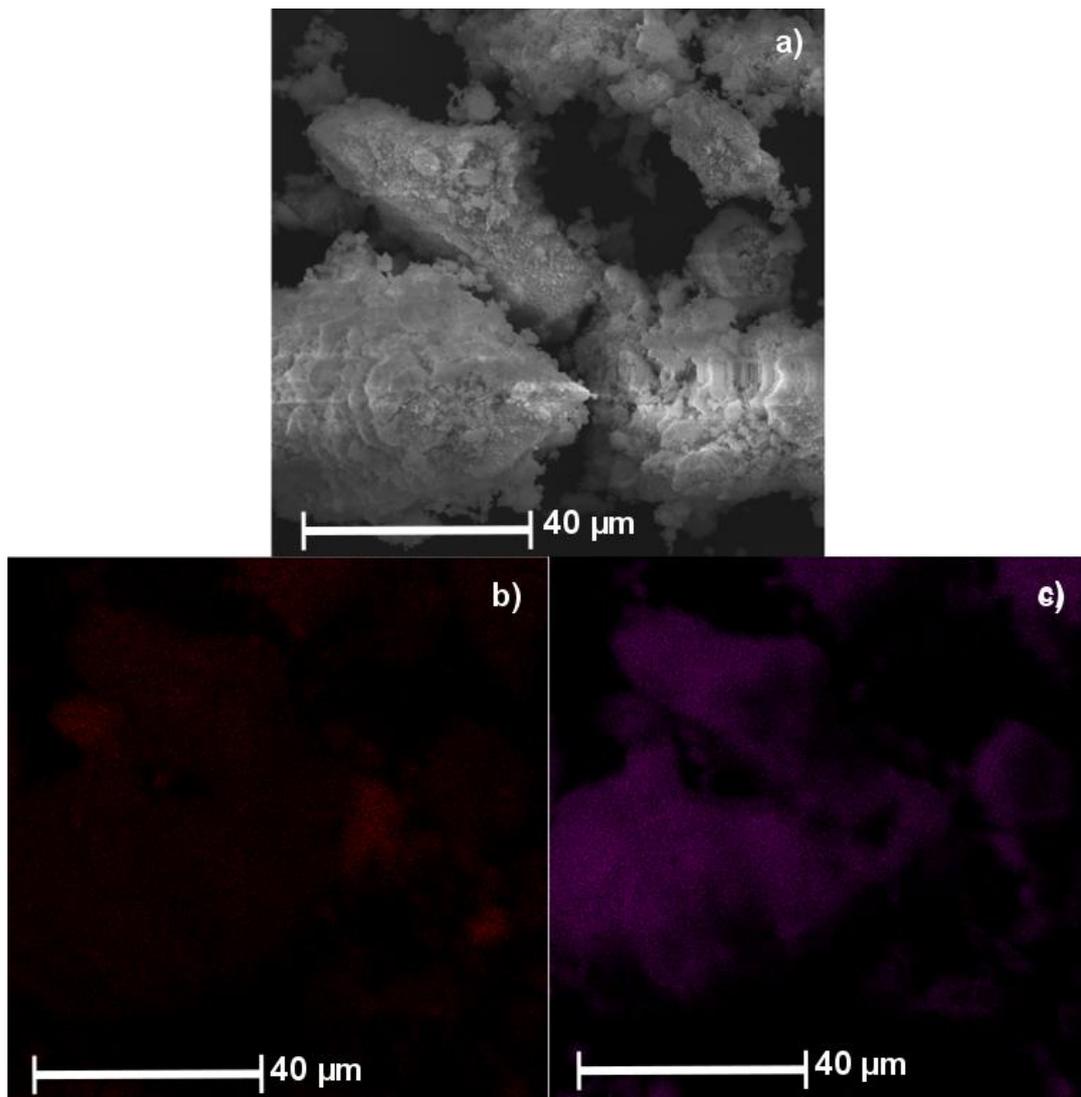


Figura 4-17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$: a) micrografia, b) mapeamento de cério e c) mapeamento de nióbio.

4.7. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho apresentada na Figura 4-18 para os suportes de CeO_2 e na Figura 4-19 para os suportes de Nb_2O_5 indicam características próprias das alterações no método de síntese.

No caso dos suportes de CeO_2 as bandas obtidas para as três amostras são as mesmas. Apenas diminuem com o aumento da temperatura de calcinação.

As bandas localizadas nas frequências 1500 , 1090 e 850 cm^{-1} indicam íons carbonatos, a banda em 1625 cm^{-1} indica grupos OH na superfície e a banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} indica água adsorvida em forma de OH ou grupos OH na

superfície. Com relação à ligação Ce-O, a banda se encontra na faixa de frequência menor que 770 cm^{-1} (LIU *et al.*, 2014; MARIÑO *et al.*, 2006).

A presença desses íons carbonatos em maior quantidade na superfície do suporte CeO_2 explica, na análise de termogravimetria, a perda de massa até aproximadamente $600\text{ }^\circ\text{C}$. Também corrobora a hipótese de que há maior concentração de grupos funcionais na superfície do suporte comercial, dificultando a redução do material e consequentemente a formação de sítios disponíveis para identificação por análises de adsorção e dessorção.

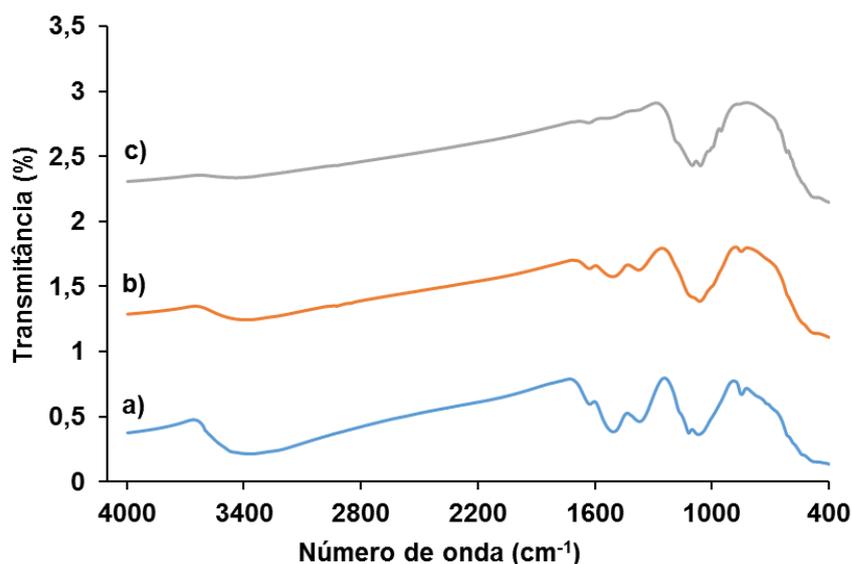


Figura 4-18. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para os suportes: a) CeO_2 ; b) CeO_2 -550 e c) CeO_2 -800.

Os suportes de Nb_2O_5 apresentaram espectros muito parecidos, tanto em frequência quanto em intensidade. A banda de frequência em torno de 825 cm^{-1} indica ligação de Nb=O (RAMANJANEYA REDDY e CHENNAKESAVULU, 2014) e a banda em 1626 cm^{-1} indica grupo funcional OH (CANTÃO *et al.*, 2010).

Observa-se que a banda a 1626 cm^{-1} praticamente desaparece no suporte com Na_2O . Isso confirma a interpretação da análise de DTP $-\text{CO}_2$, que indica a eliminação de parte dos grupos funcionais OH da superfície pela incorporação do óxido de sódio.

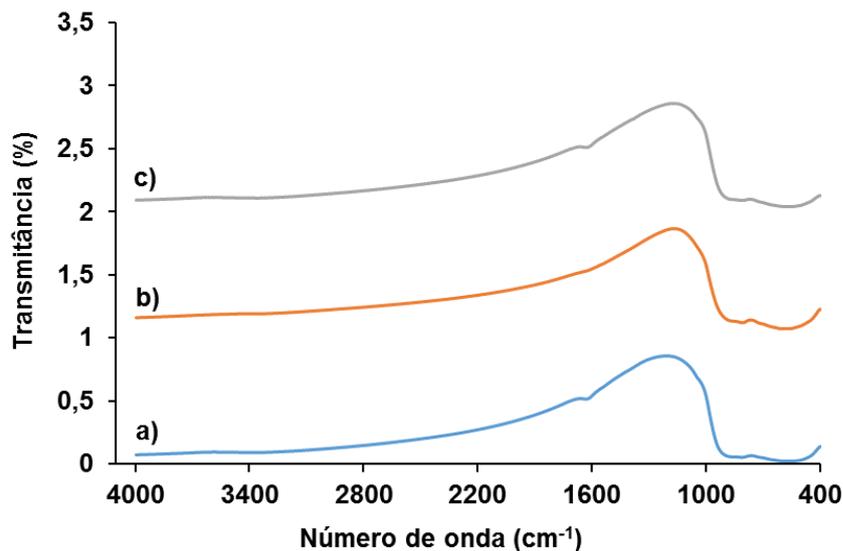


Figura 4-19. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para os suportes: a) Nb₂O₅; b) Nb₂O₅-Na e c) Nb₂O₅-Ce.

4.8. Análise Textural

Os dados da análise textural encontram-se na Tabela 4-5 e as isotermas obtidas na Figura 4-20 e 4-21.

De acordo com a Tabela 4-5, as áreas BET e t-plot externa são iguais, com exceção do suporte CeO₂, por uma diferença pequena. Portanto, os suportes podem ser considerados mesoporosos.

Na análise dos dados obtidos por método BET da Tabela 5-4, observa-se que para os suportes de CeO₂ o aumento da temperatura de calcinação fez com que a área BET e o volume de poro total diminuir e o tamanho médio de poro aumentar.

Com relação aos suportes de Nb₂O₅, todos também são mesoporosos e a área BET, o volume de poro e o tamanho de poro variaram de acordo com a dopagem. O suporte Nb₂O₅-Na apresentou baixa área BET quando comparado aos outros suportes de Nb₂O₅. Deve-se lembrar de que o suporte Nb₂O₅ foi calcinado uma única vez, quando foi formado a partir do ácido nióbio. Os outros dois suportes foram calcinados uma segunda vez, após a impregnação. A segunda calcinação pode ter causado sinterização das partículas e fechamento de poros, diminuindo a área e o volume de poros e aumentando o tamanho de poros (GREGG e SING, 1891).

Tabela 4-5. Dados da análise textural dos suportes testados.

Catalisadores	Área (m ² /g)			Volume de Poro (cm ³ /g)		Diâmetro de poro (Å)		Constante C
	BET	BJH	T-plot (externa)	Total	BJH	Média	BJH	
CeO₂	116,8	48,5	106,0	0,11760	0,07577	40	38	522
CeO₂-550	70,7	45,4	70,7	0,08765	0,06986	50	38	67
CeO₂-800	28,7	28,7	28,7	0,06499	0,06383	90	38	37
Nb₂O₅	52,8	59,7	52,8	0,12460	0,12580	94	52	75
Nb₂O₅-Ce	54,1	58,4	54,1	0,10430	0,10360	58	38	64
Nb₂O₅-Na	29,2	29,4	29,2	0,06376	0,06290	88	38	29

Nb₂O₅ dopado com CeO₂ apresentou maior área superficial que o suporte não dopado ou dopado com Na₂O. Nota-se que o suporte CeO₂ calcinado a 550 °C apresentou área BET maior que a do suporte Nb₂O₅. Como o suporte Nb₂O₅-Ce foi calcinado a 550 °C, provavelmente as características do CeO₂ na superfície do suporte favoreceram o aumento da área e a diminuição do tamanho de poro, mas a impregnação pode ter diminuído o volume de poros. Essas características do dopante devem, inclusive, ter suplantando os efeitos da segunda calcinação.

Todas as isotermas apresentam características de sólidos mesoporosos, com histerese característica. Os suportes de CeO₂ apresentaram isotermas do tipo IV e histerese do tipo H3, porém o suporte CeO₂-800 apresentou forma menos característica desse tipo de histerese, provavelmente devido ao tratamento térmico ter diminuído a quantidade de mesoporos e aumentado a quantidade de macroporos. Esse tipo de histerese indica poros no formato fenda e partículas laminares (GREGG e SING, 1982).

As isotermas dos suportes de Nb₂O₅ também são do tipo IV e as histereses são do tipo H2, o que indica que os formato dos poros não são bem definidos (GREGG e SING, 1982).

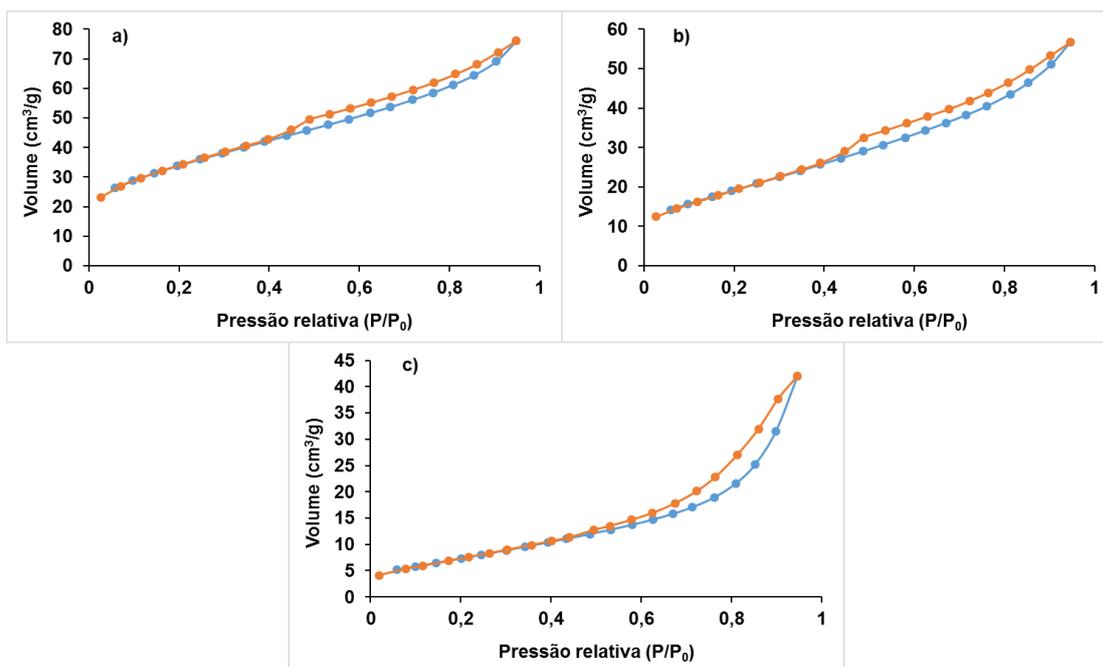


Figura 4-20. Isothermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de N_2 dos suportes: a) CeO_2 ; b) CeO_2-550 e c) CeO_2-800 .

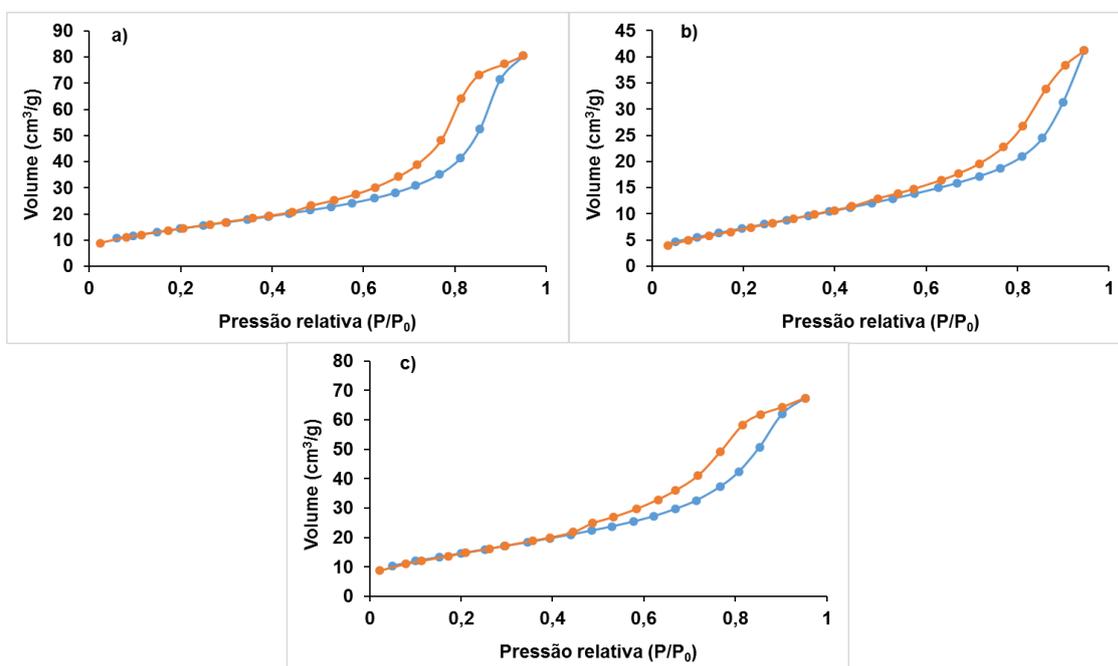


Figura 4-21. Isothermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de N_2 dos suportes: a) Nb_2O_5 ; b) Nb_2O_5-Na e c) Nb_2O_5-Ce .

4.9. Testes Catalíticos

4.9.1. Efeitos de Transferência de Massa

O catalisador utilizado para testar efeitos de transferência de massa foi o suporte CeO₂-550. Esse suporte foi escolhido, porque até essa temperatura de calcinação o suporte perde toda a massa volátil, sem redução de massa até 1000°C, de acordo com as análises de TG. Além disso, esse mesmo suporte foi testado no mesmo sistema em trabalhos anteriores e não apresentou problemas operacionais (DANCINI-PONTES, 2014).

Os resultados dos testes de efeito de transferência de massa externo e interno foram realizados com seis massas de catalisador e 2 faixas de granulometria diferentes. Os resultados encontram-se na Tabela 4-6.

Tabela 4-6. Resultados dos testes de verificação de efeito de transferência de massa

Granulometria (mm)		0,350<d<0,450						0,212<d<0,350
Massa de catalisador (g)		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	1,5
Seletividade (%)	CO ₂	10	12	11	11	15	17	14
	C ₂ H ₄	9	8	8	9	7	8	7
	C ₂ H ₆	1	0	0	1	0	1	0
	H ₂	68	70	71	70	66	62	68
	CH ₄	1	1	1	1	1	1	1
	CO	0	0	0	0	0	0	0
	C ₂ H ₄ O	2	1	1	1	1	1	2
	C ₃ H ₆ O	9	8	8	7	10	10	8
Conversão (%)		17	15	14	13	12	16	12

Observa-se que a mudança de massa de catalisador e de granulometria não propiciou variações consideráveis de conversão e seletividade. Isso indica que esse catalisador não apresenta efeitos de transferência de massa, dentro da faixa de massa e granulometria testada.

4.9.2. Avaliação Catalítica dos Suportes

Reforma com vapor d'água com os suportes de CeO₂

A avaliação catalítica dos suportes de CeO₂ por reforma com vapor d'água está apresentada nas Figuras 4-22 a 4-26. As Figuras 4-22 a 4-25 contêm gráficos com a vazão dos produtos e a Figura 4-26 apresenta a conversão de água e etanol.

Em relação à produção de H₂ e CO₂ (Figura 4-22) observa-se que, independentemente do suporte, as curvas de H₂ e CO₂ apresentaram comportamentos bem parecidos. Isso remete à equação global da reação de reforma do etanol com vapor d'água (Equação 2.19), na qual apenas CO₂ e H₂ são produtos.



Ainda de acordo com a Figura 4-22, pode-se concluir que todos os três suportes apresentaram vazões numa faixa que não se pode indicar diferença entre elas, indicando estabilidade, tanto para H₂ como para CO₂.

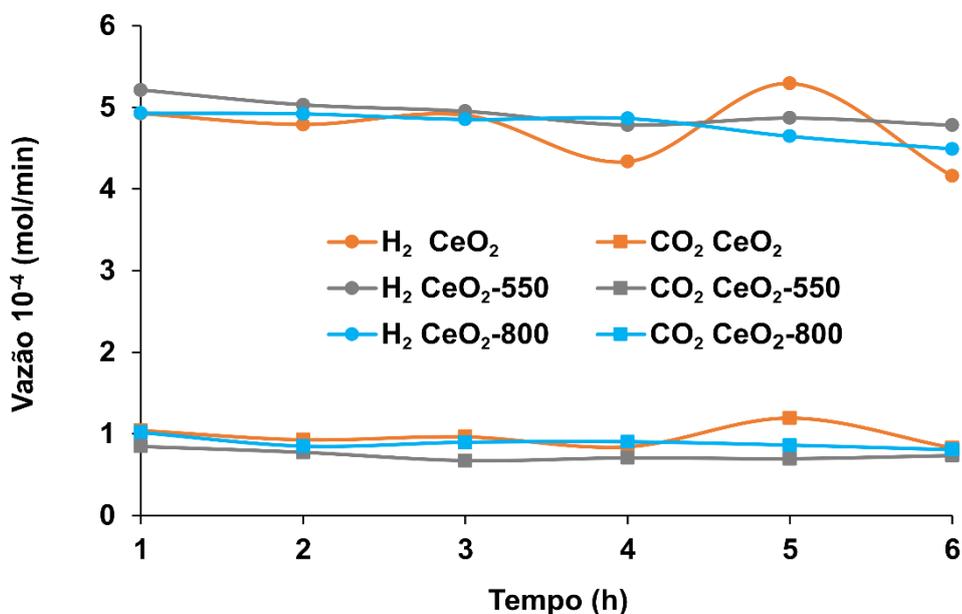


Figura 4-22. Vazão de H₂ e CO₂ em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

As vazões de eteno e etano indicadas na Figura 4-23 mostram que o suporte mais ativo para produção de etano foi o CeO_2 , enquanto os outros suportes apresentaram atividade quase nula para a produção de etano. O CeO_2 -800 foi o suporte menos ativo para a produção de eteno.

A produção de eteno pode estar associada com a acidez dos sítios ativos, assim como com a presença de grupos hidroxilas na superfície. Knozinger *et al.* (1972) propõem um postulado sobre mecanismos de desidratação de álcoois em alumina que sugere que o grupo hidroxila do álcool forma ligação com um íon de oxigênio da superfície do catalisador e um grupo hidroxila da superfície do catalisador se liga ao par de elétrons livres do oxigênio do álcool. A proposta ainda sugere que essas associações entre a molécula de álcool e a superfície, na presença de sítios básicos, enfraquecem a ligação entre o C_β e seu radical na posição trans, ao mesmo tempo que enfraquece a ligação C_α -O. Esquema do mecanismo proposto na Figura 2-5.

Portanto, seguindo as propostas de Knozinger *et al.* (1972), a presença de grupos hidroxilas favorece a desidratação do etanol. De acordo com a análise de DTP- CO_2 , que quantifica grupos hidroxilas na superfície, o suporte CeO_2 -800 foi o que apresentou menor concentração desses grupos na superfície, o que pode explicar o fato de ser o suporte que apresentou menor vazão de eteno.

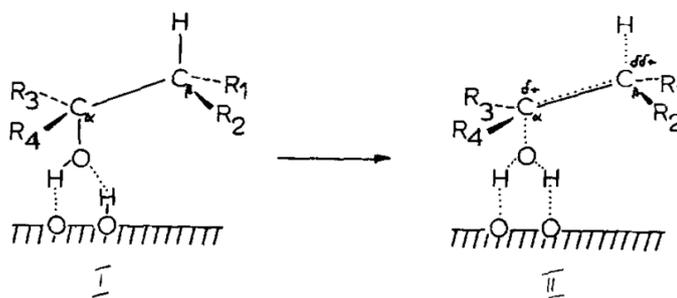


Figura 2-5. Esquema de mecanismo da desidratação de álcool sobre alumina. Fonte: (KNÖZINGER *et al.*, 1972)

A produção de etano pode estar ligada à hidrogenação do eteno, de acordo com Lin *et al.* (2015) (Equação 2.10) ou por um caminho alternativo à produção do eteno, de acordo com Dancini-Pontes *et al.* (2015b).



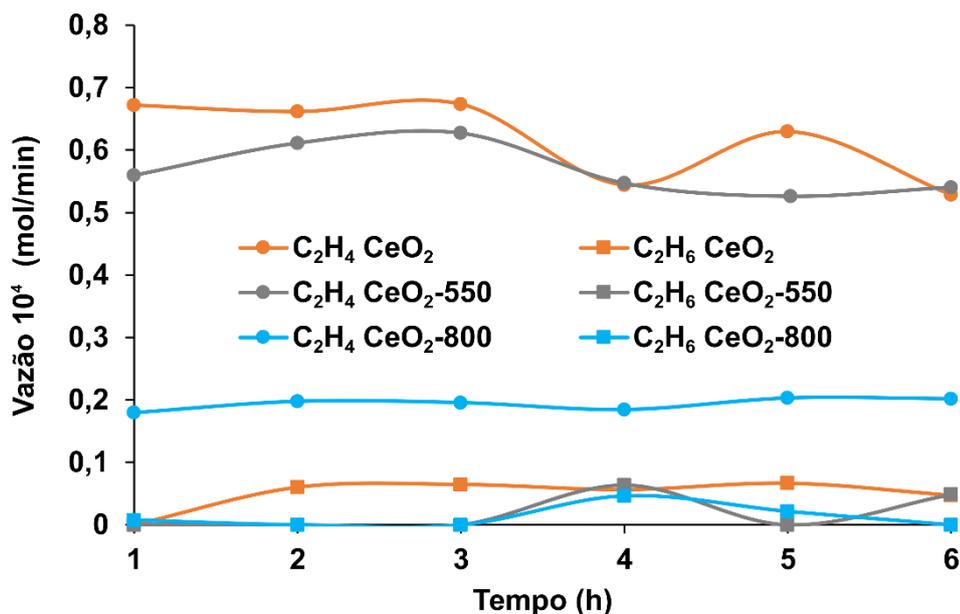


Figura 4-23. Vazão de eteno e etano em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

Com relação à produção de CH₄ e CO a Figura 4-24 revela que o suporte CeO₂ foi o que mais produziu CH₄ e o único que apresentou vazão de CO. Como as vazões de CO₂ são parecidas para os três suportes, provavelmente, devido à sua maior área superficial, o suporte CeO₂ conseguiu quebrar as ligações C-C com mais facilidade, porém enfrentou dificuldades para reformar o CH₄ (Equação 2.15) formado junto com o CO na quebra da ligação C-C, realizando apenas a reação de deslocamento água-gás (Equação 2.14).



Aupr *et al.* (2002); Liu *et al.* (2015a) e Xu *et al.* (2013) sugerem que o mecanismo de decomposição de acetaldeído na superfície do CeO₂ ocorre pela desidrogenação de acetaldeído a acetato que, na presença de grupos OH na superfície ou devido à mobilidade do oxigênio, se decompõe diretamente em CO₂ e grupos metila que são rapidamente convertidos a CO₂. Isso explica a pequena ou inexistente vazão de CO.

Como as análises de FTIR e TG indicaram a presença de diversos grupos funcionais e em maior concentração na superfície do suporte CeO₂, provavelmente

pode ter ocorrido a quebra da ligação C-C como sugerido acima, porém a presença dos grupos funcionais na superfície pode ter dificultado a reforma dos grupos metila.

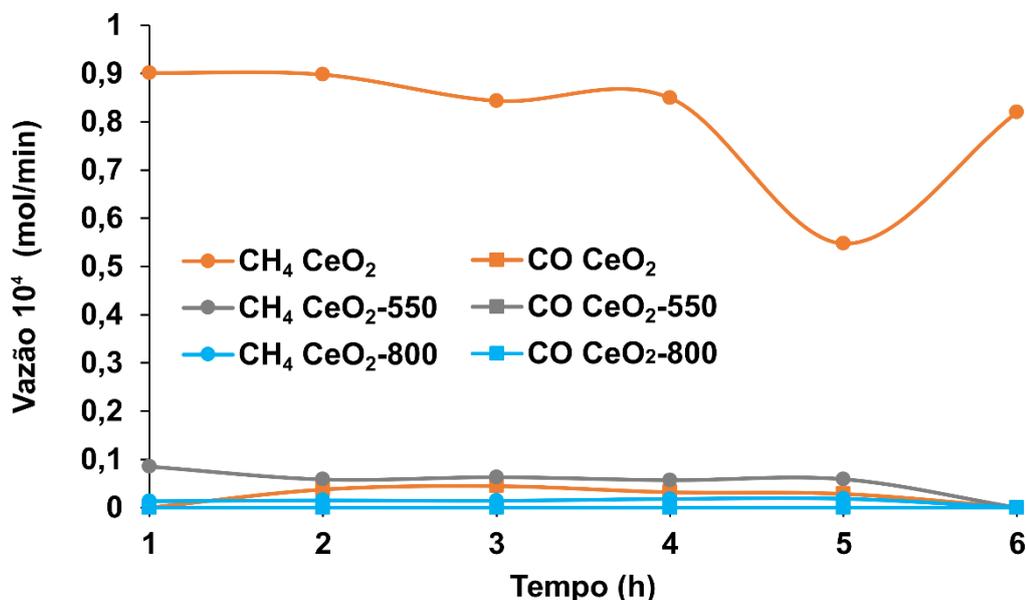
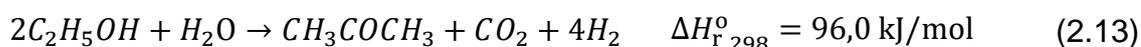


Figura 4-24. Vazão de CH₄ e CO em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

A Figura 4-25 apresenta as vazões de acetona e acetaldeído. Como discutido em capítulo anterior, a acetona é um subproduto comum na presença de catalisadores com CeO₂. A reação de produção de acetona se dá pela mobilidade de oxigênio na superfície, ou pela presença de OH, que são formados pela fácil quebra da molécula de água (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a; LIN *et al.*, 2009a; NISHIGUCHI *et al.*, 2005; YEE *et al.*, 1999).

De acordo com a Equação 2.13 de formação de acetona, a reação parte do consumo de acetaldeído. Observa-se pela Figura 4-25 que a vazão de acetaldeído não é influenciada pela formação de acetona. Assim, pode-se sugerir que todo acetaldeído que permanece adsorvido será disputado pela formação de acetato ou pela reação de formação de acetona e não será dessorvido. Desta forma, a vazão do acetaldeído dessorvido não sofre perturbação.



O suporte CeO₂ foi o que apresentou maior formação de acetona e o suporte CeO₂-800 o que apresentou menor formação. Isso indica que o suporte calcinado a temperatura maior apresentou menor atividade para a reação de

formação de acetona. Como essa reação também é favorecida por grupos OH na superfície, o menor número desses grupos funcionais constatados na análise de DTP-CO₂ e a menor área superficial para esse suporte indicam menor capacidade de formação de grupos hidroxilas na superfície, resultando em menor formação de acetona.

Retornando à Figura 4-22 observa-se que a razão H₂/CO₂ possui valor próximo de cinco para os três catalisadores. Esse valor não é o esperado para a reação de reforma com vapor d'água da Equação 2.19 que apresenta um valor igual a três para essa razão. Essa alteração no valor da razão H₂/CO₂ se deve à colaboração da reação paralela de formação de acetona (Equação 2.13) que apresenta valor igual a quatro e também à colaboração da formação de acetaldeído que fornece apenas H₂ sem fornecer CO₂ (Equação 2.11).

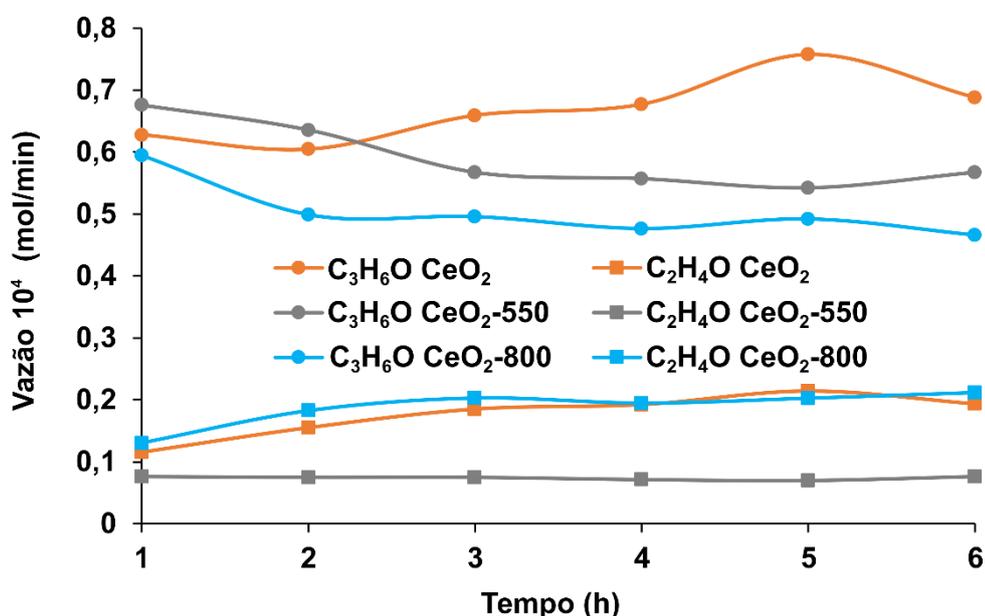


Figura 4-25. Vazão de acetona e acetaldeído em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

A Figura 4-26 apresenta a conversão de água e de etanol para os três catalisadores. Apesar de conversão ser considerada apenas para reagente limitante e conversão negativa não ser possível, o recurso de conversão da água foi utilizado para maior compreensão dos mecanismos que favorecem o consumo e a produção de água.

Observa-se que tanto o suporte CeO_2 , como o CeO_2 -550 apresentaram conversão negativa para a água em alguns períodos do teste. Isso pode ser explicado pela produção de eteno pela desidratação do etanol, Equação 2.9.



O único suporte que apresentou apenas conversão positiva para a água, foi o que produziu menor vazão de eteno, o CeO_2 -800. Esse suporte também apresentou conversão estável e praticamente constante durante as 6 h de reação. O suporte CeO_2 -550 também apresentou conversão constante e de valor médio bem próximo ao do suporte calcinado a maior temperatura. Porém, o suporte CeO_2 não apresentou conversão estável nas primeiras 3 h de reação, alcançando a estabilidade apenas nas últimas horas da reação e a uma conversão menor que a dos outros suportes.

Por outro lado, o suporte CeO_2 apresentou conversão média maior que a dos outros suportes. Provavelmente, a diminuição da conversão deve-se ao entupimento dos poros por coque, que pode ter se originado na produção de grupos metila. Como discutido anteriormente, o suporte CeO_2 foi o que apresentou maior vazão de CH_4 , isso indica formação de grupos metilas que podem ter permanecido adsorvidos na superfície do suporte ou foram desidrogenados causando o entupimento. Além disso, esse suporte foi o que mais produziu eteno, que pode ter se polimerizado formando coque.

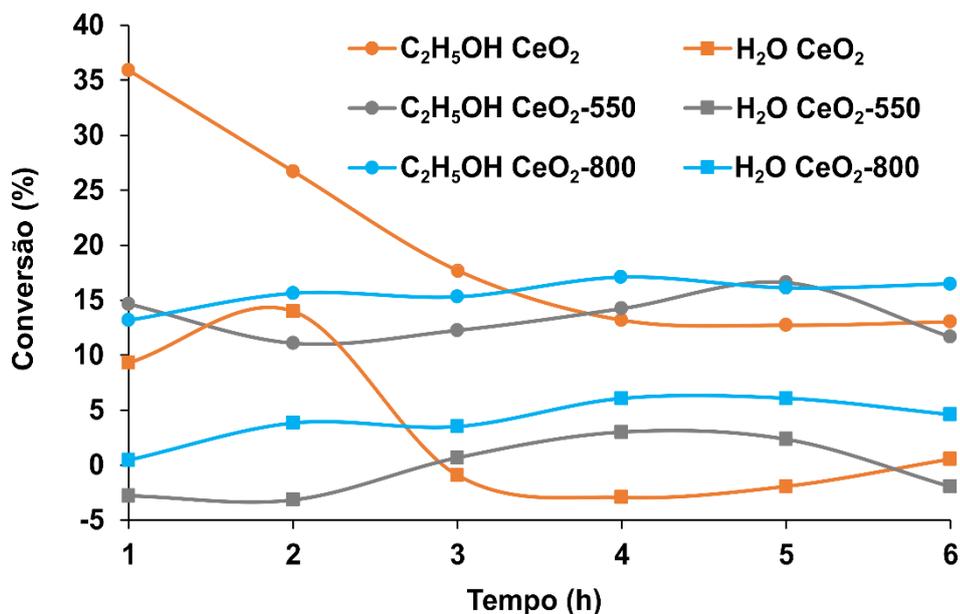
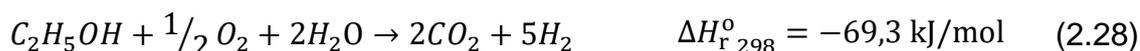


Figura 4-26. Conversão de etanol e água em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

Reforma oxidativa do etanol com os suportes de CeO₂

Os testes de reforma oxidativa realizados com os suportes de CeO₂ serão analisados pelas vazões dos produtos e a conversão dos reagentes água e etanol apresentados nas Figuras 4-27 a 4-31.

As vazões de H₂ e CO₂ apresentadas na Figura 4-27 apresentaram valores praticamente iguais para os três suportes, enquanto o esperado para a reforma oxidativa do etanol é uma razão H₂/CO₂ de 2,5. Provavelmente, a quantidade de etanol consumido na oxidação completa (Equação 2.27) deve ter sido maior que a quantidade de etanol consumido nas reações que fornecem H₂.



O suporte CeO₂ foi o que apresentou maior vazão de H₂ e CO₂, enquanto o suporte CeO₂-800 foi o que apresentou maior razão H₂/CO₂, além de ter sido o suporte que menos produziu CO₂ e o segundo em produção de H₂.

Apesar da maior produção de CO₂ que o desejado, a reação de reforma oxidativa forneceu de duas a três vezes mais H₂ que a reforma com vapor d'água.

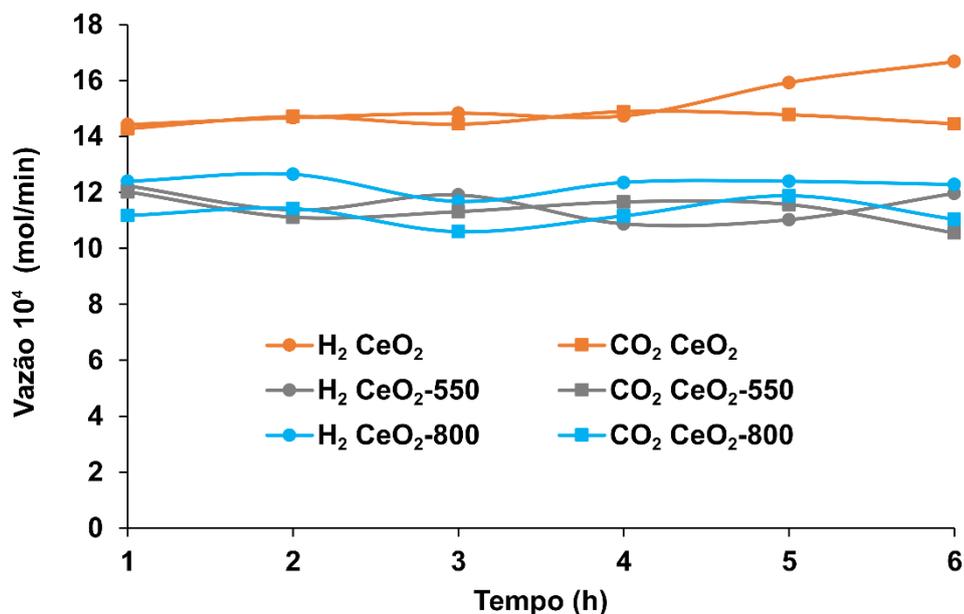


Figura 4-27. Vazão de H₂ e CO₂ em função do tempo dos testes de reforma oxidativa dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

Observa-se que as vazões de eteno, apresentadas juntamente com as vazões de etano na Figura 4-28, aumentaram consideravelmente, em relação aos testes catalíticos na ausência de oxigênio. Uma sugestão para a mudança na produção de eteno pode ser um mecanismo proposto por alguns trabalhos (SIVARAMAKRISHNAN *et al.*, 2010; TRAN *et al.*, 2013; XU e LIN, 2007; ZHENG e TRUHLAR, 2012).

O mecanismo, oriundo de testes experimentais, proposto nesses trabalhos indica que em uma combustão, acima de 600 K, podem ocorrer abstrações de H por radicais OH, preferencialmente na posição H-C_α (C em CH₂). Um pouco menos frequente é a abstração do H-C_β (C em CH₃). Essa última abstração forma (CH₂CH₂OH*), radical que é rapidamente decomposto em C₂H₄ e OH.

O mecanismo sugerido anteriormente, na seção de reforma com vapor d'água, se assemelha muito com o sugerido acima. Eles só diferem na ordem, o primeiro sugere adsorção da hidroxila na superfície como primeiro passo e o segundo sugere a abstração do H_β como primeira etapa. Porém, ambos sugerem as mesmas etapas em ordem diferente.

Considerando que o CeO₂ possui mobilidade de oxigênio e características que facilitam a formação de OH pela quebra da água. Pode-se sugerir que o mecanismo de formação de eteno é favorecido pela presença de oxigênio na atmosfera, como sugerido em diversos trabalhos (SIVARAMAKRISHNAN *et al.*,

2010; TRAN *et al.*, 2013; XU e LIN, 2007; ZHENG e TRUHLAR, 2012). Desta forma, a atmosfera oxidativa fornece átomos de oxigênio para ocupar as vacâncias, com mais facilidade que a água, e as abstrações de hidrogênio favorecem a formação de OH. Assim, a superfície fornece maior concentração de grupos hidroxilas, o que favorece os mecanismos propostos para a formação de eteno.

O teste com o suporte CeO₂-550 foi o que produziu maior quantidade de eteno. Isso pode ter relação com a análise de DTP-CO₂ que indicou maior quantidade de grupos hidroxilas na superfície para esse suporte, assim como indicou menor concentração desses grupos na superfície do suporte CeO₂-800, que favoreceu teste com menor produção de eteno.

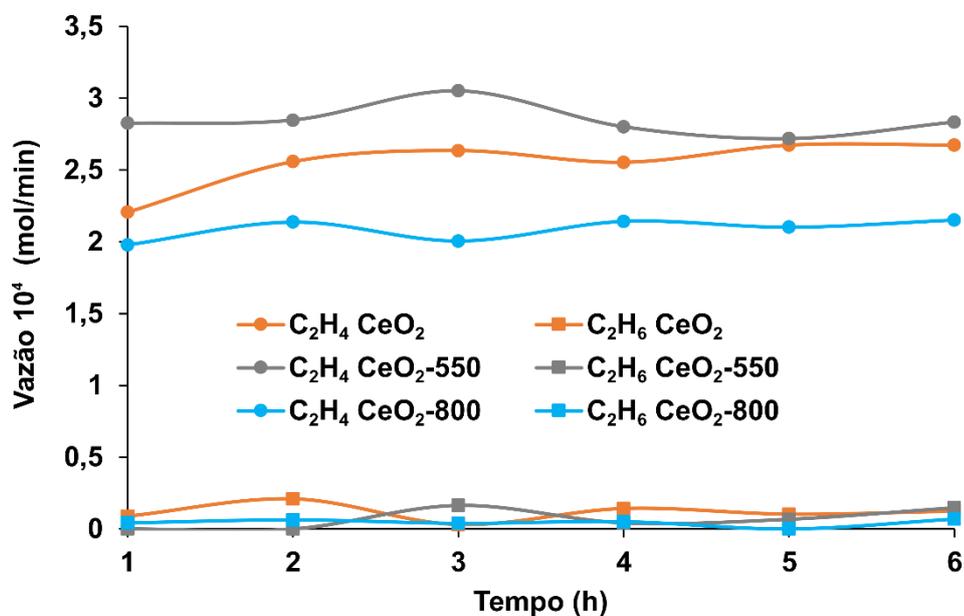


Figura 4-28. Vazão de eteno e etano em função do tempo dos testes de reforma oxidativa dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

A Figura 4-29 apresenta as vazões de CH₄ e CO. Observa-se que a vazão de CO que praticamente foi nula nos testes por reforma com vapor d'água, aumentou consideravelmente. Essa mudança é facilmente explicada pela oxidação parcial do etanol, que produz H₂ e CO (Equação 2.26). A constatação da participação dessa reação também auxilia na explicação de que na presença de oxigênio os testes fornecerem muito mais H₂ que os testes por reforma com vapor d'água.



Dos três suportes, os que forneceram maior formação de CO foram CeO₂ e CeO₂-800 e o que menos forneceu foi o CeO₂-550. Isso pode indicar uma possível oxidação de hidrocarbonetos ou intermediários, o que causaria maior formação de CO, caso a oxidação fosse parcial. Mas também pode indicar maior dificuldade de oxidação de CO a CO₂ ou maior propensão à oxidação parcial do que completa.

A presença de oxigênio na atmosfera também favoreceu um aumento da produção de CH₄ para os suportes CeO₂-550 e CeO₂-800. Isso pode ser explicado pela energia de reação. Como a decomposição de acetaldeído a CH₄ e CO (Equação 2.12) é uma reação endotérmica e as reações oxidativas que ocorrem ao mesmo tempo são exotérmicas, pode-se sugerir que a decomposição do acetaldeído foi facilitada, em detrimento da formação de acetato que consegue fornecer apenas CO₂, devido à fácil oxidação de grupos metilas na superfície do suporte. Essa sugestão também ajudaria na explicação do aumento na produção de CO.

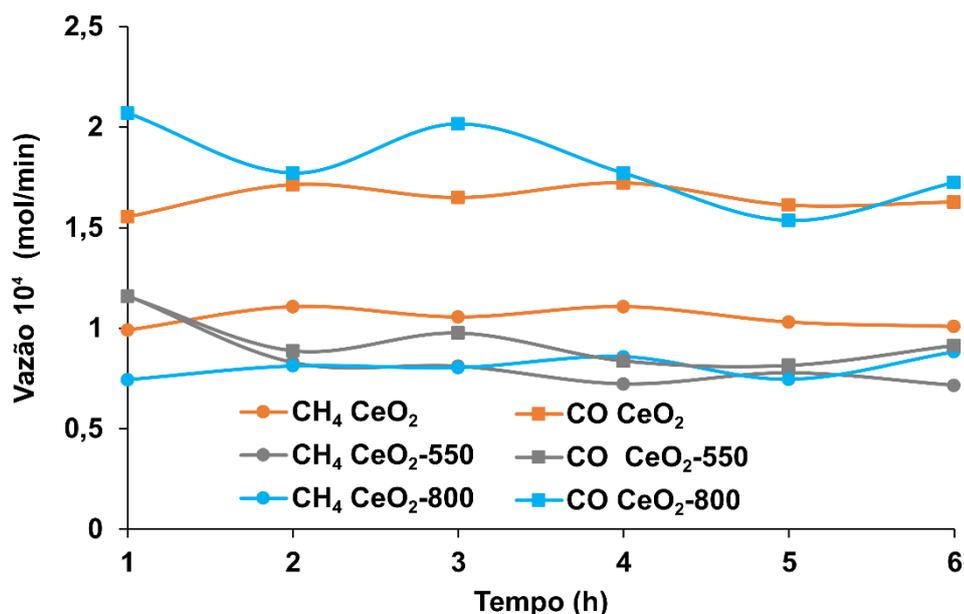


Figura 4-29. Vazão de CH₄ e CO em função do tempo dos testes de reforma oxidativa dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

Outra grande mudança causada pela presença do oxigênio foi o aumento da produção de acetona. A Figura 4-30 apresenta as vazões de acetona e de acetaldeído.

Nota-se que não houve mudança apreciável nas vazões de acetaldeído, provavelmente, a presença de oxigênio não interfere na energia de dessorção do mesmo.

Com relação ao aumento da vazão de acetona, pode-se sugerir que o mecanismo proposto por Nichiguchi *et al.* (2005) para a formação da mesma seja favorecido. Esse mecanismo (Equações 2.22-24) sugere que um átomo de oxigênio da superfície seja utilizado. Porém, para que a reação se repita, é necessária a restituição desse átomo de oxigênio utilizado. Sob atmosfera oxidativa essa substituição pode ser mais rápida, pois não depende apenas da decomposição da água. Assim, a produção de moléculas de acetona acontece em uma frequência maior, aumentando a vazão da mesma.

Condensação aldólica do acetaldeído:



Reação do aldol com o $O_{(s)}$ da estrutura do catalisador, produzindo um intermediário superficial:



Desidrogenação e descarbonilação do intermediário:



O suporte que mais produziu acetona continuou sendo o CeO_2 , enquanto os outros dois apresentaram vazões médias semelhantes.

O aumento na produção de acetona também contribui para o aumento da produção de H_2 . Para cada mol de acetona, 4 mol de H_2 também eram formados. Como a vazão de H_2 se assemelha muito com a esperada pela estequiometria de formação da acetona, o aumento da vazão de H_2 pode ser explicado em grande parte pelo aumento na vazão de acetona.

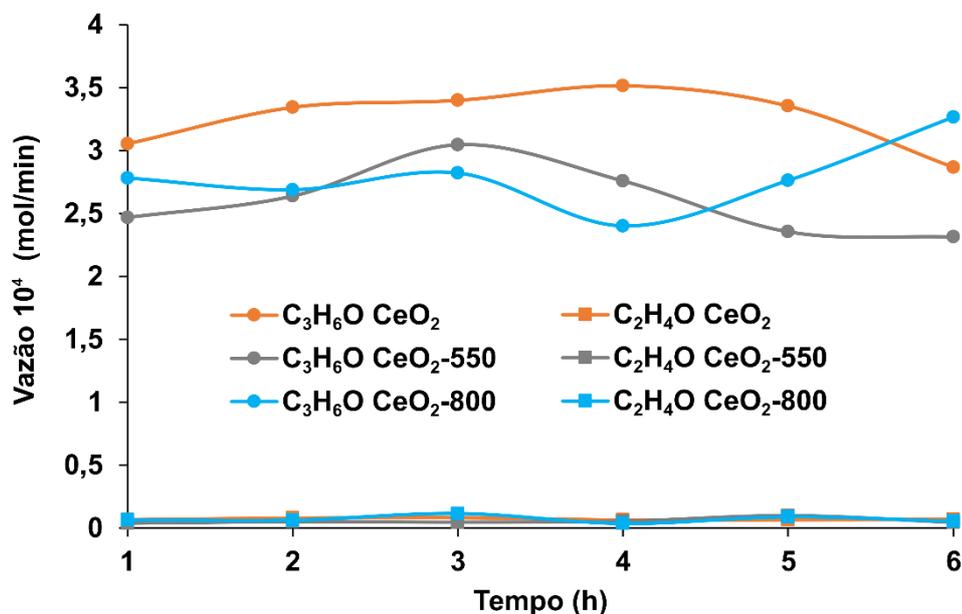


Figura 4-30. Vazão de acetona e acetaldeído em função do tempo dos testes de reforma oxidativa dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

As conversões de etanol e água são apresentadas na Figura 4-31. Nota-se que houve maior formação de água do que consumo, sendo que a conversão da água foi negativa para os três suportes, durante as seis horas de duração dos testes. O suporte que apresentou menor produção de água foi o CeO₂-800, o que pode ser explicado pela menor produção de eteno e pode indicar menor tendência a oxidação completa do etanol, mas não exclui a maior tendência a oxidação incompleta.

Com relação à conversão do etanol, observou-se que os três suportes apresentaram conversões semelhantes e estáveis, com as médias diferindo entre si, no máximo em 6%.

O aumento da conversão em relação aos testes por reforma com vapor d'água se deve às reações de oxidação e às reações de eteno e acetona que foram favorecidas pela presença do oxigênio.

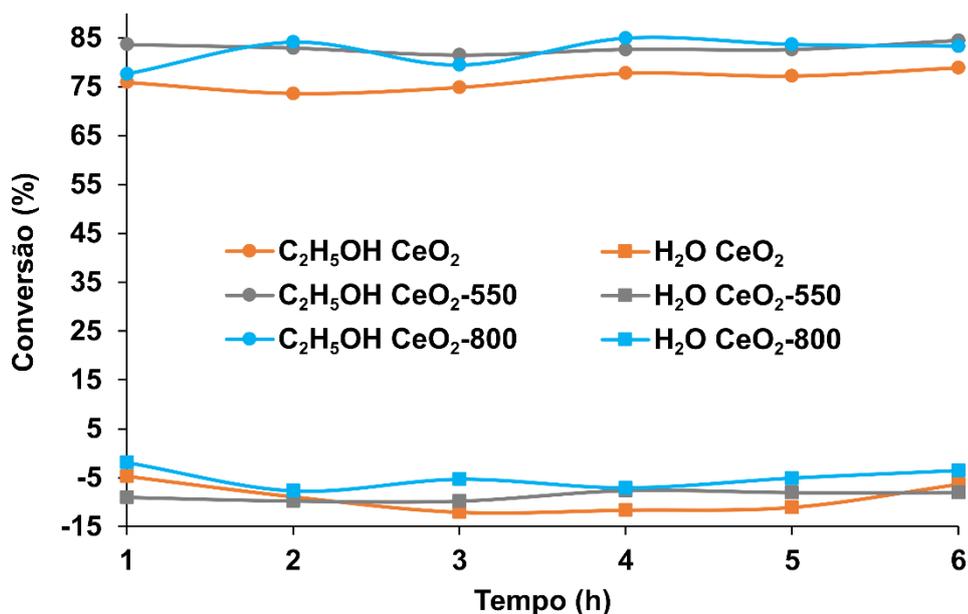


Figura 4-31. Conversão de etanol e água em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: CeO₂, CeO₂-550 e CeO₂-800.

Existem algumas sugestões de reforma ou oxidação da acetona formada, mas a vazão de H₂ fornecida pelas reações estequiométricas de oxidação parcial e de produção de acetona praticamente fecham o balanço para o H₂. Sendo assim, provavelmente não houve consumo de acetona por nenhuma das alternativas. Assim como, provavelmente, o CO formado não foi oxidado a CO₂.

Da mesma forma, por esse balanço de H₂, pode-se sugerir que a presença de oxigênio desfavorece reações de reforma do metano, deslocamento água-gás e formação de acetato a partir do acetaldeído.

Reforma com vapor d'água com os suportes de Nb₂O₅

As Figuras 4-32, 4-33, 4-34, 4-35 e 4-36 apresentam as vazões e as conversões dos testes catalíticos realizados com os suportes de Nb₂O₅ por reforma com vapor d'água.

A Figura 4-32 contém as vazões de eteno e etano. Observa-se que a vazão de eteno é muito maior para todos os suportes de Nb₂O₅ quando comparada às vazões dos suportes de CeO₂. Como sugerido por Knozinger *et al.*, (1972), a desidratação do álcool depende de um próton do radical hidroxila, OH, que funciona como ácido e de um ânion de oxigênio da superfície, uma base. Ambos os tipos de

suporte possuem acidez e grupos OH, sendo que os suportes de CeO₂, nas análises de DTP-NH₃, apresentaram picos em faixas de temperatura maior que os suportes de Nb₂O₅. Isso indica que os suportes com CeO₂ possuem acidez mais forte (OSORIO-VARGAS *et al.*, 2015). Acidez essa que também pode ser oriunda de grupos OH (IGLESIA *et al.*, 1997; KNOZINGER *et al.*, 1972).

Todas essas informações tornariam contraditório o fato dos suportes de Nb₂O₅ terem produzido maior quantidade de eteno que os outros suportes. Porém, os suportes de CeO₂ apresentaram maior facilidade de formação de acetaldeído, intermediário na formação de acetona e acetato. (CHOI *et al.*, 2014) explicam que a presença de vacâncias no suporte favorece a adsorção dissociativa do etanol, formando radical etoxil. Então, o mais provável é que a adsorção do etanol seja dissociativa em sua maior parte nos suportes de CeO₂, assim não é iniciada a rota de formação de eteno, mas a de acetaldeído. Essa adsorção dissociativa também é indicada por alguns autores (BESTE; OVERBURY, 2015; MORAES *et al.*, 2016).

A força dos sítios ácidos também explica a diminuição da vazão de eteno com o decorrer do tempo. Osorio-Vargas *et al.* (2015) afirmam que os polímeros de eteno ficam intensamente adsorvidos nos sítios ácidos fortes, causando o envenenamento dos sítios por coque e a desativação dos mesmos.

O suporte que menos produziu eteno, desde a primeira hora de teste, foi o Nb₂O₅-Na. Isso pode ser explicado pelas características de apresentar baixa quantidade de sítios ácidos e de grupos OH na superfície. Em contrapartida, o suporte que apresentou maior vazão de eteno foi o Nb₂O₅-Ce, que também apresentou o maior número de grupos OH. Considerando que a acidez dos sítios foi muito baixa para o Nb₂O₅-Ce, os grupos OH na superfície do suporte são a característica mais importante para a produção de eteno.

A vazão de etano foi pequena quando comparada à formação de eteno, mas apresentou redução de valor semelhante ao da vazão de eteno. Isso reafirma a hipótese de que o etano é formado a partir da hidrogenação de eteno. Além disso, a desativação dos sítios também pode ter causado a diminuição da formação de etano.

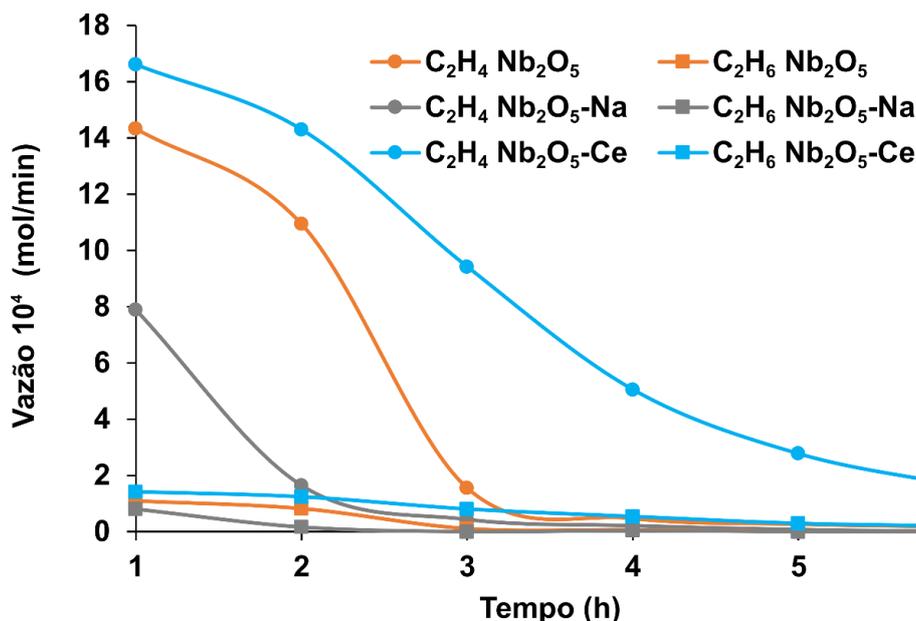


Figura 4-32. Vazão de eteno e etano em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: Nb₂O₅, Nb₂O₅-Na e Nb₂O₅-Ce.

A Figura 4-33 apresenta as vazões de H₂ e CO₂. Nota-se que a vazão de H₂ aumenta, para o suporte Nb₂O₅ após a segunda hora de reação. Isso pode ser explicado pela desativação dos sítios que catalisavam a formação de eteno. Pode-se sugerir que os sítios de desidrogenação não sejam muito influenciados pela desativação dos sítios que catalisam a desidratação. Porém, existe maior probabilidade de o aumento da produção de H₂ estar relacionado à decomposição de água, que fornece grupos OH da superfície do suporte.

O suporte Nb₂O₅-Ce foi o único suporte que apresentou queda na produção de H₂, porém também foi, praticamente, o único suporte que apresentou vazão de CO₂. A presença de vazão de CO₂ indica que esse suporte seguiu a rota de reforma de etanol com vapor d'água que tem como produtos apenas H₂ e CO₂ (Equação 2.19). Pode-se observar, também, que a vazão de CO₂ cai com o decorrer do tempo e essa deve ser a explicação para a vazão de H₂ também cair. Ou seja, houve alguma desativação dos sítios que levam à reforma durante o decorrer do teste.

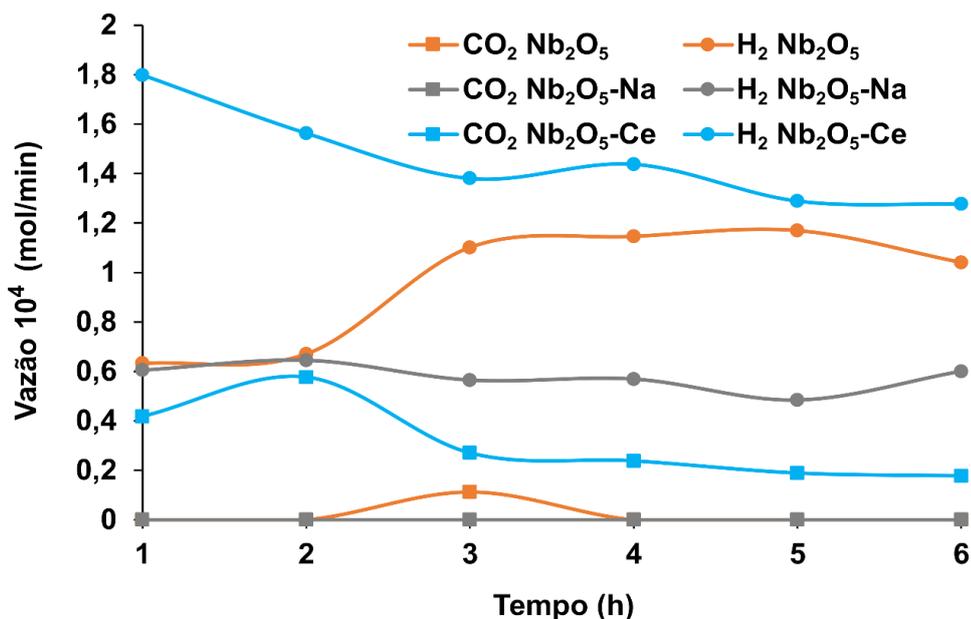


Figura 4-33. Vazão de H₂ e CO₂ em função do tempo dos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: Nb₂O₅, Nb₂O₅-Na e Nb₂O₅-Ce.

Como vem sendo observado, a alta produção de eteno nas primeiras horas de teste afetou a produção de todos os outros produtos. A Figura 4-34 apresenta as vazões de CH₄ e CO. Nela se observa que nos testes com os três suportes houve diminuição da vazão de CH₄ com o decorrer do tempo, apesar da vazão deste produto ser muito pequena.

Essa diminuição da vazão de CH₄ pode ter como causa a desativação dos sítios. As duas ou três primeiras horas de teste apresentam queda de vazão de CH₄ mais acentuada, assim como as vazões de eteno. Pode-se sugerir que os sítios utilizados para a decomposição do acetaldeído a CO e CH₄ tenham sido desativados pela polimerização de eteno.

Mas ainda existe outra forma de desativação possível para esse caso. A Equação 2.4 sugere a decomposição do CH₄ até a formação de coque, rota de desativação que pode explicar a queda na vazão de CH₄.



Quanto à vazão de CO, ela é nula para todos os suportes. Mas de acordo com a Equação 2.12, a decomposição do acetaldeído deve formar CO também. Seria possível sugerir que esse CO tenha passado por reação de deslocamento água-gás formando CO₂ (Equação 2.14) ou que o acetaldeído tenha sido oxidado a acetato, seguindo o mecanismo sugerido para os suportes de CeO₂. Porém, praticamente o único suporte que apresentou formação de CO₂ foi o Nb₂O₅-Ce. Os

outros suportes não apresentaram o CO ou o CO₂ esperado para o fechamento do balanço de C.

Outra rota de desativação de catalisadores que pode explicar um possível consumo de CO seria a reação de gaseificação reversa (Equação 2.3). Provavelmente, o CO formado reagiu com o H₂ disponível formando coque e água.



Para o caso do suporte Nb₂O₅-Ce, o fato de CO não ter aparecido, provavelmente, deve-se a rota reacional favorecida pelo CeO₂ na superfície, que leva de acetaldeído a acetato e de acetato diretamente a CO₂ e grupos metila.

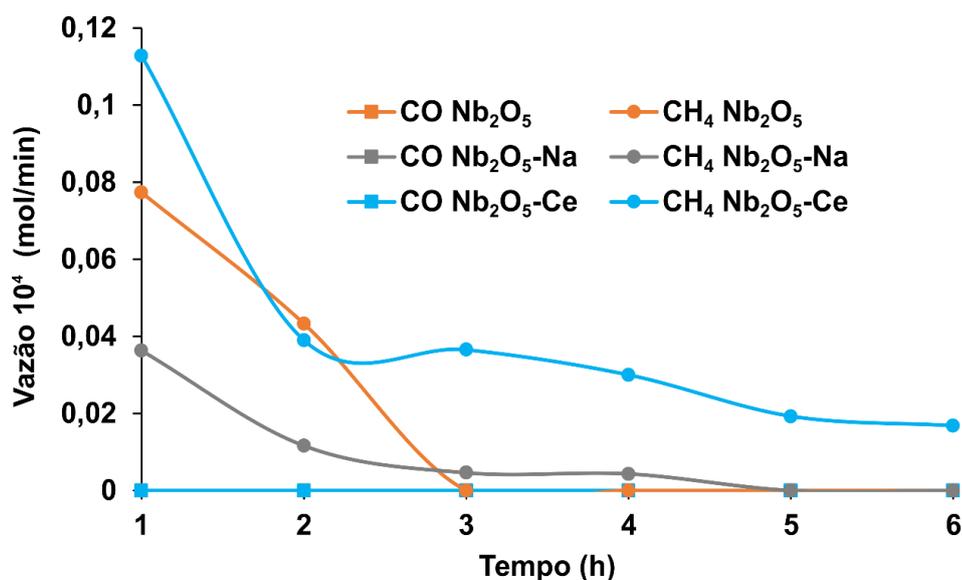


Figura 4-34. Vazão de CH₄ e CO em função do tempo nos testes reforma com vapor d'água dos suportes: Nb₂O₅, Nb₂O₅-Na e Nb₂O₅-Ce.

De acordo com a Figura 4-35, que apresenta as vazões de acetaldeído e acetona, o único suporte que apresentou formação de acetona, foi o Nb₂O₅-Ce, porém, apenas na primeira hora de teste e em pequena quantidade. Como discutido anteriormente, a formação de acetona está relacionada com a presença de CeO₂ na superfície do suporte.

Com relação à produção de acetaldeído, o suporte que apresentou maior produção foi o Nb₂O₅, enquanto os outros apresentaram vazões médias semelhantes.

O suporte Nb₂O₅ produziu mais acetaldeído que o suporte Nb₂O₅ - Ce, por exemplo, devido ao fato de que o acetaldeído é consumido sobre o suporte com

CeO₂ impregnado. Isso provavelmente, se deve à formação de acetato e de acetona (apenas na primeira hora).

Quanto ao suporte Nb₂O₅-Na, a diminuição da vazão de acetaldeído, provavelmente, deve-se à desativação dos sítios de desidrogenação. Principalmente, porque a primeira hora de teste apresenta vazão de acetaldeído semelhante à do suporte Nb₂O₅ e então essa vazão cai no decorrer do teste.

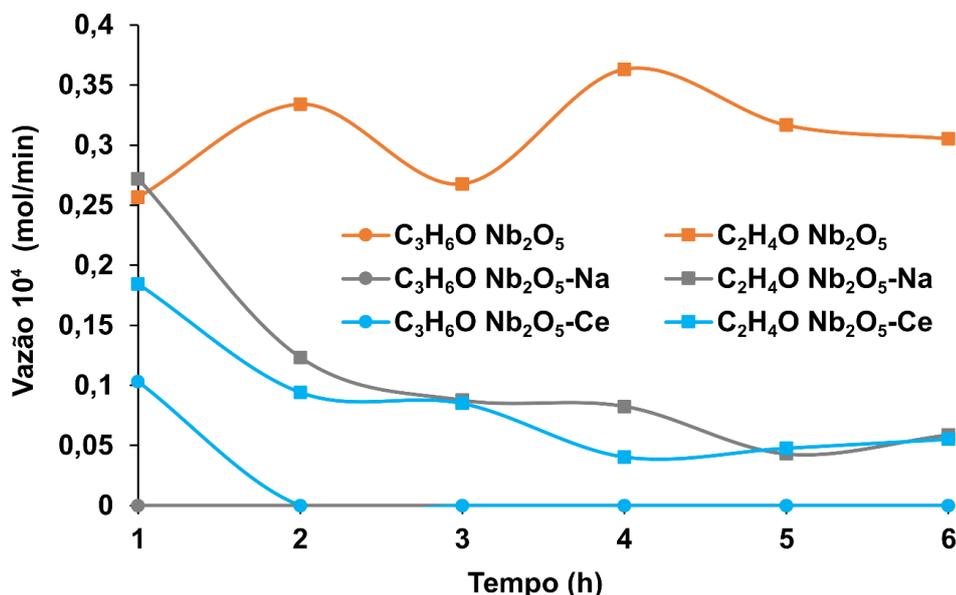


Figura 4-35. Vazão de C₃H₆O e C₂H₄O em função do tempo nos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: Nb₂O₅, Nb₂O₅-Na e Nb₂O₅-Ce.

As conversões de etanol e água, na Figura 4-36, alcançam em todos os testes praticamente o mesmo valor na sexta hora de reação. As conversões de etanol para os suportes Nb₂O₅ e Nb₂O₅-Ce chegam a valores próximos de 90% na primeira hora e ainda são altas na segunda hora de reação, mas à terceira hora de teste apresentam queda acentuada na conversão do etanol. Isso, provavelmente se deve à desativação dos suportes por polimerização do eteno.

O suporte Nb₂O₅-Na apresentou conversão de 50% na primeira hora de reação e passou por uma diminuição até aproximadamente o valor final dos outros dois suportes. Essa diferença nas conversões iniciais, provavelmente deve-se à produção de eteno, muito mais favorecida pelos suportes Nb₂O₅ e Nb₂O₅-Ce. Da mesma forma, a diminuição da conversão de etanol deve estar diretamente ligada à desativação por polimerização do eteno, que quando produzido em maior quantidade, causou maior desativação.

Nas três primeiras horas os testes apresentaram conversão negativa de água, ou seja, produção de água. Isso devido à formação de eteno, produto de uma desidratação do etanol. Porém, nota-se que com a desativação do suporte, o consumo de água se tornou predominante à produção de água. Provavelmente, devido à diminuição da formação de eteno.

O consumo de água pode ter diversas explicações. Para o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$, ela pode ter sido consumida na formação de grupos OH para consumo na produção de acetato ou para preencher vacâncias no CeO_2 impregnado. Porém, no caso dos outros suportes que não apresentam CO_2 como produto, o consumo de água deve-se resumir apenas à formação de grupo OH na superfície dos suportes.

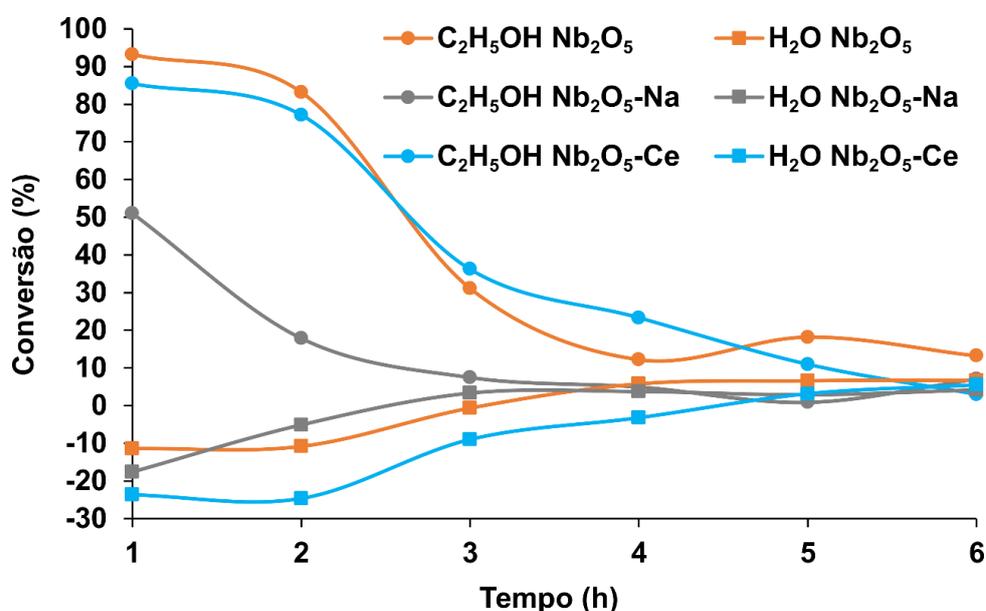


Figura 4-36. Conversão de etanol e água em função do tempo nos testes por reforma com vapor d'água dos suportes: Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$.

Reforma oxidativa: suportes Nb_2O_5

As Figuras 4-37 a 4-41 apresentam as vazões dos produtos e as conversões de etanol e água para os testes de reforma oxidativa dos suportes de Nb_2O_5 .

A Figura 4-37 apresenta as vazões de eteno e de etano. No caso do etano, as vazões são nulas. Porém, as vazões de eteno são altas, como no caso dos testes de reforma com vapor d'água para os suportes de Nb_2O_5 . Mas as vazões

de eteno para os suportes $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ são menores que na reforma com vapor d'água.

A menor vazão de eteno para os testes oxidativos pode ser explicada por uma possível oxidação completa de eteno, formando H_2O e CO_2 . Além disso, a desativação dos suportes, ou diminuição da vazão de eteno foi observada apenas nos testes de reforma com vapor d'água. Provavelmente, o coque, possivelmente formado pela polimerização de eteno, seja oxidado pelo O_2 disponível no sistema, também formando CO_2 e H_2O . Mas a queda da vazão de eteno para o teste Nb_2O_5 , ainda pode estar relacionada à desativação por formação de coque, pelo menos em parte.

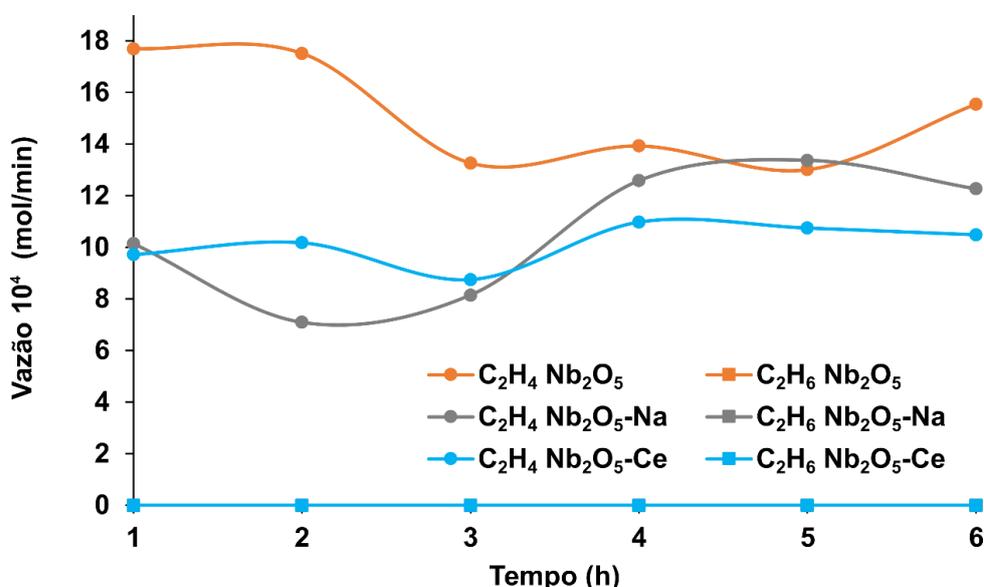


Figura 4-37. Vazão de eteno e etano em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$.

A Figura 4-38 apresenta as vazões de H_2 e CO_2 . Nela observam-se altas vazões para CO_2 . Essas vazões de CO_2 , em sua grande parte são oriundas da oxidação completa do etanol. Mas também estão relacionadas à oxidação completa do eteno. Observa-se que o aumento das vazões de eteno configura a diminuição na vazão de CO_2 e vice-versa. Por exemplo, o teste com o suporte Nb_2O_5 foi o que apresentou maior vazão de eteno e menor vazão de CO_2 .

O suporte que apresentou maior formação de H_2 foi o $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$, mesmo suporte que apresentou maior vazão de CO_2 . Provavelmente, esse suporte favorece a oxidação incompleta do etanol, produzindo CO e H_2 . E então CO é oxidado a CO_2 .

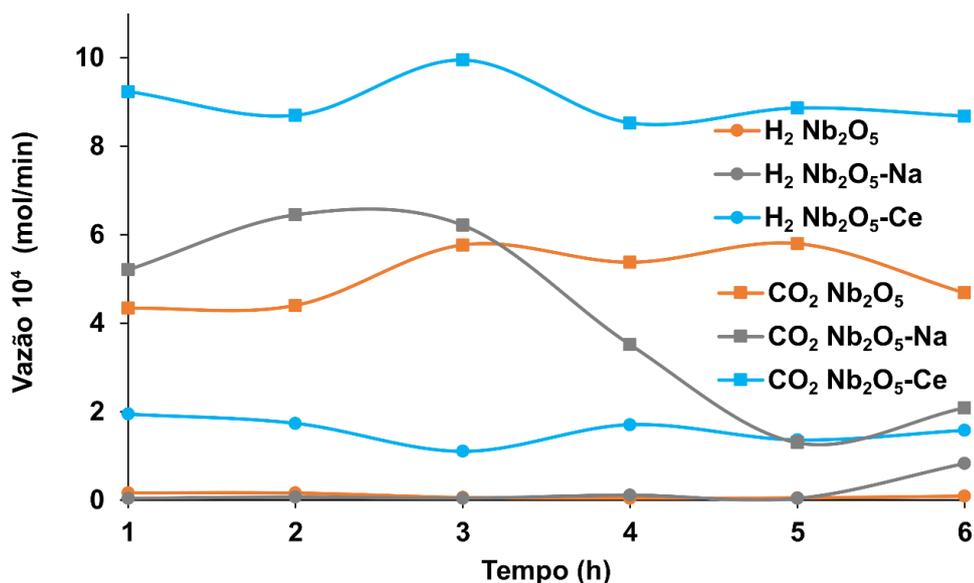


Figura 4-38. Vazão de H₂ e CO₂ em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb₂O₅, Nb₂O₅-Na e Nb₂O₅-Ce.

A Figura 4-39 apresenta as vazões de CO e CH₄. As vazões de CH₄ são muito baixas, mas o suporte Nb₂O₅-Na foi o que apresentou maior vazão de CH₄. Provavelmente, devido à decomposição de acetaldeído.

A grande vazão de CO para todos os suportes pode ser explicada pela oxidação parcial do etanol ou outros hidrocarbonetos envolvidos, como eteno. Nota-se que na Figura 4-38 a vazão de H₂ para o suporte Nb₂O₅-Ce é a maior, assim como a vazão de CO para o mesmo suporte (Figura 4-39). Isso indica que realmente houve oxidação parcial.

O suporte que apresentou menor vazão de CO foi Nb₂O₅-Na, sendo então, o suporte que menos favorece a oxidação incompleta do etanol ou de outros hidrocarbonetos envolvidos.

Apesar da sugestão de oxidação parcial, a vazão de H₂ obtida não coincide com a vazão esperada para um balanço de massa de H₂, considerando apenas a reação de oxidação parcial. Ela está abaixo do esperado. Por isso, provavelmente, o H₂ produzido também seja oxidado, formando água. Assim, seria possível explicar alterações no balanço de massa do H₂, em relação ao esperado.

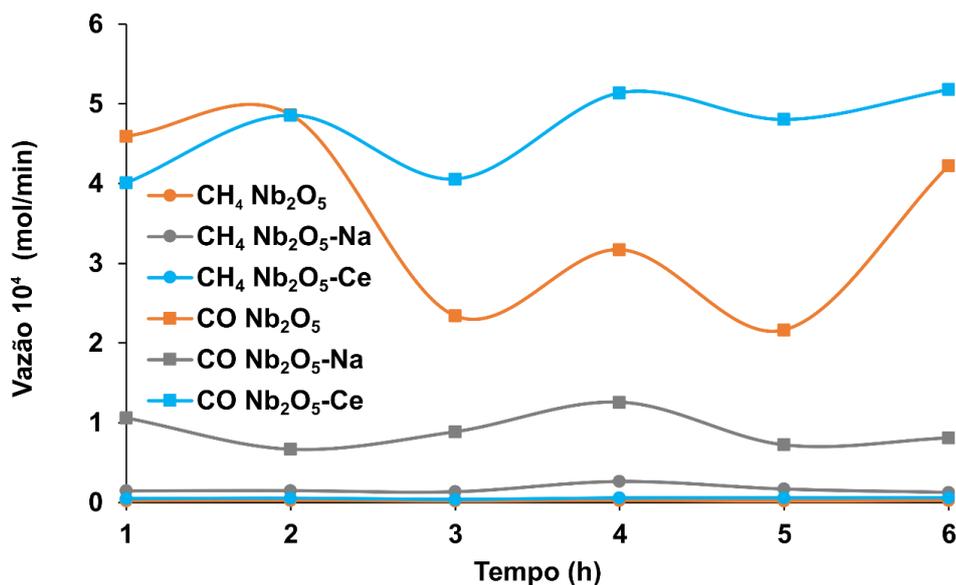


Figura 4 - 39. Vazão de CH₄ e CO em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb₂O₅, Nb₂O₅-Na e Nb₂O₅-Ce.

A Figura 4-40 contém as vazões de acetona e acetaldeído para os suportes de Nb₂O₅. Observa-se que o único suporte que produziu acetona, assim como nos testes de reforma com vapor d'água, foi o suporte Nb₂O₅-Ce. Porém, sob influência de O₂ na atmosfera, o teste apresentou formação de acetona em duas horas de testes e não apenas em uma hora, além disso, em maior quantidade. Como discutido nos testes de CeO₂, a maior disponibilidade de oxigênio favorece o aumento da velocidade da reação, deforma que o sítio fica mais vezes disponível para a formação de acetona.

Com relação à produção de acetaldeído, ela ocorreu para todos os suportes. Porém o suporte Nb₂O₅-Na foi o que apresentou maior vazão de acetaldeído.

Observa-se que os outros dois suportes apresentaram vazões de acetaldeído menores que as vazões do mesmo produto na reforma com vapor d'água. Provavelmente, o acetaldeído também esteja sendo consumido por reações de oxidação. Observa-se inclusive que a vazão de acetaldeído referente ao teste com Nb₂O₅-Na é menor nas primeiras três horas e depois a vazão aumenta, assim como a vazão de eteno, que também indicou oxidação do hidrocarboneto.

Como discutido anteriormente, em estudos de combustão de etanol, ocorre a desidrogenação do etanol ao radical CH₃CHOH pela presença de radicais OH. Além disso, Zádor *et al.* (2009) em estudo teórico observam que a reação entre o radical CH₃CHOH e O₂ acontece rapidamente, formando acetaldeído e radical

HO₂. Portanto, a presença de O₂ realmente pode favorecer a formação de acetaldeído.

Esses radicais que atuam como catalisadores, podem ser produtos de decomposição de etanol, sem necessariamente estarem adsorvidos na superfície do suporte. As reações oxidativas são exotérmicas e podem causar heterogeneidade de energia, pontos de maior concentração de energia, que poderiam causar essas decomposições e formação de radicais.

A maioria das vazões dos produtos, principalmente para o teste com o suporte Nb₂O₅-Na, apresentam comportamento senoidal, de forma que quando as vazões de acetaldeído e de eteno caem, a vazão de CO₂ aumenta. Uma alternativa para explicar esse comportamento, pode estar relacionada com o tempo para a formação dos radicais e o consumo dos mesmos. De forma que nas primeiras três horas de teste prevaleça a reação de oxidação completa, nas seguintes duas horas, as abstrações de hidrogênio por radicais livres favorecendo a formação de acetaldeído e eteno, e na última hora de teste a oxidação completa volta a prevalecer.

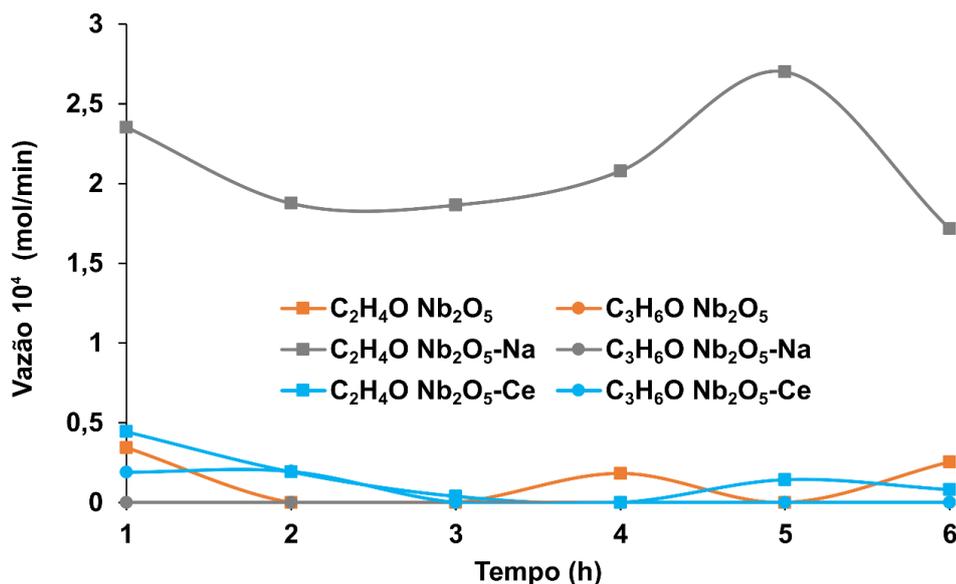


Figura 4-40. Vazão de C₂H₄O e C₃H₆O em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb₂O₅, Nb₂O₅-Na e Nb₂O₅-Ce.

A Figura 4-41 apresenta as conversões de água e etanol. As conversões de água são todas negativas, resultado esperado devido à oxidação completa do etanol, da possível oxidação de eteno e acetaldeído. Além da oxidação, a

desidratação do etanol também contribui para a formação de água, o que torna a conversão negativa.

A conversão de água para o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ é estável durante todo o teste, assim como a vazão da maioria dos produtos para esse teste. Em contrapartida, a conversão da água aumenta para o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$, ou seja, a produção de água diminui. Isso pode ser explicado pela simultânea diminuição na vazão de CO_2 , que provavelmente é resultado da oxidação completa de etanol, eteno e/ou acetaldeído, que produz água além de CO_2 . A vazão de água para o teste com o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ também segue a mesma tendência contrária à de vazão de CO_2 , mais uma vez revelando a tendência senoidal das vazões e nesse caso do consumo de água.

As conversões de etanol, em geral, foram estáveis. O que sugere que o oxigênio disponível na atmosfera consumiu o coque possivelmente formado.

Os testes com os suportes Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$ atingiram 100% de conversão a partir da segunda hora, enquanto o teste com o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ atingiu conversão média próximo de 85%, provavelmente, pelo suporte favorecer em menor grau a oxidação parcial do etanol.

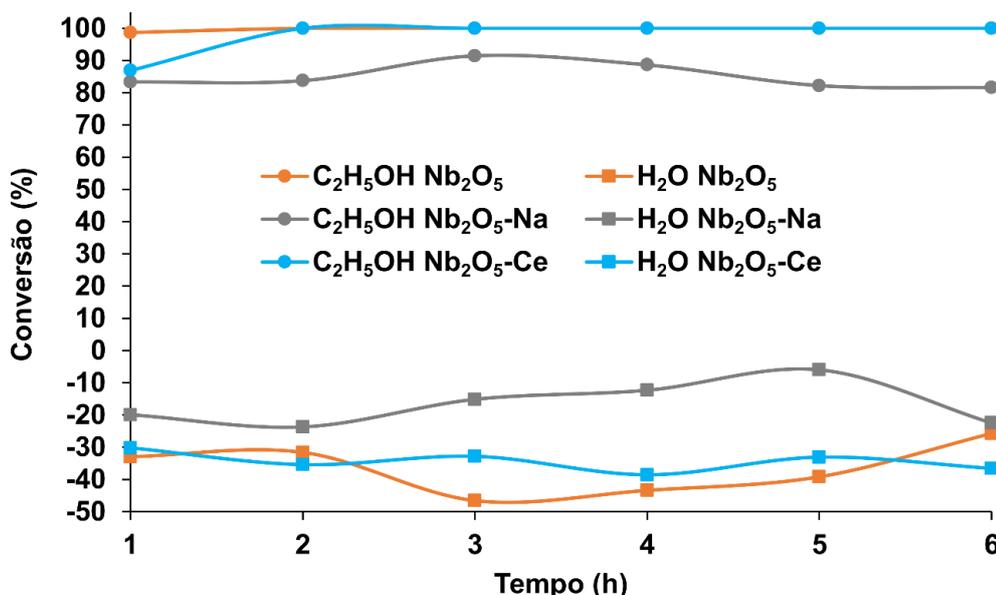


Figura 4-41. Conversão de etanol e água em função do tempo nos testes de reforma oxidativa dos suportes: Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ce}$.

Testes catalíticos realizados apenas com vidro

As Figuras 4-42 a 4-46 apresentam os dados de vazão dos produtos e conversão de etanol e água para os testes de reforma com vapor d'água e oxidativa com vidro.

A Figura 4-42 apresenta as vazões de H_2 e CO_2 . No teste de reforma com vapor d'água, a vazão de H_2 foi maior que a de CO_2 , comportamento que foi invertido pela presença de oxigênio na atmosfera. Situação causada pela oxidação completa do etanol ou de outro intermediário envolvido.

A comparação das vazões de H_2 e CO_2 desses testes com vidro com os testes realizados com suportes de CeO_2 indica que a maior produção de H_2 na presença de O_2 é característica do suporte, que ao produzir acetona e realizar oxidação parcial em maior quantidade, produz maior quantidade de H_2 .

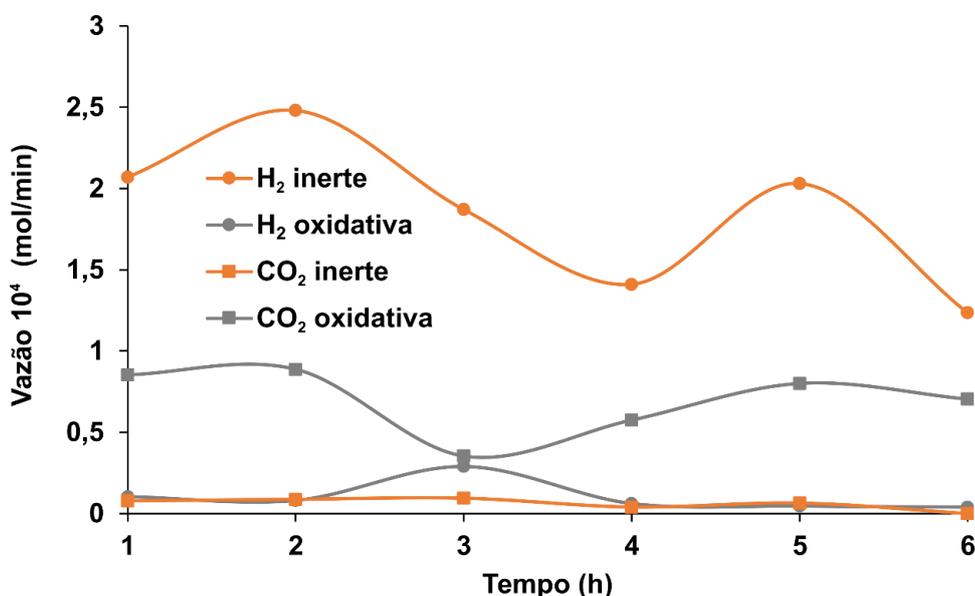


Figura 4-42. Vazão de H_2 e CO_2 em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.

De acordo com a Figura 4-43 não há formação de etano na ausência de catalisadores e a produção de eteno é muito influenciada pela presença de oxigênio na atmosfera.

A produção de eteno, independentemente de O_2 é muito baixa. Mas na reforma com vapor d'água é nula no começo e no fim do teste, tendo um máximo próximo da terceira hora. Sob atmosfera oxidativa a vazão de eteno fica ainda menor e essa menor vazão de eteno pode revelar oxidação do eteno, assim como nos suportes de Nb_2O_5 .

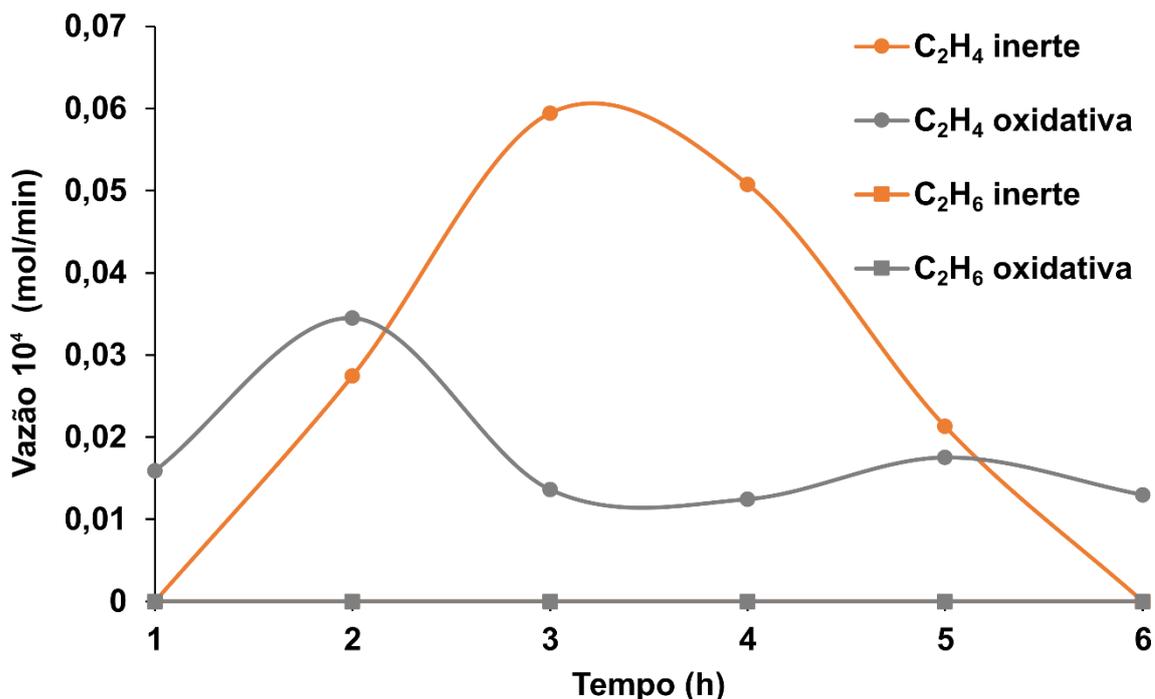


Figura 4-43. Vazão de eteno e etano em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.

A Figura 4-44 apresenta as vazões de CH₄ e CO. Na reforma oxidativa, as vazões de CO e CH₄ são muito próximas, o que pode ser consequência da decomposição do acetaldeído. Na presença de oxigênio, a vazão de CO é maior que a de CH₄, o que pode caracterizar oxidação parcial de etanol. A vazão de CO cai a partir da quarta hora, da mesma forma que a vazão de H₂, corroborando a ideia de oxidação incompleta do etanol.

Assim como observado nos suportes de Nb₂O₅, a vazão de H₂ esperada pela oxidação parcial do etanol ou de intermediário é maior que a obtida nos testes. Isso também pode ser explicado pela oxidação do H₂ formado.

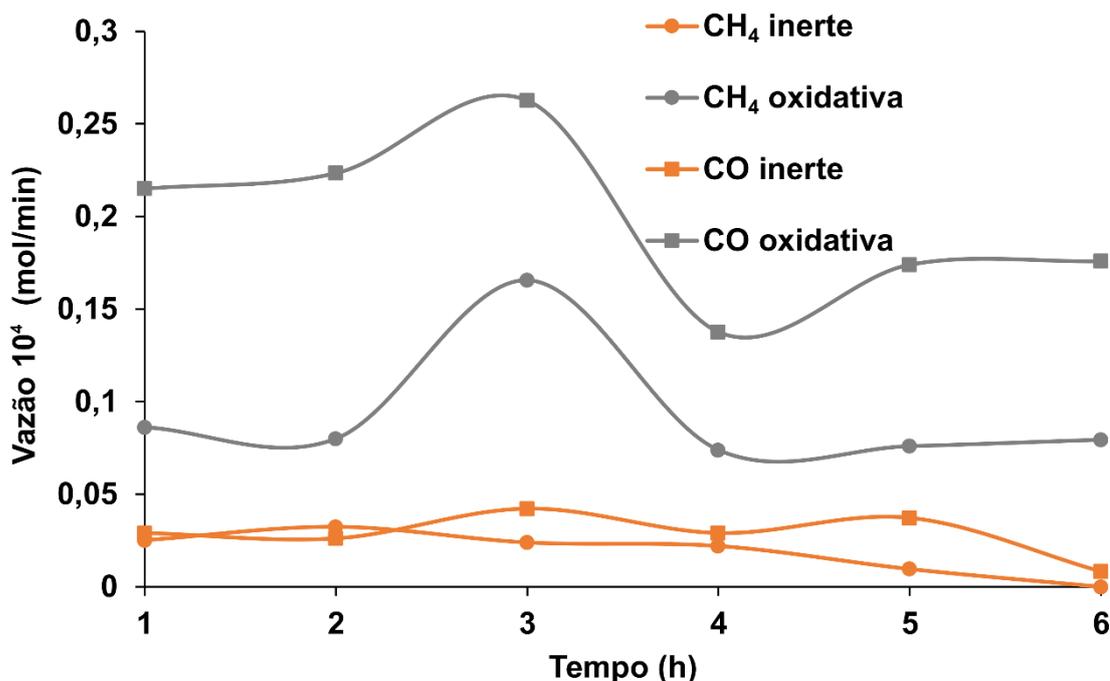


Figura 4-44. Vazão de CH₄ e CO em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.

De acordo com a Figura 4-45 não há formação de acetona na ausência de catalisador. Há apenas a formação de acetaldeído, que aumenta consideravelmente na reforma oxidativa. A explicação para isso pode estar no mecanismo sugerido por Zádor *et al.* (2009), que propõem favorecimento da formação de acetaldeído na presença de O₂, mediante a formação de radicais a partir de decomposição do etanol.

Na reforma com vapor d'água, a vazão de acetaldeído, que apresenta valor baixo, pode ser oriunda apenas de desidrogenações causadas pela energia fornecida ao sistema.

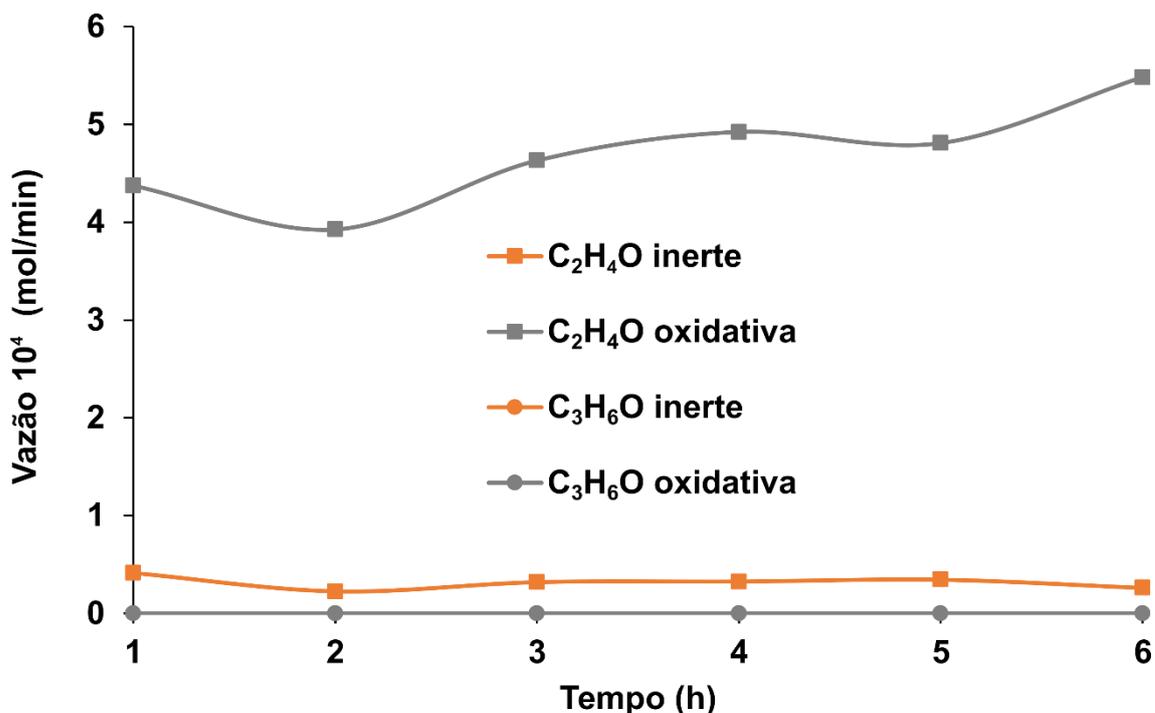


Figura 4-45. Vazão de acetona e acetaldeído em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.

A Figura 4-46 apresenta as conversões de etanol e água. A conversão de água, com média aproximada de 7%, pode ter como causa a reforma completa do etanol, que possui água como reagente.

A conversão de água no teste de reforma oxidativa não foi muito diferente da conversão na reforma com vapor d'água, provavelmente, porque as vazões de eteno, CO e CO₂ foram baixas. Dessa forma, as reações de oxidação e de desidratação não forneceram água suficiente para ocorrer alteração na conversão de água a ponto de torná-la negativa durante todo o teste.

A conversão de etanol na reforma com vapor d'água foi muito baixa com média de 14%, aproximadamente. Por outro lado, a conversão de etanol (53% aproximadamente) para reforma oxidativa apresentou conversão significativa, considerando que não havia catalisador. De modo que o produto que mais contribuiu para o consumo do etanol foi o acetaldeído, apresentando seletividade média de 83%, sendo que a produção de acetaldeído é resultado de uma reação de oxidação.

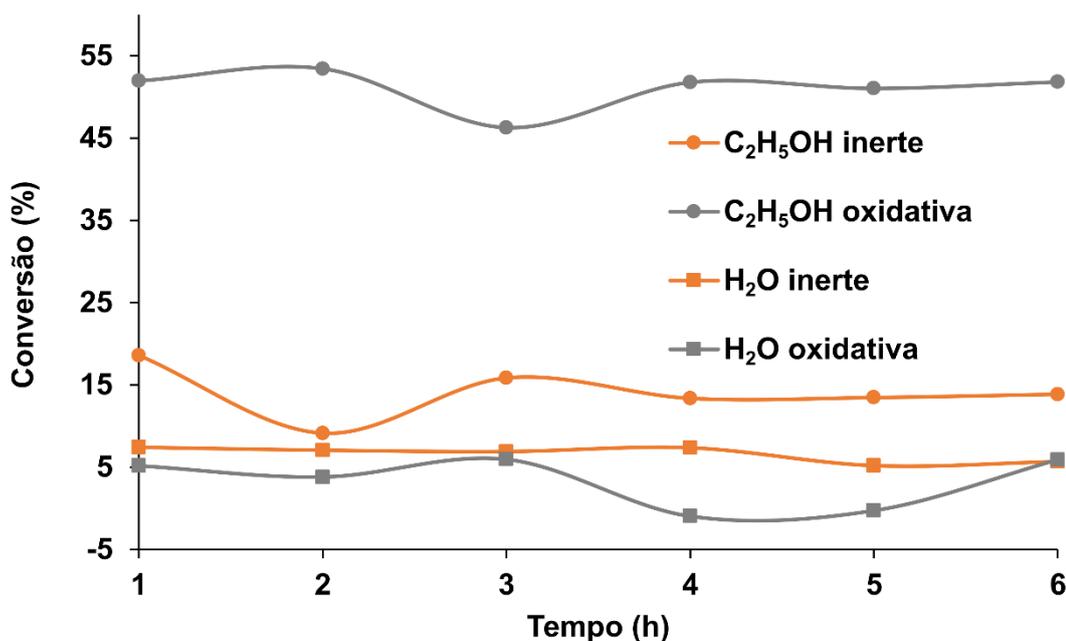


Figura 4-46. Conversão de etanol e água em função do tempo nos testes com vidro de reforma com vapor d'água e oxidativa.

Análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial (DSC) dos suportes após os testes catalíticos

As Figuras 4-47 e 4-48 apresentam a perda de massa analisada pela termogravimetria e a calorimetria de varredura diferencial, sob atmosfera oxidativa, dos suportes de CeO₂ após os testes catalíticos. De forma geral, os suportes de CeO₂ sofreram pequena perda de massa, de no máximo 4%, indicando que suportes dessa natureza não sofrem grande desativação por coque.

Observa-se que a amostra de CeO₂-550 testada por reforma com vapor d'água foi a que apresentou maior perda de massa, quando comparada à amostra de CeO₂-800 testada nas mesmas condições. Provavelmente, a perda de massa esteja relacionada com a produção de eteno que foi três vezes maior no teste com CeO₂-550. Como discutido anteriormente, sítios ácidos favorecem forte adsorção de polímeros de eteno, que podem ser a causa da perda de massa na análise de termogravimetria.

A análise da amostra de CeO₂-800 testada por reforma com vapor d'água, também apresentou ligeiro ganho de massa durante a análise entre 220 °C e 630 °C. Esse ganho de massa pode estar relacionado com a mobilidade de oxigênio que é característica do suporte CeO₂.

O mecanismo proposto por Nischiguchi *et al.* (2005) para a acetona sugere o uso de átomos de oxigênio pertencentes à superfície do óxido. Porém, algumas vacâncias ocasionadas durante o teste podem não ter sido preenchidas pela decomposição da água, como sugerido no mecanismo. Portanto, o oxigênio presente na análise termogravimétrica pode ter preenchido essas vacâncias, provocando aumento de massa (BARROSO *et al.*, 2010; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a). Esse ganho de massa explicado pelo preenchimento das vacâncias corrobora a sugestão usada para explicar o aumento de acetona na presença de atmosfera oxidativa, de modo que o número de sítios para essa reação se torna maior.

Apesar do suporte CeO₂-800 não ter sido o que catalisou a maior produção de acetona, ele foi o que menos produziu eteno, assim a desativação por polimerização de eteno não mascarou o ganho de massa, como observado na análise da amostra CeO₂-550. De forma que a análise de DSC para a amostra CeO₂-800 testada por reforma com vapor d'água sugere um ganho de massa a 330 °C, na direção inversa à de todas as outras amostras.

Comparando as amostras dos mesmos suportes em atmosferas diferentes, observa-se que a amostra CeO₂-550 apresentou menor perda de massa na presença de O₂, que provavelmente consumiu o coque durante o teste, como sugerido por Greluk *et al.* (2015).

Porém, a comparação do meio reacional para a amostra de CeO₂-800 indica que a amostra que passou por reforma oxidativa sofreu maior perda de massa. Mas isso pode ter ocorrido devido ao ganho de massa na amostra que passou por teste de reforma com vapor d'água. Esse ganho pode ter compensado a perda de massa, tornando-a imperceptível.

Quanto à comparação das amostras que passaram por reforma oxidativa, observa-se comportamento semelhante em todas elas. Porém, até a temperatura de 100 °C a perda de massa variou de um suporte para outro, sendo essa a principal diferença entre as perdas de massa de cada suporte. De forma que não caracteriza, de forma significativa, a perda de massa por decomposição de coque.

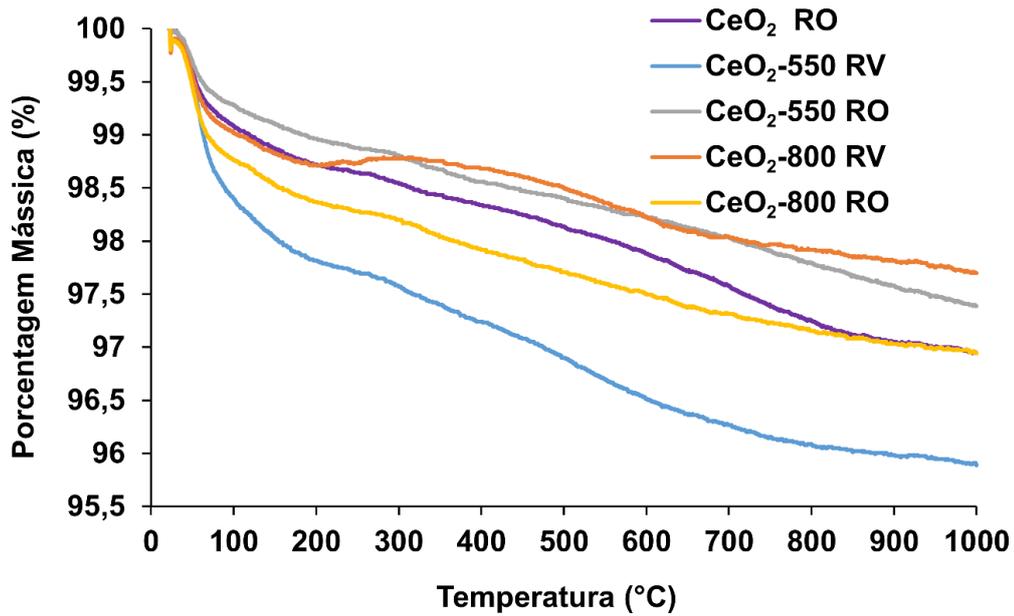


Figura 4-47. Análise termogravimétrica de amostras dos suportes de CeO_2 testadas por reforma com vapor d'água e oxidativa.

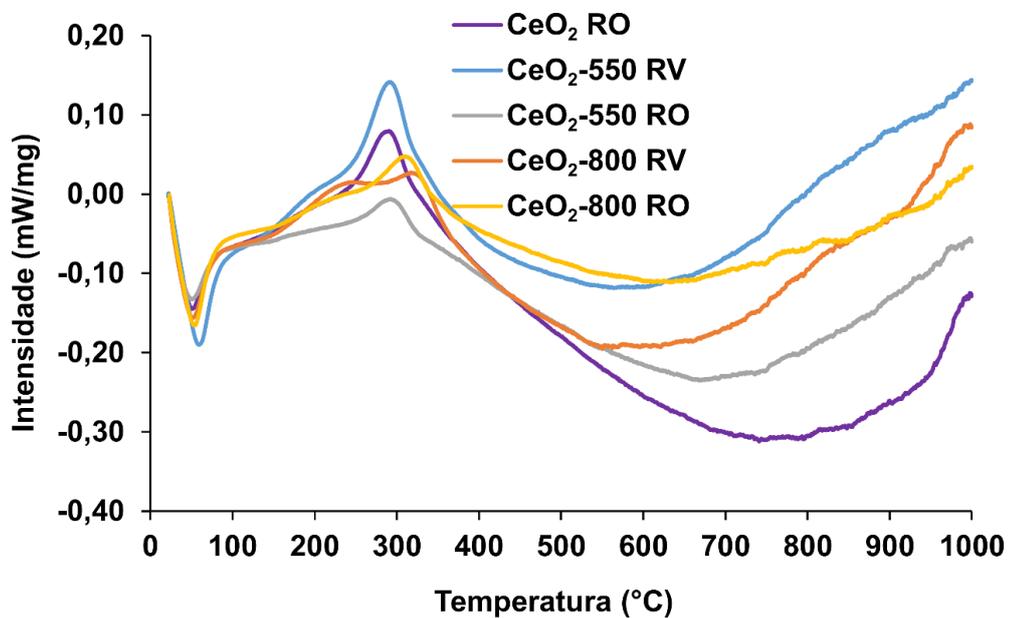


Figura 4-48. Análise de calorimetria de varredura diferencial de amostras dos suportes de CeO_2 testadas por reforma com vapor d'água e oxidativa.

As Figuras 4-49 e 4-50 apresentam a análise termogravimétrica e a calorimetria de varredura diferencial, respectivamente, para os suportes de Nb_2O_5 após os testes de reforma com vapor d'água e oxidativa.

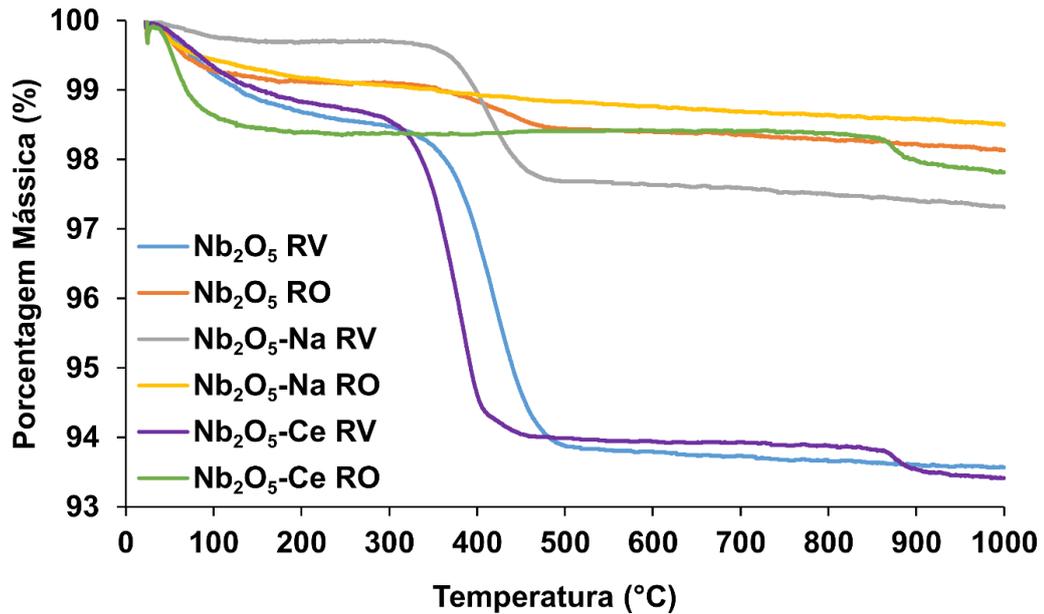


Figura 4-49. Análise termogravimétrica de amostras dos suportes de Nb_2O_5 testadas por reforma com vapor d'água e oxidativa.

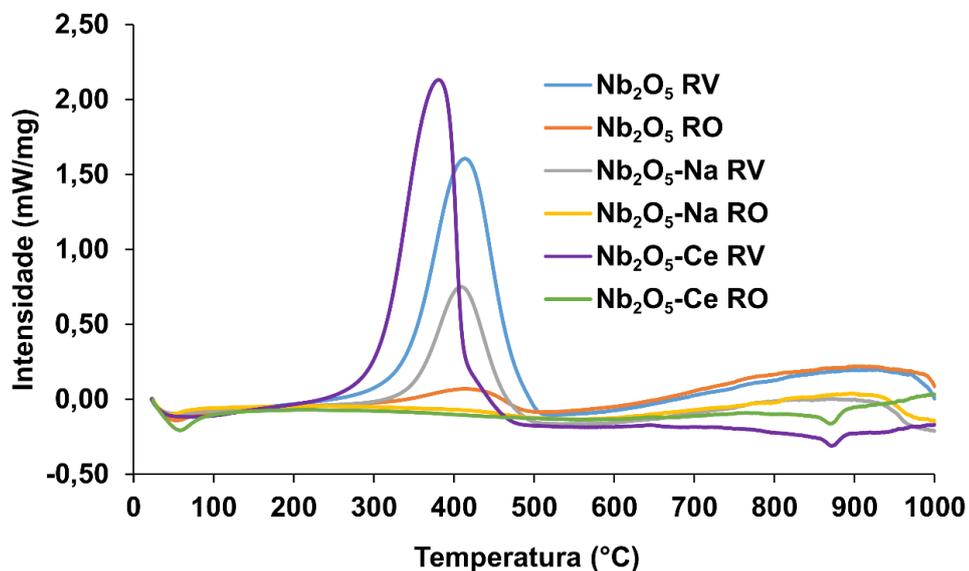


Figura 4 - 50. Análise de calorimetria de varredura diferencial de amostras dos suportes de Nb_2O_5 testadas por reforma com vapor d'água e oxidativa.

Pela análise termogravimétrica as amostras que apresentaram maior perda de massa foram as oriundas de testes de reforma com vapor d'água, sendo que o suporte que apresentou menor perda de massa foi o $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$. Isso demonstra que a impregnação com Na_2O dificulta a formação de coque e conseqüentemente a desativação.

Com relação à análise de DSC, o suporte Nb₂O₅-Ce foi o que apresentou perda de massa em temperatura diferente, a uma temperatura menor. Dancini-Pontes *et al.* (2015a) observaram, por microscopia eletrônica de transmissão, que em condições semelhantes, um catalisador suportado em CeO₂ produziu coque amorfo, enquanto o mesmo catalisador suportado em Nb₂O₅ produziu coque filamentosos. Provavelmente a impregnação com CeO₂ pode ter favorecido uma estrutura de coque diferente das demais. Além disso, na análise termogravimétrica, o suporte Nb₂O₅-Ce testado por reforma com vapor d'água apresentou toda a sua perda de massa em temperatura inferior à dos demais suportes. Isso indica fácil decomposição do material e corrobora a proposta feita para os outros dois suportes de desativação por gaseificação reversa (Equação 2.3).

Para os três suportes, a presença de oxigênio no meio favoreceu a diminuição da perda de massa. Mais uma vez, nota-se a observação de Greluk *et al.* (2015), que o oxigênio realiza a reativação dos sítios durante o teste.

Apesar da diminuição na perda de massa, o suporte Nb₂O₅ testado por reforma oxidativa ainda produziu coque, caracterizado pela perda de massa observada na análise termogravimétrica e de DSC. Essa perda de massa pode estar relacionada à alta produção de eteno nas primeiras três horas de teste, seguida por uma queda na vazão, provavelmente explicada pela formação de coque por polimerização do eteno.

Comparação entre os suportes e o Vidro

A Tabela 4-7 apresenta um resumo das informações adquiridas pelos testes catalíticos de reforma com vapor d'água para todos os suportes e para o vidro. A Tabela 4-8 apresenta as mesmas informações, porém são referentes aos testes realizados por reforma oxidativa.

Como demonstrado pelos testes com vidro, na ausência de catalisador, houve consumo de etanol e formação de alguns produtos. Porém, não houve a formação de alguns produtos de reações paralelas à de reforma do etanol, como a acetona e o etano. O único produto oriundo de reações paralelas foi o eteno, que apresentou vazão extremamente baixa, na faixa de 6×10^{-6} mol/min, valor seis vezes menor que o apresentado pelo suporte que produziu menos eteno, CeO₂-800.

Assim, os produtos encontrados nos testes com vidro, desprezando a vazão de eteno, são produtos intermediários da rota de reforma do etanol, tanto com vapor d'água como oxidativa.

Portanto, a vazão de produtos que não participam da reação de reforma é praticamente devida à seletividade catalítica dos suportes testados.

Os produtos eteno, etano e acetona, como não foram reformados pelo suporte, competiram com a rota de reforma, tanto oxidativa como com vapor d'água. De forma que houve competição por etanol para rotas diferentes da desejada.

Como a próxima etapa será de impregnação da fase ativa, a seleção de um suporte, dos seis testados, não exige ausência de produtos intermediários da rota de reforma do etanol. Porque não se espera alta atividade dos suportes e sim da fase ativa. Mas se espera um suporte que seja mais seletivo à rota de reforma que de produtos de rotas paralelas, que produzam intermediários que interfiram menos na atividade do suporte e que sejam de fácil separação.

A acetona foi produzida pelos suportes CeO_2 , CeO_2 -550, CeO_2 -800 e pelo Nb_2O_5 -Ce. O suporte Nb_2O_5 -Ce foi seletivo à formação de acetona apenas nas primeiras horas de reação, enquanto os outros produziram acetona durante todo o teste. Sendo que, dos que produziram por todo o teste, o suporte CeO_2 -800 foi o que menos produziu acetona.

Apesar dos suportes de CeO_2 serem seletivos à acetona e eteno, a soma das vazões desses produtos nos testes com suportes de CeO_2 é inferior a apenas a vazão de eteno dos suportes Nb_2O_5 . Isso indica que os suportes de CeO_2 são os suportes que menos fogem à rota desejada de reforma do etanol. Sendo o suporte CeO_2 -800 o que produz menos eteno comparado com os seis suportes, e o que produz menos acetona entre os suportes de CeO_2 .

De certa forma, a produção de acetona contribui para a formação de H_2 e CO_2 sem deixar intermediários, além de ser facilmente separado por estar em fase líquida em temperatura ambiente. Em contrapartida, a produção de eteno não contribui para a formação de H_2 e ainda favorece à desativação por coque.

Outras reações que também sofrem influência do suporte são as de oxidação. O teste oxidativo com vidro apresentou menor formação de CO e CO_2 que os testes com suportes.

A reação de oxidação incompleta, apesar de produzir H_2 , também produz CO que não é oxidado a CO_2 , de acordo com os testes. Mas o suporte CeO_2 -800,

que não apresentou formação de CO no teste de reforma com vapor d'água, foi, aparentemente, o menos seletivo à oxidação parcial do etanol.

Os suportes de CeO_2 também podem ser mais interessantes que os suportes de Nb_2O_5 pela sua mobilidade de oxigênio. Assim, a formação de acetato a partir do acetaldeído favorece maior formação de CO_2 no lugar de CO.

Portanto, de acordo com todas as informações extraídas dos testes catalíticos, o suporte escolhido foi o CeO_2 -800. Esse foi o suporte que apresentou menor vazão de produtos de reações paralelas, menor oxidação parcial, baixa desativação por coque e fácil mobilidade de oxigênio.

Tabela 4-7. Dados dos testes catalíticos realizados com os seis suportes e o vidro por reforma com vapor d'água.

Característica	CeO_2	CeO_2 -550	CeO_2 -800	Nb_2O_5	Nb_2O_5 -Na	Nb_2O_5 -Ce	Vidro
Vazão de H_2	1 ^a	1	1	4	5	3	2
Vazão de CO_2	1	1	1	ausente	ausente	2	ausente
Vazão de eteno	4	5	6	2	3	1	7
Vazão de etano	4	5	5	2	3	1	ausente
Vazão de CH_4	1	2	3	3	3	3	4
Vazão de CO	1	2	ausente	ausente	ausente	ausente	1
Vazão de acetaldeído	1	1	2	4	5	6	3
Vazão de acetona	1	2	3	ausente	ausente	4	ausente
Conversão etanol parte estável	3	1	2	2	5	5	4
Conversão água	6	4	5	1	2	2	3
Desativação por coque	-	3	4	1	4	2	-
Mecanismo de consumo de acetaldeído	Por formação de acetato	Por formação de acetato	Por formação de acetato	Decomposição	Decomposição	Por formação de acetato	Decomposição

^a os números representam o grau de intensidade de cada característica em ordem crescente.

Tabela 4-8. Dados dos testes catalíticos realizados com os seis suportes e o vidro por reforma oxidativa.

Característica	CeO ₂	CeO ₂ -550	CeO ₂ -800	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ -Na	Nb ₂ O ₅ -Ce	Vidro
Vazão de H ₂	1 ^a	2	3	5	5	4	5
Vazão de CO ₂	1	2	3	5	6	4	7
Vazão de eteno	5	4	6	1	2	3	7
Vazão de etano	1	1	1	ausente	ausente	ausente	ausente
Vazão de CH ₄	1	2	3	ausente	4	ausente	5
Vazão de CO	4	3	6	2	5	1	7
Vazão de acetaldeído	3	3	3	3	2	3	1
Vazão de acetona	1	2	2	ausente	ausente	3	ausente
Conversão etanol parte estável	3	3	3	1	2	1	5
Conversão água	2	2	2	6	4	5	1
Desativação por coque	3	3	3	1	3	3	
Mecanismo de consumo de acetaldeído	Por formação de acetato	Por formação de acetato	Por formação de acetato	Decomposição	Decomposição	Por formação de acetato	Decomposição

^a os números representam o grau de intensidade de cada característica em ordem crescente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO- ESTUDO ESTATÍSTICO DOS FATORES

Estudo estatístico com impregnação de Cu e Ni em CeO₂

Antes do estudo estatístico de fato, serão analisadas as características dos catalisadores envolvidos, visando entender os testes catalíticos com maiores detalhes.

5.1. Caracterização

5.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5-1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras CeO₂-800, Cu-CeO₂, Ni-CeO₂ e CuNi-CeO₂ e a Tabela 5-1 apresenta o tamanho de cristalito para as mesmas amostras e diferentes componentes.

Os picos característicos de CeO₂ são os mesmos encontrados na Figura 4-1. Os picos de CuO foram encontrados nas mesmas posições tanto para a amostra Cu-CeO₂ como para a amostra CuNi-CeO₂ na posição próxima de 39°. A posição desses picos é confirmada por alguns trabalhos (ALVES DA SILVA *et al.*, 2016; CANGIANO *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2010; UNGUREANU *et al.*, 2013). O mesmo ocorre com o NiO que aparece nas mesmas posições para as amostras Ni-CeO₂ e CuNi-CeO₂ (37°, 43,5° e 63°), corroborando outros resultados (CALLES *et al.*, 2015; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a; HU *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2010; UNGUREANU *et al.*, 2013).

O tamanho dos cristais, apresentado na Tabela 5-1, demonstra que todas as impregnações provocam o aumento dos cristais, resultante da coalescência das partículas. Como o tamanho de partícula do CeO₂ calcinado a 800 °C é de 10 nm, houve aumentos no tamanho de cristalito de CeO₂ em todas as amostras impregnadas. O aumento de cristalito de CeO₂ foi acentuadamente maior para o catalisador Ni-CeO₂. Quando CuO esteve presente, o tamanho dos cristais do

suporte foi menor. Isso indica que, provavelmente, na síntese do catalisador, a presença do nitrato de Cu favorece maior dispersão das partículas.

Além disso, o catalisador bimetálico apresentou partículas de CuO menores que o catalisador Cu-CeO₂. Provavelmente, a interação entre os nitratos possibilitou uma maior dispersão das partículas de CuO.

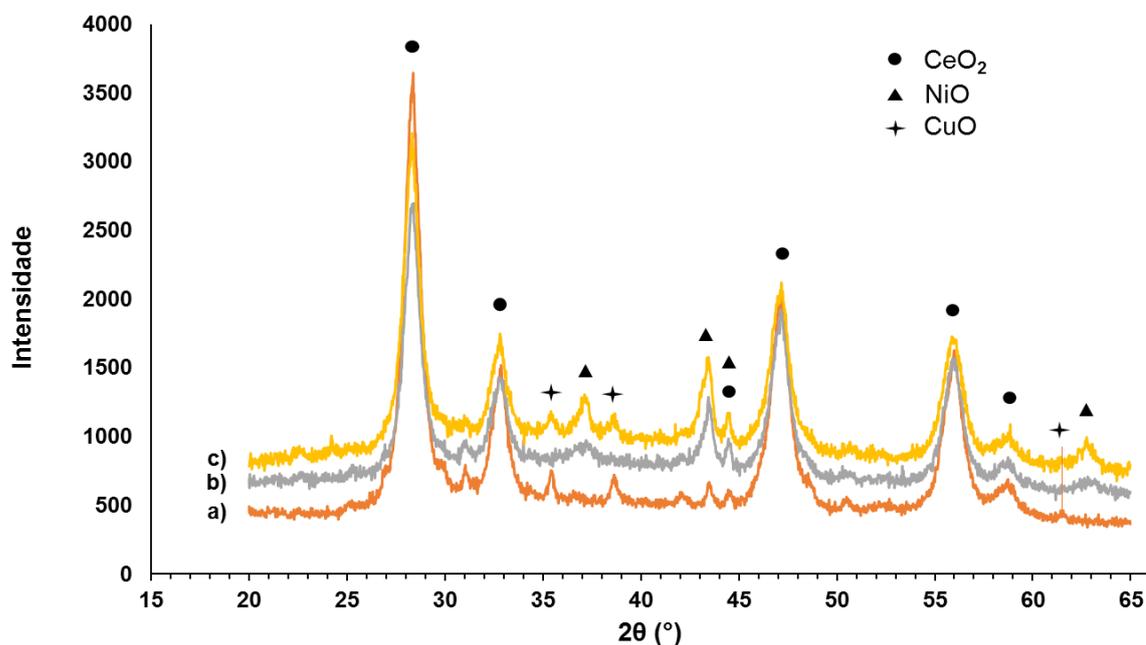


Figura 5-1. Difratograma de raios X para catalisadores a) Cu-CeO₂; b) Ni-CeO₂ e c) CuNi-CeO₂.

Tabela 5-1. Tamanho dos cristais contidos nas amostras Cu-CeO₂, Ni-CeO₂ e CuNi-CeO₂ obtido por DRX.

Amostra	Componente	FWHM (°)	Posição 2θ (°)	Tamanho do Cristal (nm)
Cu-CeO ₂	CeO ₂	0,486	28,4	16,9
	CuO	0,262	38,6	32,1
Ni-CeO ₂	CeO ₂	0,299	28,3	27,4
	NiO	0,299	43,5	28,6
CuNi-CeO ₂	CeO ₂	0,486	28,3	16,9
	CuO	0,449	38,6	18,7
	NiO	0,299	43,5	28,6

Os catalisadores impregnados com Cu e/ou Ni foram submetidos ao DRX com a amostra reduzida *in situ*. A Figura 5-2 apresenta o difratograma desses catalisadores reduzidos e a Tabela 5-2 os tamanhos de partícula após a redução.

Observa-se que os picos referentes ao CuO não aparecem mais após a redução; e em relação ao NiO, apenas um pico (43,6°) ainda aparece após a

redução. Porém, novos picos referentes a Cu e Ni metálicos aparecem no difratograma. Isso indica que houve a redução completa do óxido de cobre e parcial do óxido de níquel.

Nota-se que os picos referentes ao CeO_2 não mudaram após a redução, provavelmente a sua estrutura não é modificada, apesar do material ser redutível (RAO et al., 2012).

O catalisador CuNi-CeO_2 apresentou todas as características citadas anteriormente, porém observa-se que a posição dos picos dos componente Cu, Ni e NiO não são as mesmas encontradas nas amostras dos catalisadores monometálicos. Mas isso pode ser explicado pela sobreposição dos picos de Cu e NiO na região de 2θ igual a 44° . De acordo com a Tabela 5-2, o pico de Cu no catalisador Cu-CeO_2 é maior que no catalisador CuNi-CeO_2 e o tamanho de partícula segue a mesma tendência.

Na Tabela 5-2, observa-se que a redução propiciou a diminuição das partículas de CeO_2 . Isso pode ser explicado pela provável formação de vacâncias devido à redução do óxido. Essa diminuição da partícula, apesar do tratamento térmico da redução, consiste em uma característica interessante do suporte, pois evita a sinterização do mesmo.

Ao contrário do suporte, os metais Cu e Ni apresentaram maior tamanho de cristalito que quando oxidados (CuO e NiO). Até mesmo o NiO remanescente apresentou maior tamanho de partícula. Provavelmente, as partículas menores de NiO foram reduzidas primeiramente, restando as maiores. Além da possibilidade de a redução ter favorecido a aglomeração dos cristais.

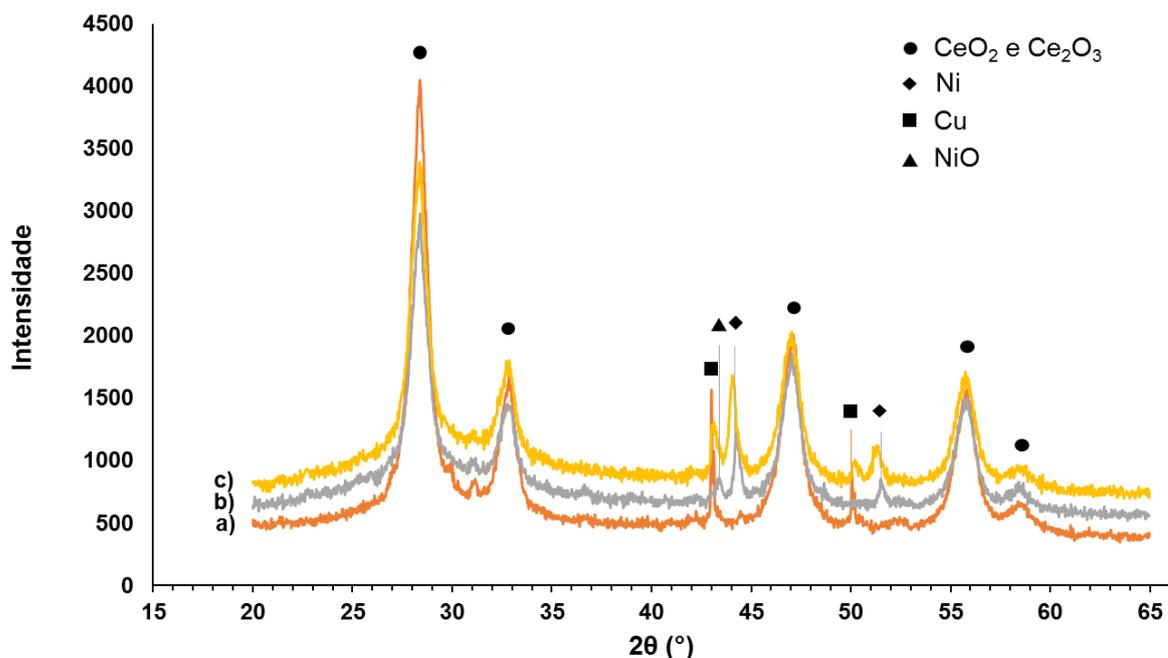


Figura 5-2. Difratoograma de raios X para catalisadores reduzidos: a) Cu-CeO₂; b) Ni-CeO₂ e c) CuNi-CeO₂.

Tabela 5-2. Tamanho dos cristais contidos nas amostras reduzidas de Cu-CeO₂, Ni-CeO₂ e CuNi-CeO₂ obtido por DRX.

Amostra	Componente	FWHM (°)	Posição 2θ (°)	Tamanho do Cristal (nm)
Cu-CeO ₂	CeO ₂	0,561	28,4	14,6
	CuO	0,224	43,0	38,1
Ni-CeO ₂	CeO ₂	0,336	28,4	24,4
	NiO	0,224	43,4	38,2
	Ni	0,262	44,2	32,7
CuNi-CeO ₂	CeO ₂	0,598	28,4	13,7
	Cu	0,299	50,2	29,3
	NiO	-	-	-
	Ni	0,224	44,1	38,2

5.1.2. Dessorção de NH₃ à Temperatura Programada (DTP-NH₃)

A Tabela 5-3 apresenta a quantidade de NH₃ desorvida de todos os catalisadores impregnados e do suporte CeO₂-800 e o perfil de desorção de NH₃ dessas mesmas amostras é apresentado na Figura 5-3.

Observa-se que a impregnação da fase ativa favoreceu o aumento da acidez, principalmente, a impregnação de Ni que promoveu a duplicação de NH₃ desorvida em relação à impregnação de Cu. Ou seja, os catalisadores com Ni são

mais ácidos. Porém, a temperatura máxima de dessorção indica que o Ni promove sítios ácidos fracos, enquanto o Cu promove sítios ácidos moderados.

O catalisador com CuNi-CeO₂ praticamente não apresentou variação na quantidade dessorvida em relação ao catalisador Ni-CeO₂. Porém, o perfil de dessorção apresentou dois picos, enquanto os outros catalisadores impregnados apresentaram apenas um pico cada.

Provavelmente, o pico na faixa de temperatura mais baixa corresponde à contribuição do Ni e o segundo pico corresponde à contribuição do Cu. Porém, ao comparar o segundo pico do catalisador CuNi-CeO₂ com o único pico do catalisador Cu-CeO₂, observa-se que aquele apresenta pico em uma faixa de temperatura maior que esse. Isso indica uma possível sinergia entre a fase ativa de Cu e Ni e até mesmo com o suporte, como sugerido anteriormente na análise de DRX. Esse aumento na faixa de temperatura do segundo pico indica que alguns sítios passaram de moderadamente ácidos para fortemente ácidos.

Tabela 5-3. Dados de NH₃ dessorvida de cada um dos catalisadores impregnados e do suporte.

Catalisador	NH ₃ dessorvida (mmol/g _{cat})
CeO ₂	0,078
Cu-CeO ₂	0,130
Ni-CeO ₂	0,260
CuNi-CeO ₂	0,250

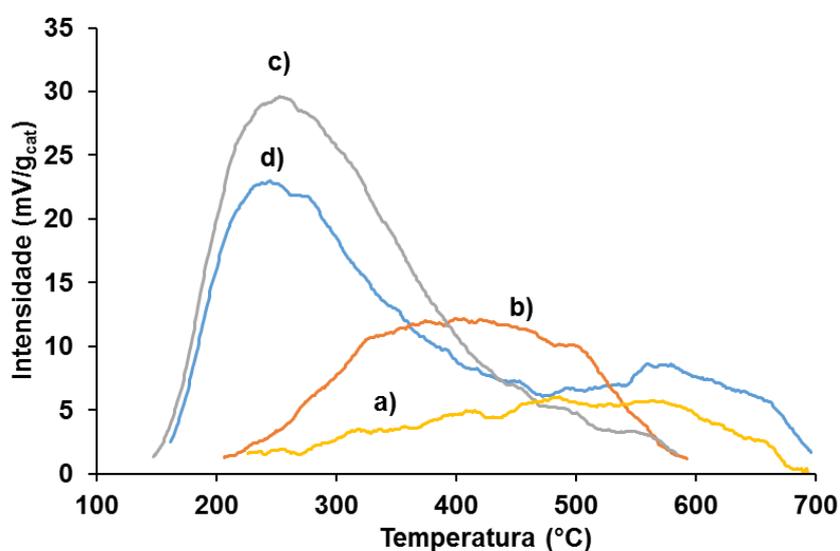


Figura 5-3. Perfil de dessorção de NH₃ à temperatura programada para os catalisadores: a) CeO₂; b) Cu-CeO₂; c) Ni-CeO₂ e d) CuNi-CeO₂.

5.1.3. Dessorção de CO₂ à Temperatura Programada (DTP-CO₂)

A Tabela 5-4 apresenta os valores de dessorção de CO₂ do suporte e dos catalisadores, enquanto a Figura 5-4 apresenta os perfis de temperatura para cada um dos catalisadores.

Observa-se que a impregnação individual de Cu e Ni favoreceu a diminuição de CO₂ dessorvido, ou seja, diminuiu a quantidade de sítios com grupos hidroxilas. O pico de dessorção do suporte foi mantido em todos os catalisadores, porém diminuiu com as impregnações, principalmente com a impregnação individual de Ni, que além de diminuir esse pico apresentou outro pico a uma temperatura maior, o que caracteriza sítios mais fortes.

O catalisador com impregnação simultânea de Ni e Cu, mais uma vez, apresentou propriedades que caracterizam uma sinergia. Porque foi o catalisador que apresentou maior quantidade de sítios com grupos hidroxilas e porque o pico que corresponde à influência do Ni apresentou temperatura máxima, aproximadamente 70°C, maior que o pico do catalisador impregnado apenas com Ni.

Tabela 5-4. Dados de NH₃ dessorvida de cada um dos catalisadores impregnados e do suporte.

Catalisador	CO ₂ dessorvido (mmol/gcat)
CeO ₂	1,960
Cu-CeO ₂	1,570
Ni-CeO ₂	0,720
CuNi-CeO ₂	2,410

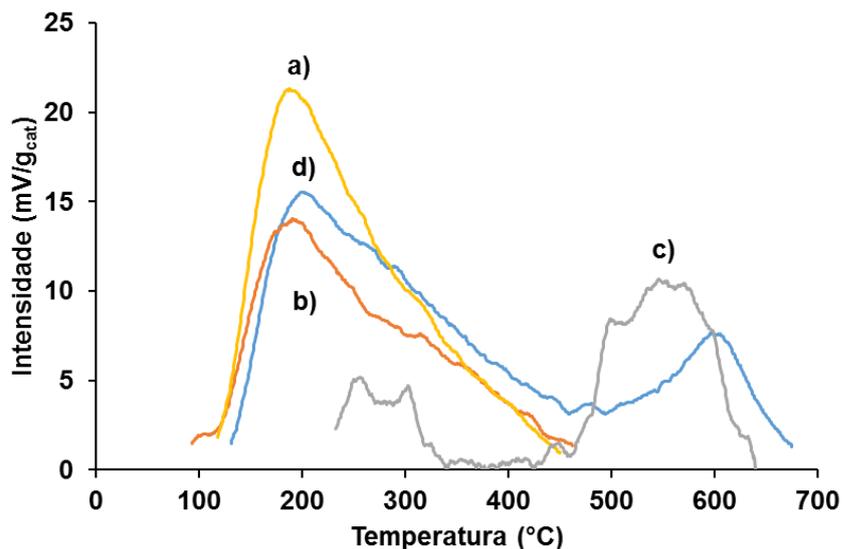


Figura 5-4. Perfil de dessorção de CO₂ à temperatura programada para os catalisadores: a) CeO₂; b) Cu-CeO₂; c) Ni-CeO₂ e d) CuNi-CeO₂.

5.1.4. Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria de Varredura diferencial (DSC)

As Figuras 5-5, 5-6 e 5-7 apresentam tanto a análise termogravimétrica como a calorimetria de varredura para cada um dos catalisadores impregnados, antes e depois da calcinação.

Observa-se que para as amostras precursoras a perda de massa foi correspondente à quantidade de nitrato impregnado, quanto maior a quantidade de nitrato, maior a perda. Além disso, a soma das perdas dos precursores impregnados individualmente com nitrato de cobre e níquel resulta na perda do precursor impregnado com os dois nitratos.

Com relação às amostras calcinadas, a perda de massa foi insignificante, apenas alguma perda de umidade a temperaturas baixas.

Na Figura 5-7 a 350 °C, pode-se perceber um pico na curva de calorimetria do catalisador calcinado. Esse pico aparece apenas para esse catalisador. Sabe-se que um pico na análise de calorimetria caracteriza mudança de fase, desde que não haja perda de massa na mesma região. Portanto, de acordo com a Figura 5-7, há uma mudança de fase nesse catalisador, quando aquecido a essa temperatura. Isso pode indicar uma interação entre os óxidos impregnados ou

entre eles e o suporte, podendo até explicar a sinergia sugerida nas caracterizações apresentadas até o momento.

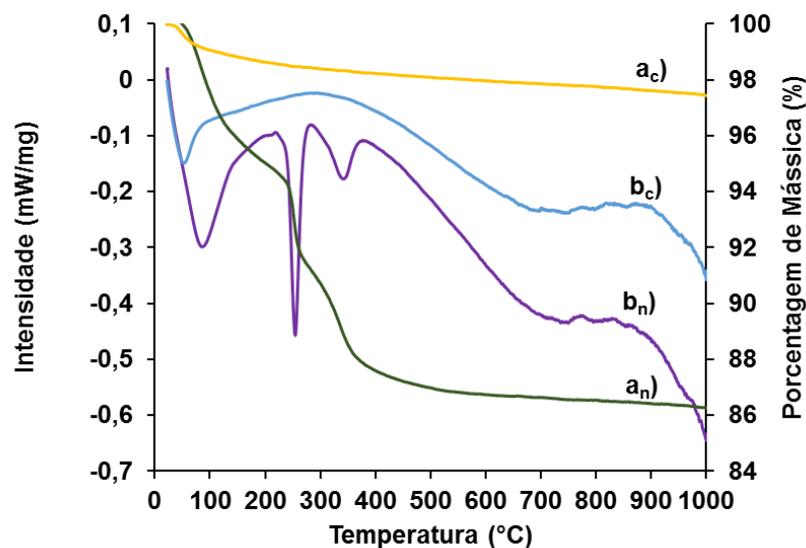


Figura 5-5. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de Cu-CeO₂ (n) e do catalisador Cu-CeO₂ (c).

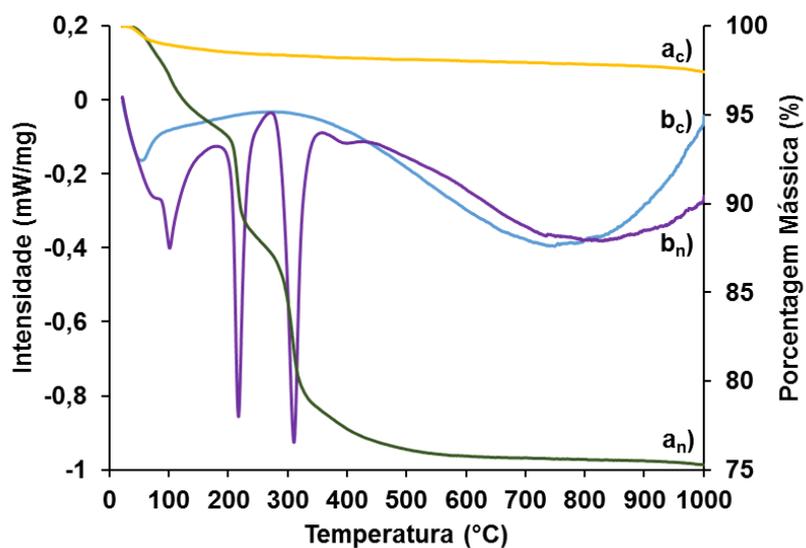


Figura 5-6. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de Ni-CeO₂ (n) e do catalisador Ni-CeO₂ (c).

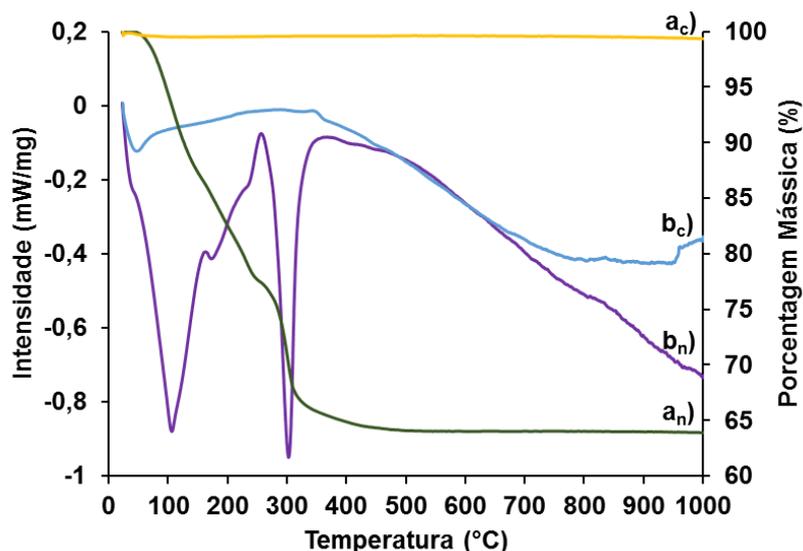


Figura 5-7. Análise termogravimétrica (a) e calorimetria de varredura diferencial (b) do precursor de CuNi-CeO₂ (n) e do catalisador CuNi-CeO₂ (c).

5.1.5. Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Tabela 5-5 apresenta os dados da análise de redução à temperatura programada dos catalisadores impregnados e do suporte utilizado, esses dados são temperatura máxima dos picos de redução, quantidade de mols de H₂ consumida e porcentagem de redução.

A Figura 5-8 apresenta os perfis de redução dos catalisadores impregnados e do suporte CeO₂-800.

Todas as espécies presentes nos catalisadores apresentaram redução. Observa-se que os catalisadores Cu-CeO₂ e Ni-CeO₂ apresentaram porcentagem de redução semelhante para o suporte, sendo ainda essa porcentagem semelhante à do suporte puro. Porém, a impregnação simultânea de CuO e NiO desfavoreceu a redução do suporte. Provavelmente, uma forte interação entre impregnado e suporte pode ter dificultado a redução do suporte.

NiO, nos dois catalisadores, apresentou porcentagem de redução muito parecida e praticamente completa. Mas CuO teve sua porcentagem de redução atenuada no catalisador bimetálico. Possivelmente, a interação do suporte com CuO impossibilitou parte da redução de ambos.

Apesar da interação do suporte com o material impregnado tornar a porcentagem de redução menor para CuO e para o suporte, ela apresentou uma diminuição na faixa de temperatura de redução dos óxidos impregnados.

Tabela 5-5. Dados da análise de RTP dos catalisadores e do suporte.

Suporte	Espécie	Temperatura (°C)	Quantidade de H ₂ consumido (mol)	Porcentagem reduzida (%)	
CeO₂-800	CeO ₂ (I)	385	8,63x10 ⁻⁶	1,4	47,3
	CeO ₂ (II)	696	1,98x10 ⁻⁴	31,1	
	CeO ₂ (III)	773	9,51x10 ⁻⁵	14,9	
Cu-CeO₂	CuO	310	6,70x10 ⁻⁵	79,81	79,8
	CeO ₂ (I)	375	9,80x10 ⁻⁶	3,35	50,4
	CeO ₂ (II)	600	1,00x10 ⁻⁴	35,43	
	CeO ₂ (III)	685	3,40x10 ⁻⁵	11,61	
Ni-CeO₂	NiO	410	9,55x10 ⁻⁵	97,4	97,4
	CeO ₂ (I)	385	4,98x10 ⁻⁶	3,7	49,9
	CeO ₂ (II)	560	4,67x10 ⁻⁵	34,5	
	CeO ₂ (III)	655	1,58x10 ⁻⁵	11,7	
CuNi-CeO₂	CuO	270	1,42x10 ⁻⁵	46,6	46,6
	NiO	345	7,13x10 ⁻⁵	98,1	98,1
	CeO ₂ (I)	380	6,21x10 ⁻⁶	6,6	39,4
	CeO ₂ (II)	545	2,53x10 ⁻⁵	26,7	
	CeO ₂ (III)	650	5,79x10 ⁻⁶	6,1	

Porém, quando se compara o perfil de redução do catalisador CuNi-CeO₂ com o dos outros catalisadores, Cu-CeO₂ e Ni-CeO₂, a faixa de temperatura de redução do suporte não sofreu a mesma alteração que os óxidos impregnados.

A diminuição de faixa de temperatura para os óxidos impregnados indica que pode haver uma sinergia entre os materiais impregnados e o suporte. Pérez-Hernández *et al.* (2008), por exemplo, afirmam que o cobre pode facilitar a redução de NiO devido a uma possível interação entre eles.

Há trabalhos que ainda indicam que materiais suportados podem apresentar temperaturas de redução menores que materiais mássicos. No caso de NiO a temperatura máxima de redução de um material mássico pode passar de 500 °C (SCHMAL, 2011) para 400 °C, quando impregnado (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a; HU *et al.*, 2012; NICHELE *et al.*, 2015). Para CuO a temperatura máxima

pode mudar de 435 °C para 287 °C (ALONSO *et al.*, 2009; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015a; SCHMAL, 2011).

Essas possíveis sinergias para o catalisador CuNi-CeO₂, mais uma vez aparecem em uma análise de caracterização, indicando que a diferença entre ele e os outros dois catalisadores não é apenas a composição. Porém, de acordo com todas as caracterizações, observa-se que o que o torna diferente são sinergias entre os materiais. Sem interferência de agentes externos.

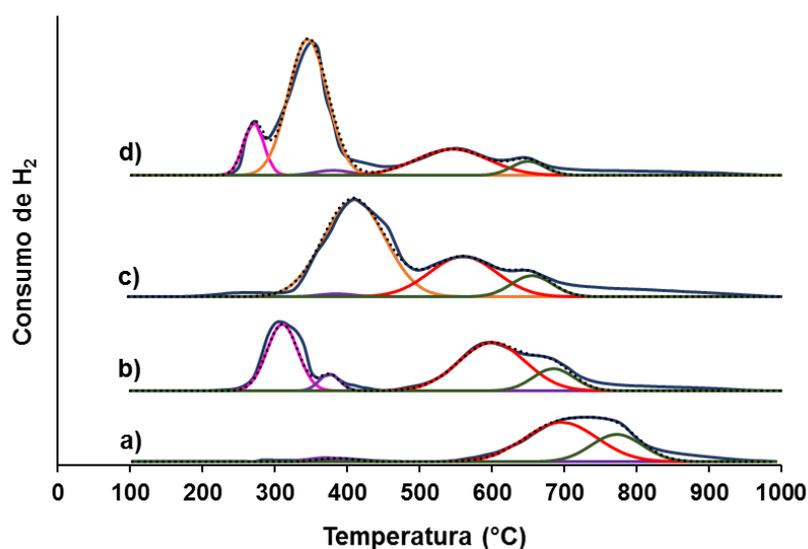


Figura 5-8. Perfil de RTP das amostras: a) CeO₂; b) Cu-CeO₂; c) Ni-CeO₂ e d) CuNi-CeO₂.

5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5-9 apresenta as micrografias dos catalisadores Cu-CeO₂, Ni-CeO₂ e CuNi-CeO₂. As imagens em a e b mostram partículas que se assemelham a um paralelepípedo, assim como o suporte. Isso mostra que uma ordenação parcial apresentada pelo suporte se manteve após a etapa de impregnação.

Os mapeamentos apresentados nas Figuras 5-10, 5-11 e 5-12 são dos catalisadores Cu-CeO₂, Ni-CeO₂ e CuNi-CeO₂. O mapeamento de Cu no catalisador Cu-CeO₂ indicou boa dispersão e homogeneidade, com apenas alguns pequenos pontos concentrados.

O mapeamento de Ni no catalisador Ni-CeO₂ não apresenta dispersão homogênea. Da mesma forma, o Ni no catalisador CuNi-CeO₂ não apresentou homogeneidade na sua dispersão.

Para o catalisador CuNi-CeO₂, a dispersão de Cu não é homogênea, porém o material está bem disperso na superfície das partículas. Provavelmente, devido à menor proporção de Cu em relação à de Ni.

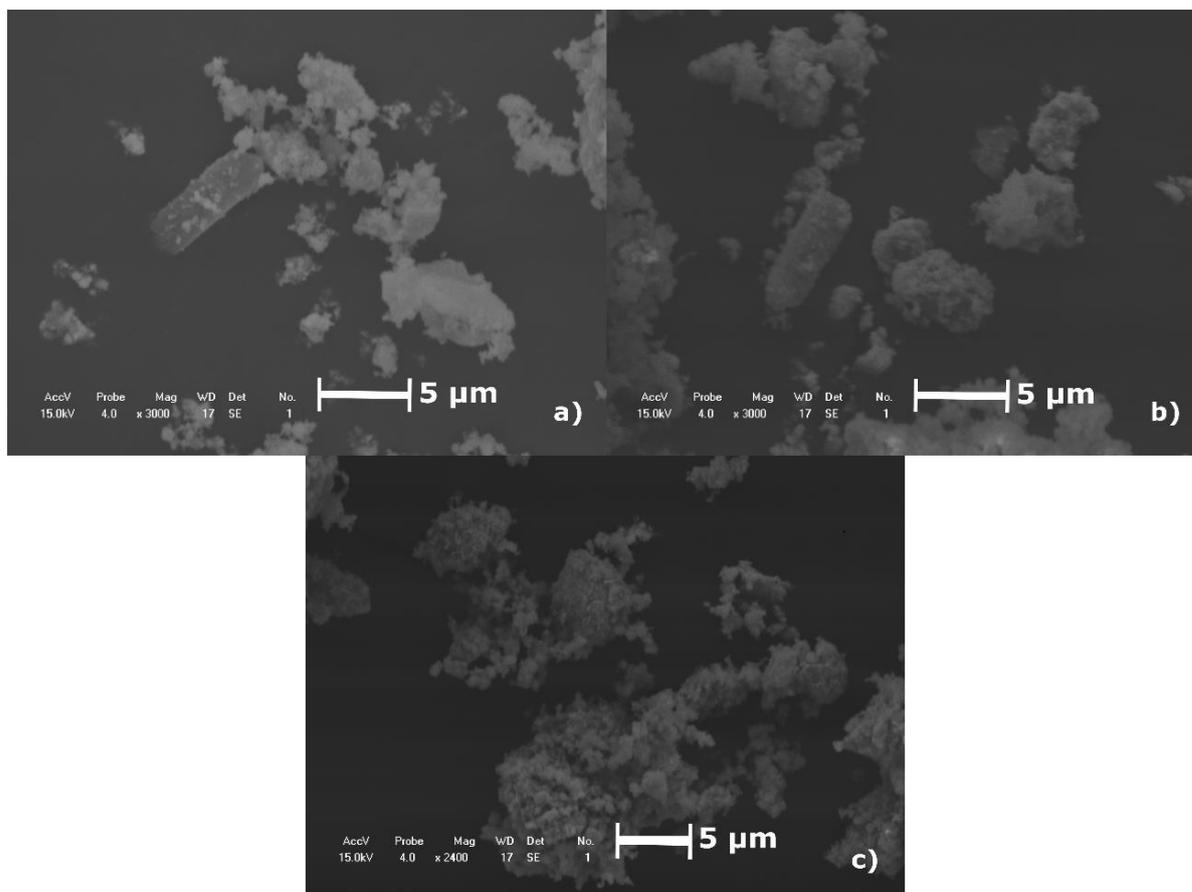


Figura 5-9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: a) Cu-CeO₂; b) Ni-CeO₂ e c) CuNi-CeO₂.

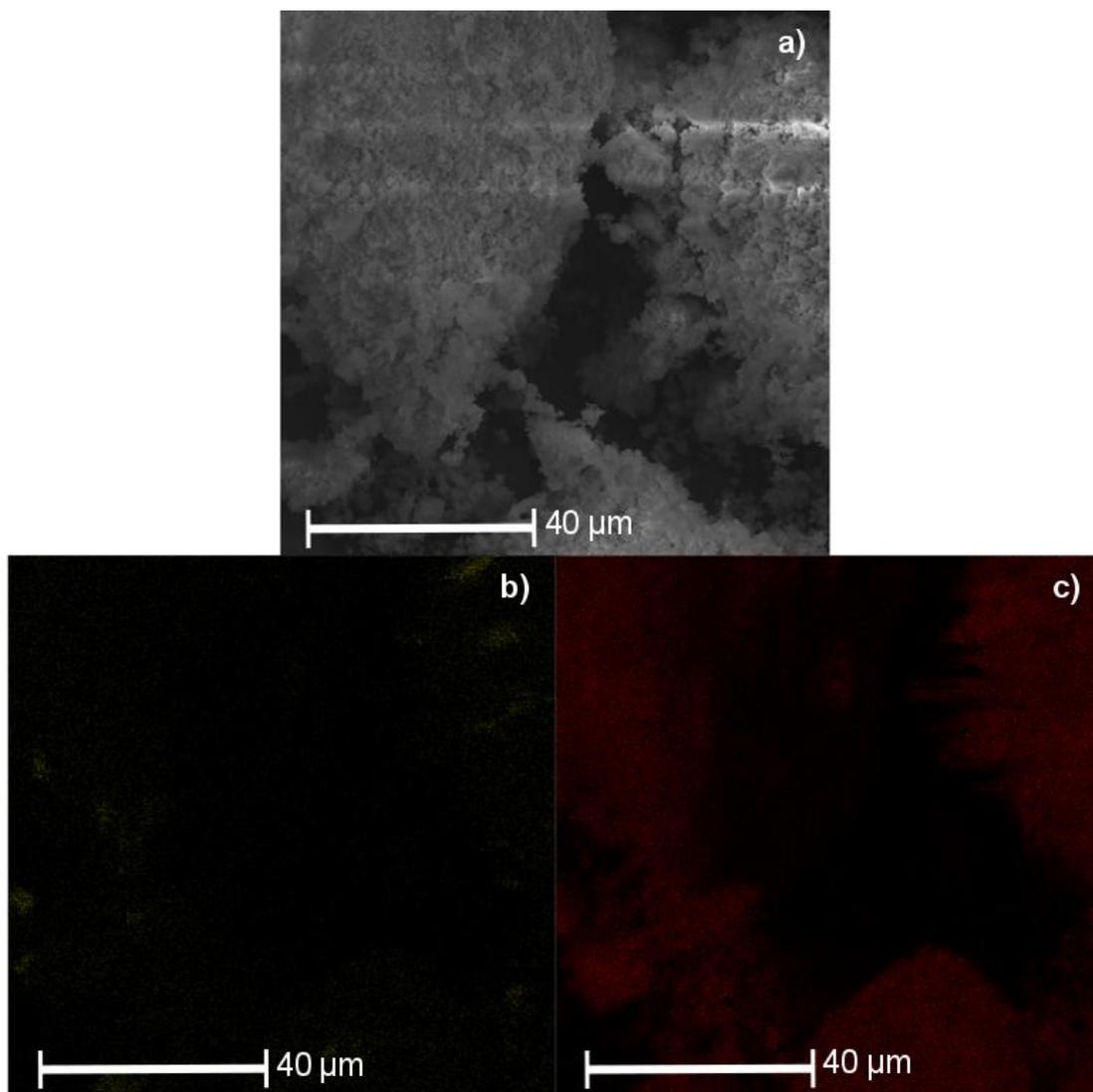


Figura 5-10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do catalisador Cu-CeO₂: a) micrografia, b) mapeamento de Cu e c) mapeamento de Ce.

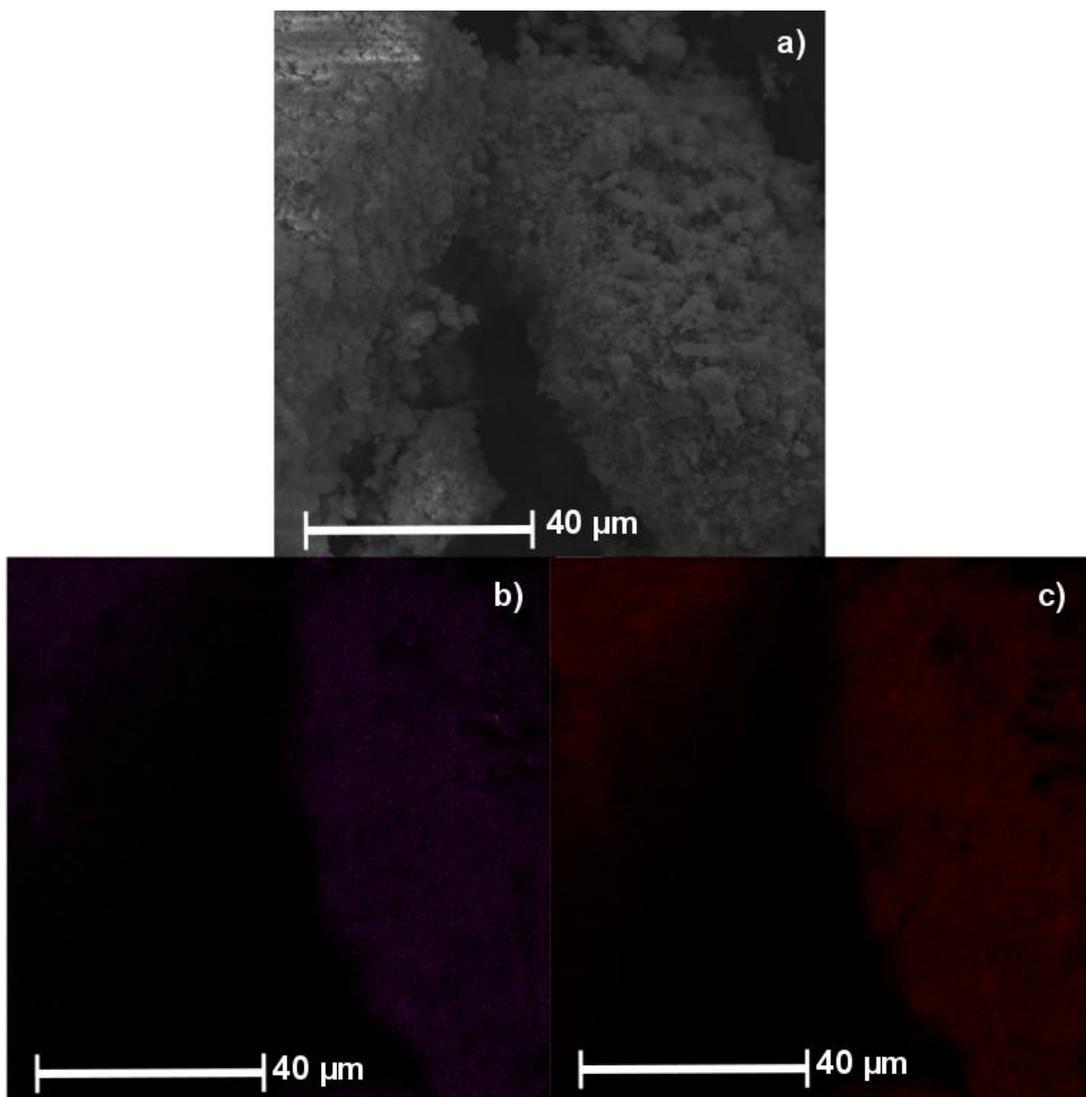


Figura 5-11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do catalisador Ni-CeO₂: a) micrografia, b) mapeamento de Ni e c) mapeamento de Ce.

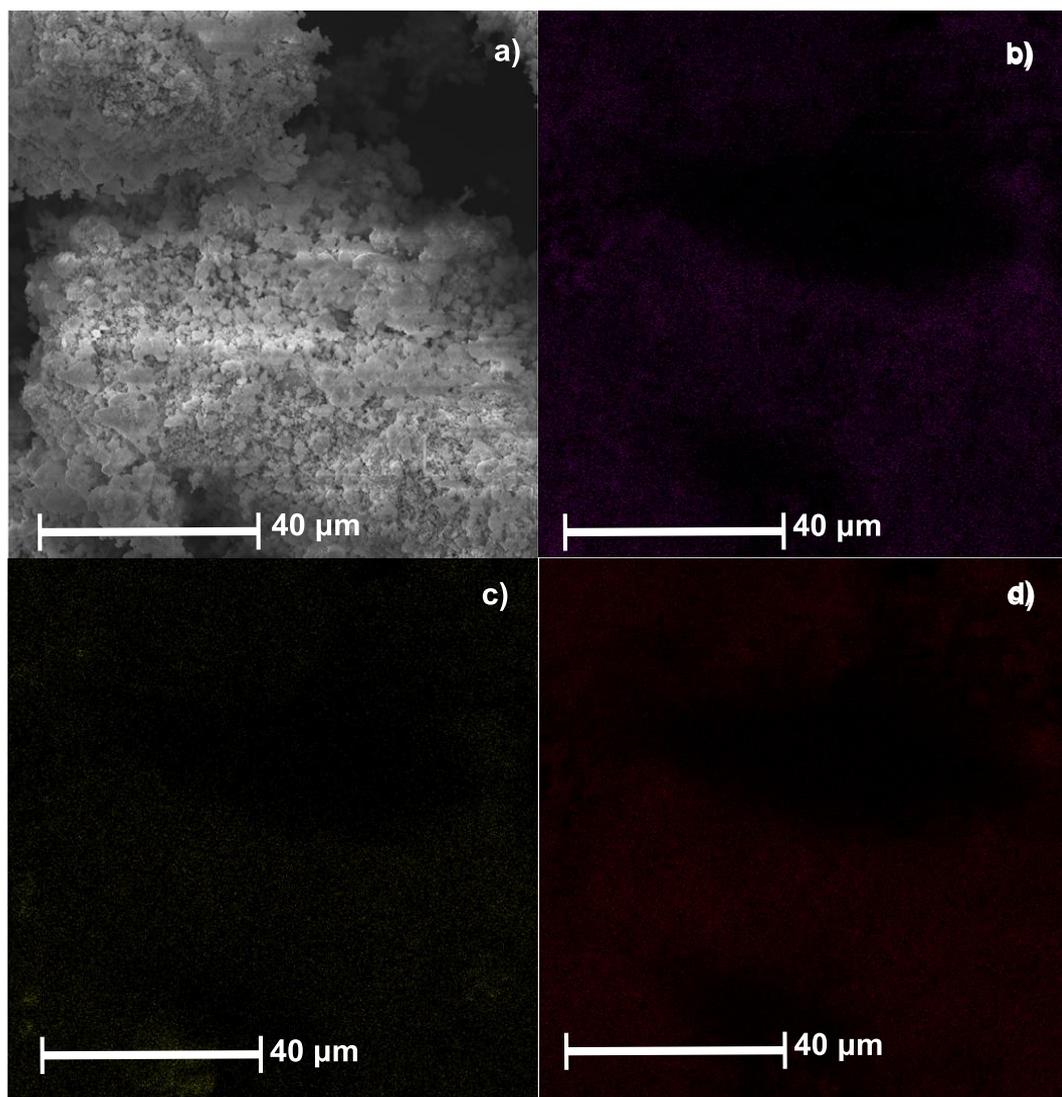


Figura 5-12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de mapeamento do catalisador CuNi-CeO₂: a) micrografia, b) mapeamento de Ni, c) mapeamento de Cu e d) mapeamento de Ce.

5.1.7. Espectroscopia de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica identificou e quantificou os metais impregnados na superfície do catalisador. Os dados fornecidos por essa análise encontram-se na Tabela 5-6.

Observa-se que houve erros na síntese dos catalisadores. Provavelmente, esses erros decorrem da composição dos nitratos, que podem ter perdido água de cristalização na etapa de secagem para retirar água de hidratação.

Tabela 5-6. Dados da espectroscopia de absorção atômica.

Catalisador	Teor (%)		Erro (%)	
	Cu	Ni	Cu	Ni
Cu-CeO ₂	5,4	-	8,0	-
Ni-CeO ₂	-	11,4	-	14,0
CuNi-CeO ₂	5,3	12,4	6,0	24,0

5.1.8. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos catalisadores estão na Figura 5 – 13. Observa-se nesses espectros que a impregnação não alterou os grupos funcionais do suporte (Figura 5-13a) e a intensidade das bandas quase não sofreu alterações.

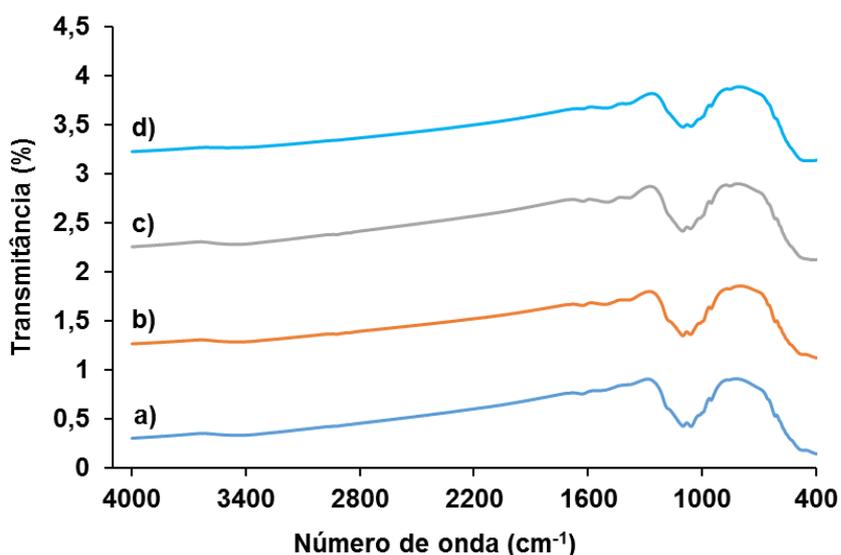


Figura 5-13. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para as amostras: a) CeO₂; b) Cu-CeO₂; c) Ni-CeO₂ e d) CuNi-CeO₂.

5.1.9. Análise Textural

A Tabela 5-7 apresenta os dados de área, volume de poros e tamanho de poros da análise textural dos catalisadores. A Figura 5-14 apresenta as isotermas

dos catalisadores analisados. Observa-se que a impregnação dos óxidos de cobre e níquel não alterou as isotermas de adsorção, com predominância de mesoporos.

Os catalisadores Cu-CeO₂ e Ni-CeO₂ apresentaram constantes C positivas, portanto podem ser analisados pelo método BET. O catalisador CuNi - CeO₂ apresentou constante C negativa e uma quantidade significativa de microporos, portanto pode ser avaliado pelo método DA, mas não pelo método BET.

Observa-se que todas as impregnações reduziram a área superficial do suporte, que foi de 28,7 m²/g. Os catalisadores monometálicos apresentaram tamanho de poros na faixa de mesoporosos, sendo que, entre eles, o catalisador Ni-CeO₂ foi o que apresentou menor volume de poros e menor poro. Provavelmente o NiO ocupou maior espaço por estar em maior quantidade, preenchendo os mesoporosos.

O catalisador bimetálico apresentou microporos com volume total de poros reduzido. Possivelmente os nitratos impregnados possuem preferência por mesoporos, restando apenas microporos.

Tabela 5-7. Dados da análise textural dos catalisadores impregnados.

Catalisador	Área (m ² /g)			Volume de Poro (cm ³ /g)		Diâmetro de poro (Å)			Constante C
	BET	BJH	t-plot (externa)	Total	BJH	Média	DR	BJH	
Cu-CeO ₂	24,7	24,5	24,7	0,05475	0,05363	88,8	50,4	37,6	30,4
Ni-CeO ₂	24,1	20,3	24,1	0,04247	0,03937	70,6	54	37,4	38,0
	BET	DR	t-plot (externa)	Total	DA	Média	DA	BJH	Constante C
CuNi-CeO ₂	10,7	17,6	7,6	0,02548	0,007	95,4	17,4	37,4	-90,1

As histereses apresentadas pelas isotermas dos catalisadores Cu-CeO₂ e Ni-CeO₂ possuem formato semelhante e são do mesmo tipo de histerese do suporte CeO₂, histerese do tipo H3 e formato de poro tipo fenda (GREGG e SING, 1982).

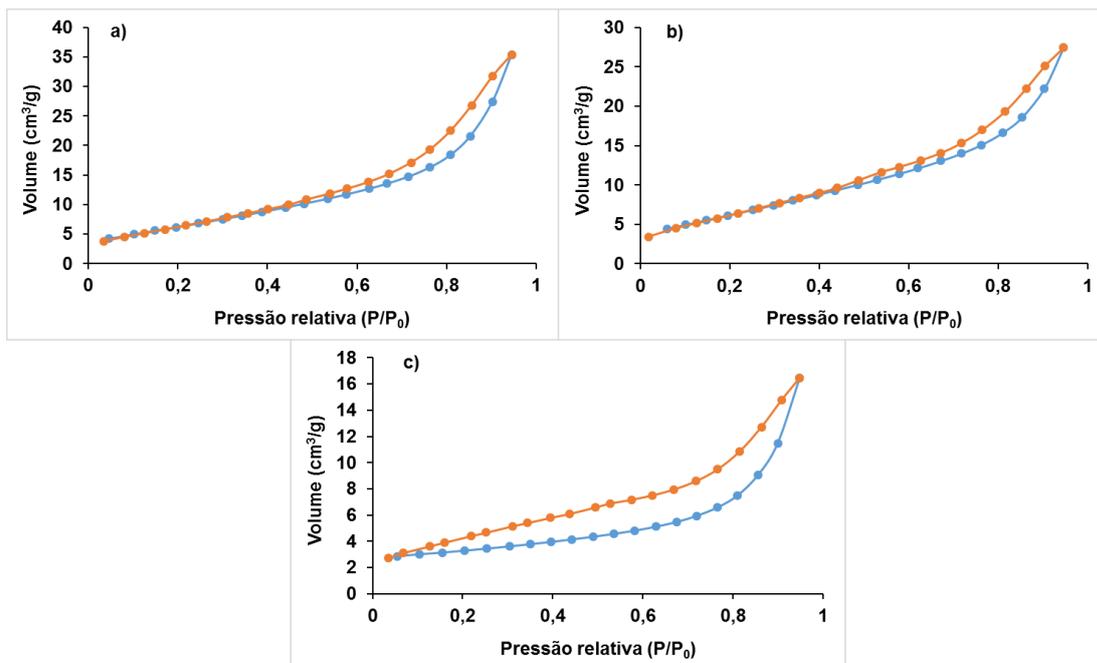


Figura 5-14. Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de N₂ dos catalisadores: a) Cu-CeO₂; b) Ni-CeO₂ e c) CuNi-CeO₂.

5.2. Testes Catalíticos do Planejamento Experimental

O estudo estatístico realizado com o planejamento experimental será apresentado para a vazão de cada produto e para a conversão a partir dos dados experimentais da Tabela 5-8. Isso será feito por meio da equação do modelo de regressão ajustado, do gráfico de envelope simulado dos resíduos do modelo, do gráfico de Pareto, e dos gráficos com as linhas de contorno. Os fatores estudados foram: percentual de Cu e Ni impregnado, temperatura (Temp) e razão O₂/C₂H₅OH.

Tabela 5 - 8. Dados experimentais utilizados para a realização do estudo estatístico dos fatores.

Fatores				Vazão (mol/min)							
Cu (%)	Ni (%)	Razão molar O ₂ /C ₂ H ₅ OH	Temperatura (°C)	Acetaldeído	CH ₄	CO	Eteno	Acetona	CO ₂	H ₂	Conversão
0	0	0	450	0,00002	0,00000	0,00000	0,00002	0,00005	0,00009	0,00048	0,13766
5	0	0	450	0,00003	0,00000	0,00000	0,00001	0,00008	0,00054	0,00058	0,22780
0	10	0	450	0,00008	0,00000	0,00000	0,00001	0,00005	0,00011	0,00060	0,29713
5	10	0	450	0,00009	0,00001	0,00000	0,00001	0,00011	0,00021	0,00096	0,36077
0	0	0,5	450	0,00000	0,00011	0,00020	0,00026	0,00022	0,00123	0,00134	0,83105
5	0	0,5	450	0,00002	0,00008	0,00013	0,00007	0,00027	0,00135	0,00123	0,79497
0	10	0,5	450	0,00031	0,00010	0,00041	0,00006	0,00011	0,00082	0,00136	0,75549
5	10	0,5	450	0,00055	0,00007	0,00027	0,00001	0,00008	0,00077	0,00079	0,80066
0	0	0	500	0,00001	0,00001	0,00000	0,00012	0,00016	0,00028	0,00123	0,38708
5	0	0	500	0,00002	0,00001	0,00001	0,00006	0,00021	0,00027	0,00117	0,37329
0	10	0	500	0,00002	0,00001	0,00001	0,00006	0,00013	0,00020	0,00132	0,34972
5	10	0	500	0,00003	0,00001	0,00001	0,00007	0,00017	0,00041	0,00179	0,37731
0	0	0,5	500	0,00000	0,00013	0,00015	0,00021	0,00017	0,00127	0,00113	0,95190
5	0	0,5	500	0,00004	0,00014	0,00020	0,00008	0,00037	0,00139	0,00195	0,82198
0	10	0,5	500	0,00030	0,00004	0,00020	0,00003	0,00007	0,00095	0,00079	0,71928
5	10	0,5	500	0,00058	0,00004	0,00017	0,00001	0,00007	0,00081	0,00093	0,76622

Acetaldeído:

A Equação 5.1 apresenta o modelo de regressão ajustado para a vazão de acetaldeído (mol/min) com ajuste de R^2 : 0,8698, e de acordo com a Figura 5-15, verifica os pressupostos do modelo de ajuste dos resíduos.

Equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetaldeído:

Vazão acetaldeído

$$= 1,332 \times 10^{-4} + 1,134 \times 10^{-4}(\text{Ni}) + 9,448 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \quad (5.1)$$

$$+ 9,703 \times 10^{-5} \left(\text{Ni} \frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right)$$

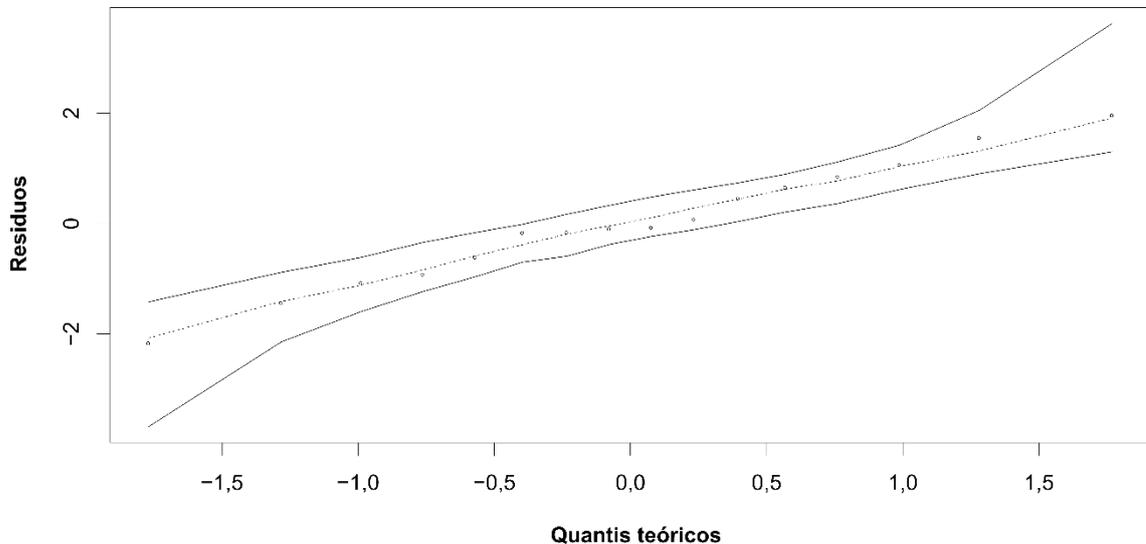


Figura 5-15. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetaldeído.

Na equação do modelo para a vazão de acetaldeído, de acordo com os coeficientes e com o gráfico de Pareto (Figura 5-16), o fator mais significativo é o níquel, seguido pela interação entre níquel e razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e pela razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Segundo os coeficientes determinados, tanto as variáveis isoladas como a interação possuem influência positiva sobre a vazão de acetaldeído.

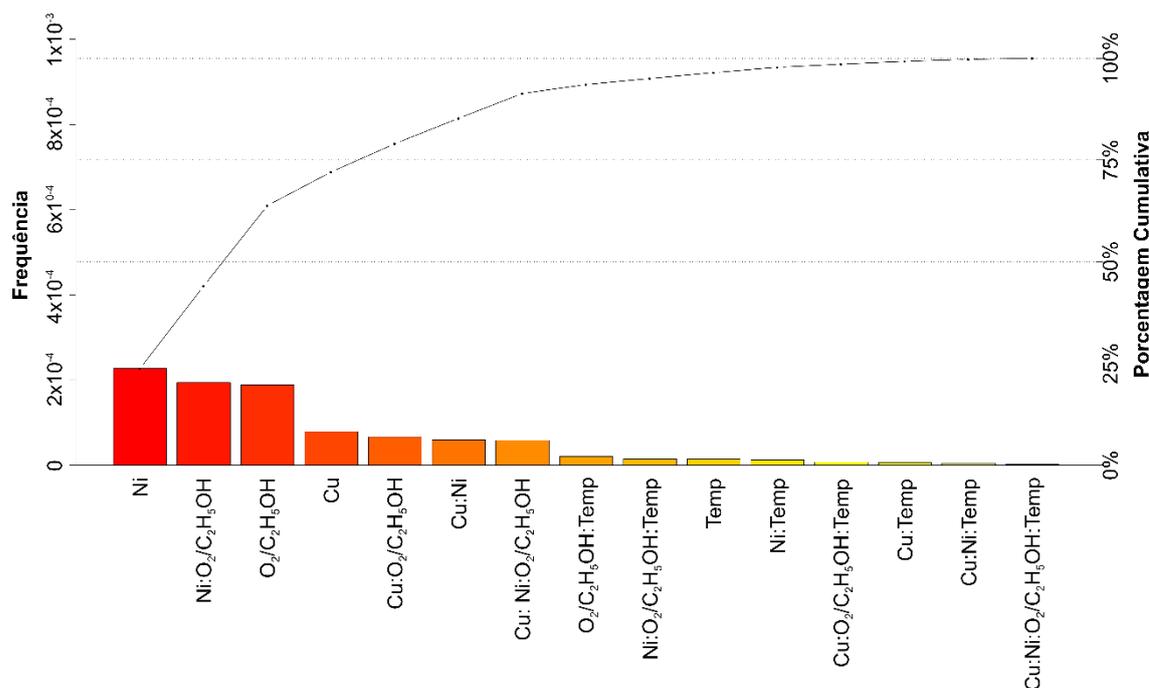


Figura 5-16. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetaldeído.

Apesar do cobre ser conhecido pela sua capacidade de formação de acetaldeído (CHEN e LIN, 2014, 2011), ele apresentou menor significância que os elementos da equação do modelo escolhido, como observável pela Figura 5-16.

Ni foi o que mais contribuiu para formação de acetaldeído, provavelmente por também possuir capacidade de desidrogenação do etanol. (GATES *et al.*, 1986) propuseram mecanismo que indica a desidrogenação do H-O e do H- α C (carbono no grupo CH₂) como primeiros passos da reação de etanol sobre uma superfície de Ni.

A presença de O₂ na atmosfera, como discutido em capítulos anteriores, favorece a formação de radicais que podem facilmente formar acetaldeído, corroborando Sarathy *et al.* (2014). Grashinsky *et al.* (2014), em um estudo cinético, também verificaram que o etanol pode ser oxidado a acetaldeído na presença de O₂ na atmosfera (Equação 2.29).



A contribuição positiva da interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH pode estar relacionada a uma possível desativação de Ni. A presença de O₂ na atmosfera favorece a formação de eteno paralelamente à formação de acetaldeído, de acordo com as rotas de combustão do etanol sugeridas por Sarathy *et al.* (2014). Além da

formação de eteno, a presença de O₂ também favorece a formação de CH₄. Sabe-se que ambos, tanto eteno como componentes CH_x, podem ser precursores de coque pelas rotas de polimerização de eteno e pela desidrogenação de CH_x (Equações 2.1 e 2.4) (LIN *et al.*, 2015; MATTOS *et al.*, 2012a).



Como o Ni apresenta alta desativação por formação de coque com frequência (LIN *et al.*, 2015; MATTOS *et al.*, 2012a), a interação da presença e O₂ com Ni pode ter favorecido ainda mais a formação de coque. Esse coque pode ter se depositado sobre o Ni, de forma que o mesmo tenha perdido parte de sua atividade na reação de quebra da ligação C-C. Assim, o consumo de acetaldeído diminuiu e houve aumento na sua vazão.

A coexistência de Ni metálico e O₂ também pode causar desativação por oxidação do Ni a NiO. Essa oxidação causaria a mesma diminuição no consumo de acetaldeído, devido à ausência do metal que catalisa a decomposição do mesmo.

Como o valor do intercepto da equação do modelo é a média das vazões de acetaldeído dos 16 experimentos, a ausência de um dos componentes da interação exclui a sua contribuição nessa média. Mas a ausência dos dois fatores ainda acrescentará à vazão. Isso pode estar relacionado à capacidade que o suporte possui de catalisar a formação e dessorção do acetaldeído. Pela Equação 5.1, nota-se que, na ausência dos dois fatores, o valor do coeficiente da interação se aproxima da vazão de acetaldeído obtida por esse suporte na reforma com vapor d'água (Figura 4-25).

A Figura 5-17 apresenta as curvas de contorno da interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH. Observa-se que as discussões a respeito da equação do modelo são verificáveis. A presença dos dois fatores aumenta a vazão de acetaldeído.

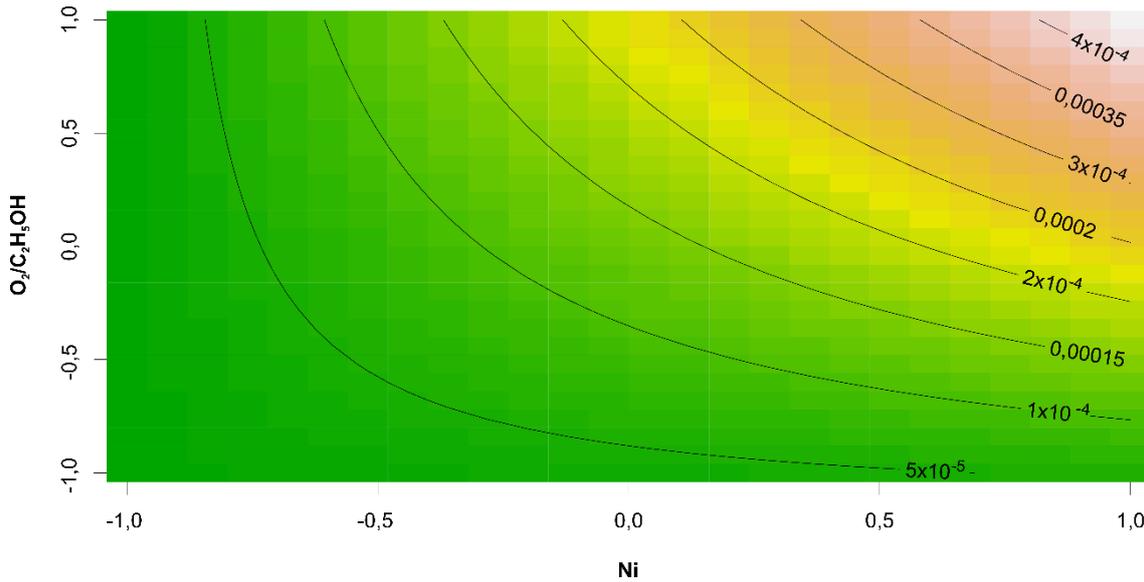


Figura 5-17. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetaldeído

CH₄:

A Equação 5.2 apresenta o modelo de regressão ajustado para a vazão de CH₄ (mol/min) com ajuste de R²: 0,9268 e, de acordo com a Figura 5-18, verifica os pressupostos do modelo de ajuste dos resíduos.

Equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de CH₄:

$$\begin{aligned} \text{Vazão CH}_4 = & 4,830 \times 10^{-5} - 1,287 \times 10^{-5} (\text{Ni}) + 4,110 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \\ & - 1,235 \times 10^{-5} \left(\text{Ni} \frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) - 1,149 \times 10^{-5} (\text{Ni Temp}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

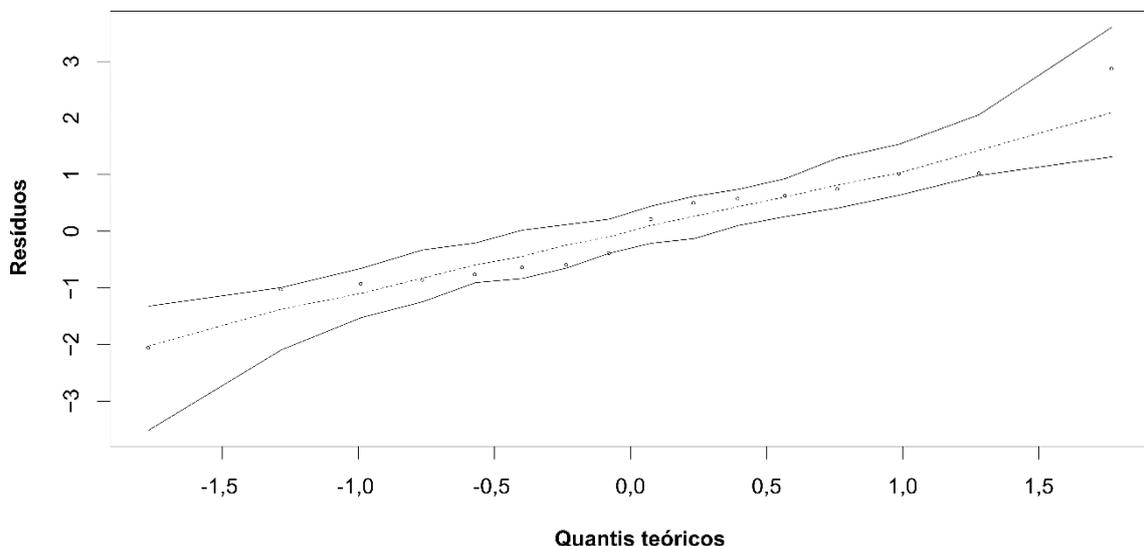


Figura 5-18. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de CH₄.

Na equação do modelo para a vazão de CH₄, de acordo com os coeficientes e com o gráfico de Pareto (Figura 5-19), o fator mais significativo é a razão O₂/C₂H₅OH, seguida pelo fator Ni, pela interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH e pela interação entre Ni e Temperatura, nessa ordem.

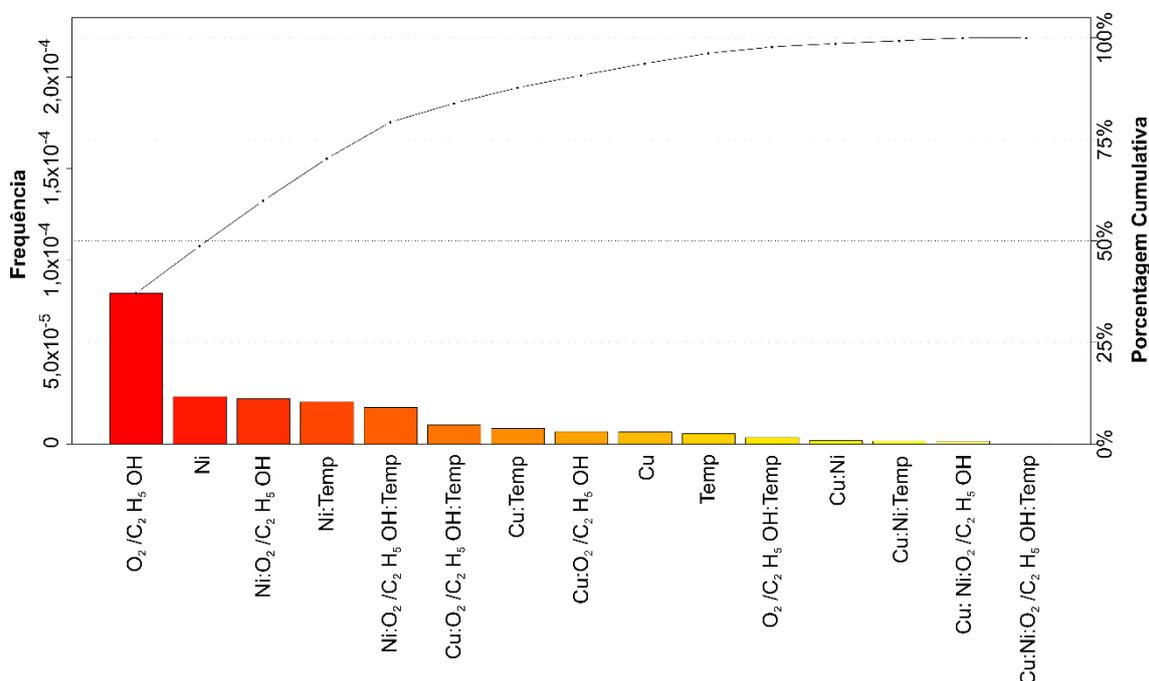


Figura 5-19. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de CH₄.

De todos os fatores e interações o único que apresentou coeficiente positivo foi o fator razão O₂/C₂H₅OH e esse mesmo efeito na produção de CH₄ foi observado no estudo dos suportes.

Uma possível explicação para o aumento da produção de CH₄ devido à presença de O₂ na atmosfera pode ser a decomposição do acetaldeído (Equação 2.12). Hung *et al.* (2012) ao estudarem vários metais obtiveram o mesmo efeito na produção de CH₄ por influência do aumento de O₂ na atmosfera. A explicação usada nesse estudo também foi o aumento da decomposição do acetaldeído, além de baixa velocidade de reação para a oxidação do metano.



Mas o estudo realizado por Matos *et al.* (2013) que avaliou a reação de homologiação do eteno demonstrou que eteno pode ser decomposto em metano e carbono adsorvido na superfície do suporte (Equação 5.3). Como a presença de O₂

favorece a formação de eteno, existe a possibilidade do aumento de eteno no sistema favorecer a formação de metano.



A contribuição negativa do Ni pode estar relacionada à reforma do metano, que pode ser catalisada por esse metal (HUNG *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2015).

A contribuição negativa da interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH pode possuir a mesma causa discutida anteriormente. As possíveis desativações do Ni podem desfavorecer a quebra da ligação C-C, de forma que produza menos CH₄.

O coeficiente negativo da interação entre Ni e temperatura pode também estar relacionado à reforma do metano, pois a presença de Ni, como discutido anteriormente e o aumento de temperatura, de acordo com estudo termodinâmico (GRASCHINSKY *et al.*, 2012), favorece a reforma de metano com vapor d'água, reação essa altamente endotérmica (Equação 2.15).



A Figura 5-20 apresenta as linhas de contorno oriundas da equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de CH₄. Pode-se observar que só há interações significativas entre os fatores temperatura e Ni e entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH.

Para a interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH, a maior vazão é alcançada na ausência de Ni, porque a contribuição do fator se torna positiva e a interação passa a ser positiva. Na ausência de O₂ a vazão de CH₄ é mínima, independente da presença de Ni, o que comprova a maior significância do fator razão O₂/C₂H₅OH.

Para a interação entre Ni e temperatura a vazão máxima é atingida na ausência de Ni e em temperatura máxima. Isso prova a atividade que o Ni possui na reforma do metano (HUNG *et al.*, 2012).

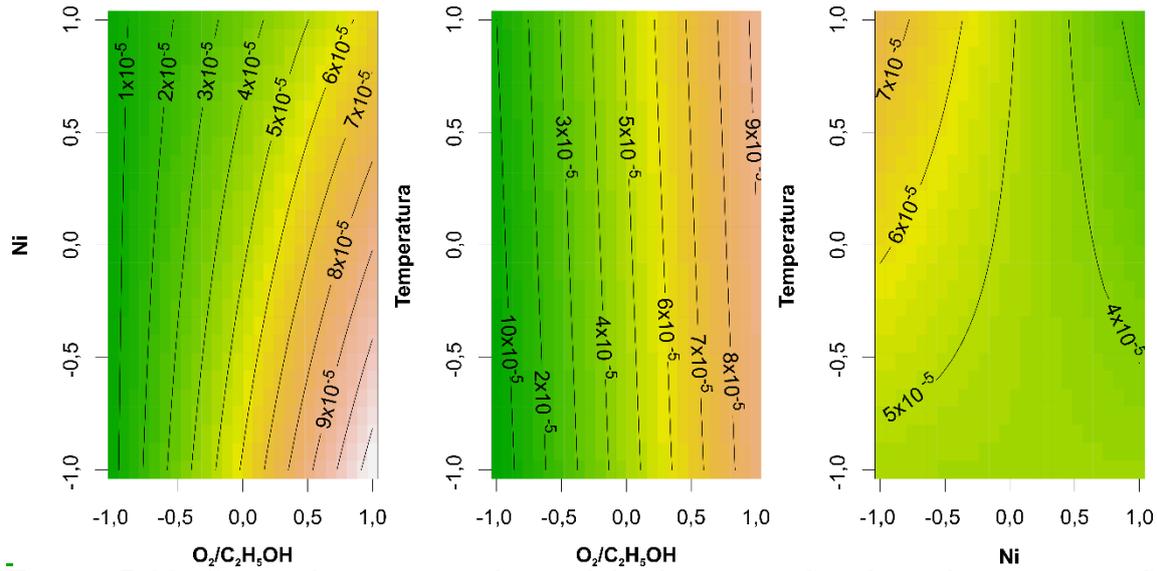


Figura 5-20. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de CH₄.

CO:

A Equação 5.4 apresenta o modelo da regressão ajustado para a vazão de CO (mol/min) com ajuste de R²: 0,9873 e de acordo com a Figura 5-21, verifica os pressupostos do modelo de ajuste dos resíduos.

Equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO:

$$\text{Vazão CO} = \frac{1}{\sqrt{43460934 - 32693983 \left(\frac{O_2}{C_2H_5OH}\right)}} - 0,000111 \quad (5.4)$$

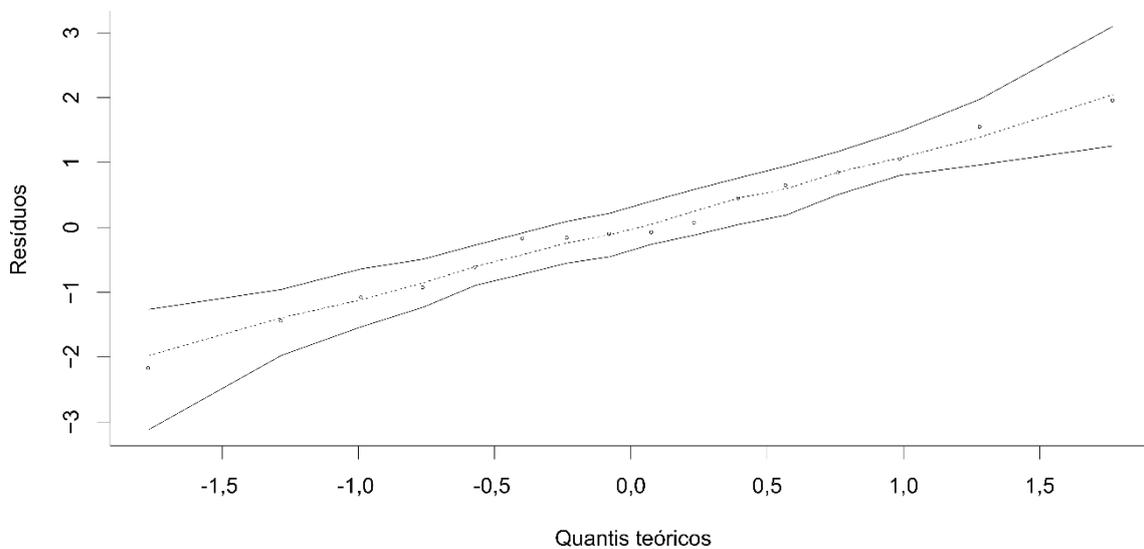


Figura 5-21. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de CO.

Na equação do modelo para a vazão de CO, de acordo com o gráfico de Pareto (Figura 5-22), o único fator significativo é a razão O_2/C_2H_5OH . Isso é facilmente explicado pela oxidação parcial do etanol que fornece CO e H_2 (Equação 2.26). Como o único fator significativo é a razão O_2/C_2H_5OH , provavelmente, na ausência de O_2 , os catalisadores não produziram CO ou produziram uma quantidade pequena.



Os testes realizados apenas com CeO_2-800 indicaram a mesma tendência, de forma que na ausência de O_2 na atmosfera o teste com esse suporte praticamente não apresentou vazão para CO. Portanto, essa tendência a não produzir CO na ausência de O_2 pode ser explicada pelo mecanismo sugerido por alguns trabalhos para a formação de acetato a partir do acetaldeído. Nesse mecanismo o acetato se dissocia diretamente em CO_2 e CH_x , sendo o CH_x facilmente oxidado a CO_2 devido às propriedades oxidativas do suporte (LIU *et al.*, 2015b; MORAES *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2013).

Como discutido anteriormente, a presença de O_2 na atmosfera causa o aumento na produção de CH_4 . Mas se o mecanismo acima for considerado, provavelmente, pelo menos parte de CH_4 foi produzido pelo mecanismo proposto por Matos *et al.* (2013), que demonstra a produção de CH_4 e carbono a partir do eteno.

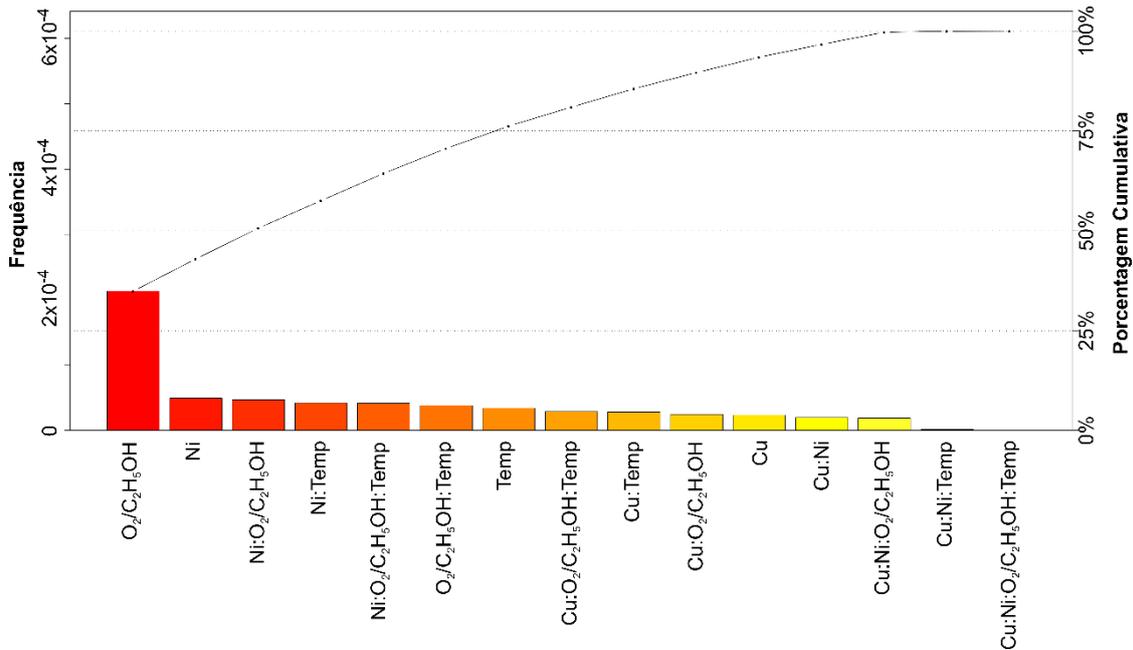


Figura 5-22. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO.

Eteno:

A Equação 5.5 apresenta o modelo de regressão ajustado para a vazão de eteno (mol/min) com ajuste de $R^2: 0,9453$ e, de acordo com a Figura 5-23, verifica os pressupostos do modelo de ajuste dos resíduos.

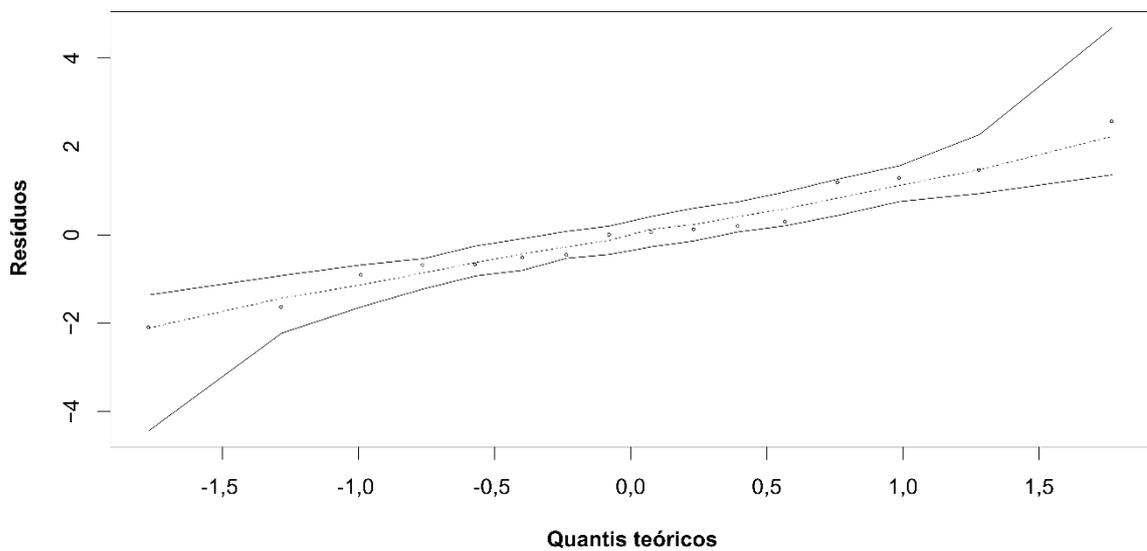


Figura 5-23. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de eteno.

Equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de eteno:

$$\begin{aligned}
 \text{Vazão eteno} = & 6,764 \times 10^{-5} - 2,711 \times 10^{-5} (\text{Cu}) - 3,544 \times 10^{-5} (\text{Ni}) \\
 & + 2,337 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) + 2,046 \times 10^{-5} (\text{CuNi}) \\
 & - 2,865 \times 10^{-5} \left(\text{Ni} \frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) - 2,120 \times 10^{-5} \left(\text{Cu} \frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \\
 & - 2,074 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{Temp} \right)
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Na equação do modelo para a vazão de eteno, de acordo com os coeficientes e com o gráfico de Pareto (Figura 5-24), o fator mais significativo é o Ni, seguido pela interação entre Ni e razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, pelos fatores Cu e razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e pelas interações entre Cu e razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, entre razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e temperatura e entre Ni e Cu, nessa ordem.

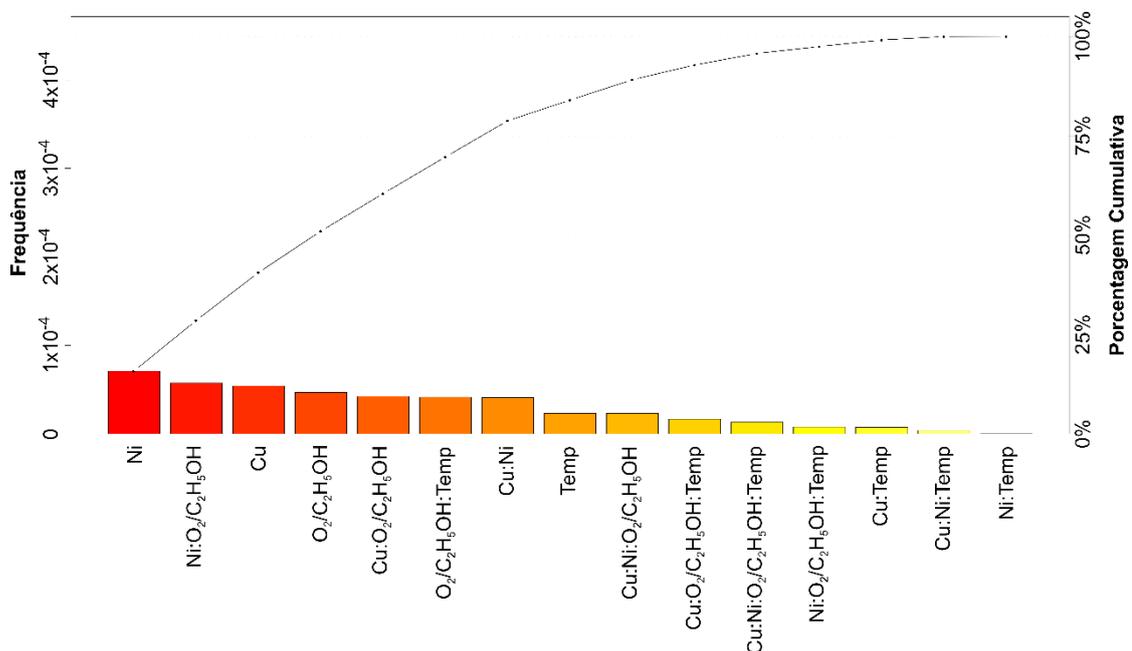


Figura 5-24. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de eteno.

Os fatores Cu e Ni apresentaram coeficientes negativos, isso indica que a presença desses fatores dificultou a produção de eteno. Tanto Cu como Ni são metais considerados a fase ativa que favorecem a produção de acetaldeído devido à capacidade dos mesmos de desidrogenar o etanol (CHEN e LIN, 2014, 2011; GATES *et al.*, 1986). Isso desfavoreceu a produção de eteno e diminuiu a vazão do mesmo.

Porém, devido ao sinal positivo do coeficiente da interação entre Cu e Ni, pode-se dizer que a interação desses fatores favoreceu a formação de eteno. Ao avaliar a caracterização por DTP-CO₂ para os catalisadores impregnados e para o suporte dos mesmos, CeO₂-800, observa-se que o catalisador bimetálico foi o que apresentou maior concentração de grupos OH na superfície. Os grupos OH são grandes responsáveis pela produção de eteno (KNOZINGER *et al.*, 1972) e eles podem ser responsáveis pelo aumento da vazão de eteno. O aumento significativo de grupos OH na superfície pode ter suplantado a característica desidrogenante dos metais em questão.

Na ausência de ambos os metais a contribuição da interação ainda é positiva, provavelmente, devido à ausência de um desidrogenante como esses metais e também devido à grande concentração de OH na superfície do suporte, que só é inferior à do catalisador bimetálico.

A contribuição positiva do fator razão O₂/C₂H₅OH foi também observada na avaliação de suportes de CeO₂. De acordo com trabalhos de combustão do etanol, verificou-se que é possível formar o radical CH₂CH₂OH por abstrações feitas por radicais OH e esse radical formado pode ser rapidamente decomposto a OH e C₂H₄ a temperaturas maiores que 600 K (SIVARAMAKRISHNAN *et al.*, 2010; TRAN *et al.*, 2013; XU e LIN, 2007; ZHENG e TRUHLAR, 2012).

Com relação à combinação dos efeitos entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH que possui coeficiente negativo, pode-se sugerir o mecanismo de desativação por formação de coque discutido anteriormente. A inatividade da superfície do catalisador e o recobrimento dos grupos OH podem ter dificultado a formação de eteno. Mas ainda existe outra provável explicação.

Os mesmos trabalhos que sugerem o mecanismo de produção de eteno na presença de O₂ apresentam outro mecanismo que formaria acetaldeído. Ainda por abstração de H do radical OH, o radical CH₃CHOH pode ser formado, então o hidrogênio da hidroxila desse radical pode ser abstraído por moléculas de O₂, formando acetaldeído e radical HO₂.

Portanto, é possível que quando o catalisador possui Ni, na presença de O₂, esse mecanismo de produção de acetaldeído seja favorecido em detrimento do mecanismo de formação de eteno. Isso pode ser confirmado pela contribuição oposta do coeficiente dessa interação na equação do modelo para a vazão de acetaldeído.

A interação entre Cu e razão O_2/C_2H_5OH pode ter a mesma explicação. Cobre provavelmente catalisa a formação de radicais precursores do acetaldeído e a abstração de átomos de hidrogênio por moléculas de O_2 . Assim, a conversão de etanol a eteno e a vazão de eteno diminuem.

A combinação dos efeitos entre temperatura e razão O_2/C_2H_5OH pode estar relacionada ao aumento de velocidade de outras reações paralelas a essa. Provavelmente, o aumento de temperatura na presença de O_2 dificulta as reações exotérmicas, a produção do radical precursor do eteno, e as reações de oxidação completa. Além disso, o aumento de temperatura pode favorecer reações endotérmicas, como as de produção de acetaldeído e acetona. Assim, apesar da reação de formação de eteno também ser endotérmica, o aumento de temperatura favorece outras reações endotérmicas paralelas, diminuindo a formação de eteno.

A Figura 5-25 apresenta as linhas de contorno para todas as interações possíveis. Observa-se que as interações com maior significância são as que apresentam maior curvatura e elas representam claramente os efeitos dos fatores e as interações delas.

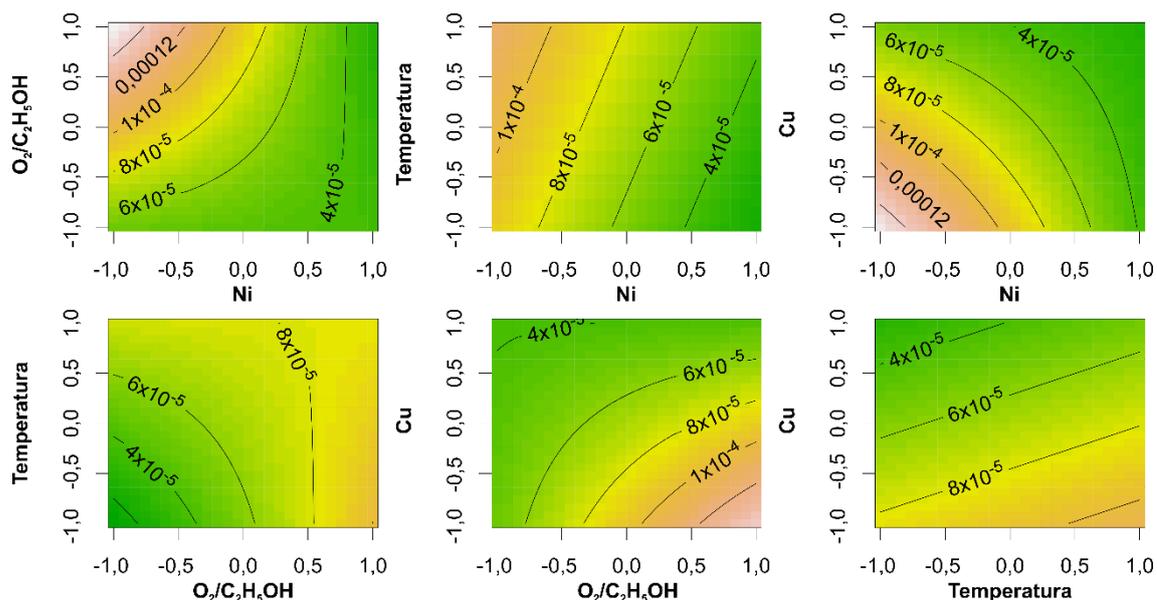


Figura 5-25. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de eteno.

Acetona:

A Equação 5.6 apresenta o modelo de regressão ajustado para a vazão de acetona (mol/min) com ajuste de R^2 : 0,6181 e de acordo com a Figura 5-26, verifica os pressupostos do modelo de ajuste dos resíduos.

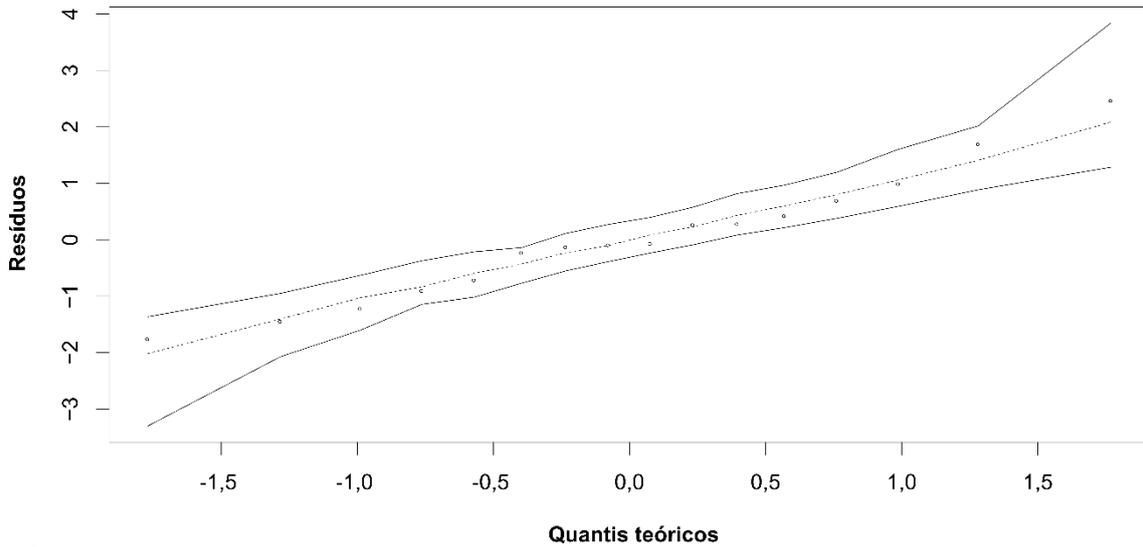


Figura 5-26. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de acetona

Equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetona:

Vazão acetona

$$= 1,455 \times 10^{-4} - 4,689 \times 10^{-5} (\text{Ni}) - 4,211 \times 10^{-5} \left(\text{Ni} \frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \quad (5.6)$$

Na equação do modelo para a vazão de acetona, de acordo com os coeficientes e com o gráfico de Pareto (Figura 5-27), o fator mais significativo é Ni, seguido pela interação entre Ni e razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

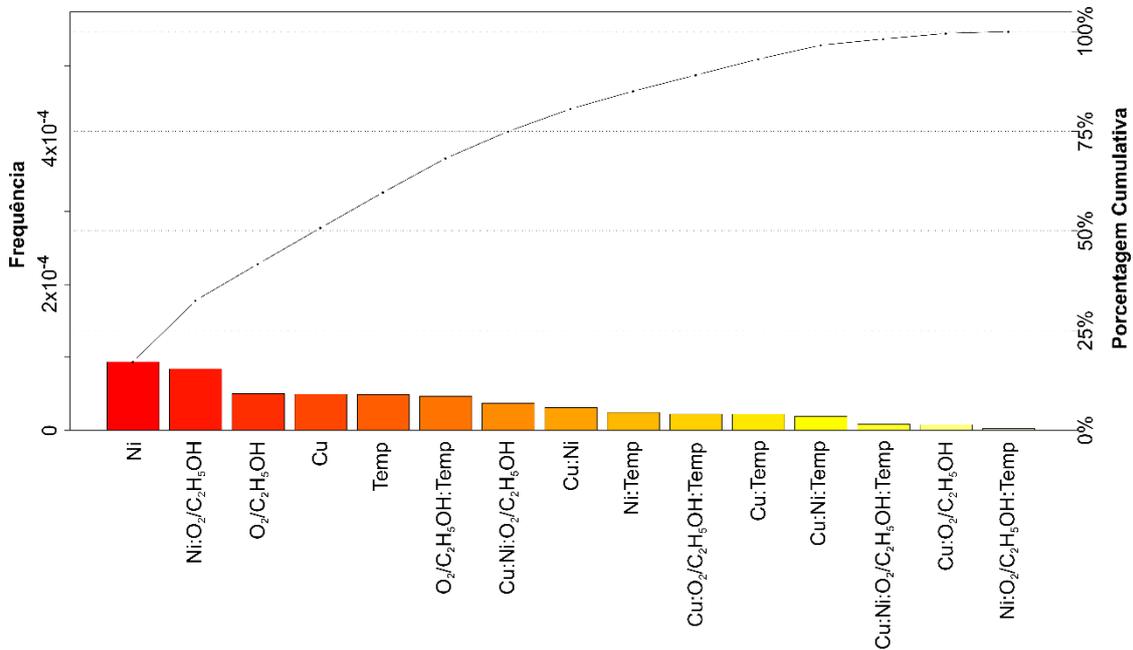
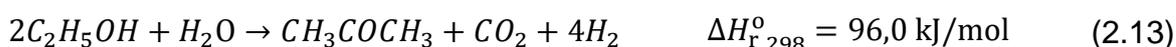


Figura 5-27. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetona.

De acordo com o mecanismo sugerido por Nishiguchi *et al.* (2005) (Equação 2.13), a produção de acetona é catalisada pelo suporte CeO₂. Isso foi verificado pelos testes catalíticos realizados com os suportes de CeO₂ calcinados a diferentes temperaturas, sendo que todos apresentaram produção de acetona. Diferentemente do suporte, Ni possui características que catalisam a quebra da ligação C-C do acetaldeído ou de radicais precursores dele, ao invés de usá-lo na produção da acetona (CHEN *et al.*, 2014; CHEN e LIN, 2011; GATES *et al.*, 1986).

Essa capacidade do Ni de catalisar a quebra da ligação C-C torna-o um fator com o coeficiente negativo, como pode ser visto na Equação 5.6, devido à competição por acetaldeído que a presença de Ni gera.



De acordo com os testes realizados com os suportes, a presença de O₂ aumenta a vazão de acetona. Apesar disso, a presença de Ni torna a interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH de contribuição negativa. Como sugerido anteriormente, provavelmente, a presença de Ni favoreceu a formação de coque oriundo da polimerização de eteno. Sendo que eteno apresenta maior produção na presença de O₂ e a interação desses dois fatores causa formação de coque, que recobre a superfície do catalisador. Nesse caso especialmente, verifica-se o recobrimento do suporte. Como o mecanismo proposto para a produção de acetona envolve átomos de oxigênio do próprio suporte, o recobrimento do mesmo impede essa rota reacional.

A Figura 5-28 apresenta as curvas de nível da interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH. Observa-se que tanto a presença como a ausência dos dois fatores não apresentam vazão máxima, o que concorda com o coeficiente negativo da interação.

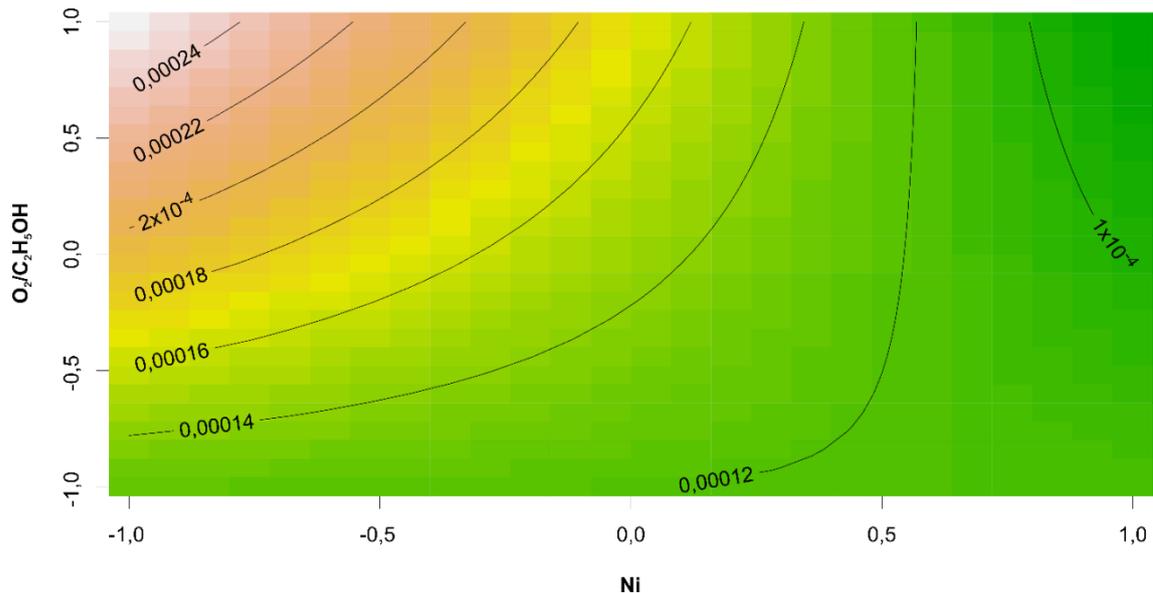


Figura 5-28. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de acetona.

CO₂:

A Equação 5.7 apresenta o modelo de regressão ajustado para a vazão de CO₂ (mol/min) com ajuste de R²: 0,9439 e, de acordo com a Figura 5-29, verifica os pressupostos do modelo de ajuste dos resíduos.

Equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO₂:

$$\begin{aligned} \text{Vazão CO}_2 = & 6,679 \times 10^{-4} - 1,331 \times 10^{-4} (\text{Ni}) + 4,049 \times 10^{-4} \left(\frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \\ & - 1,013 \times 10^{-4} \left(\text{Ni} \frac{\text{O}_2}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Na equação do modelo para a vazão de CO₂, de acordo com os coeficientes e com o gráfico de Pareto (Figura 5-29), o fator mais significativo é a razão O₂/C₂H₅OH, seguido pelo fator Ni e pela interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH, nessa ordem.

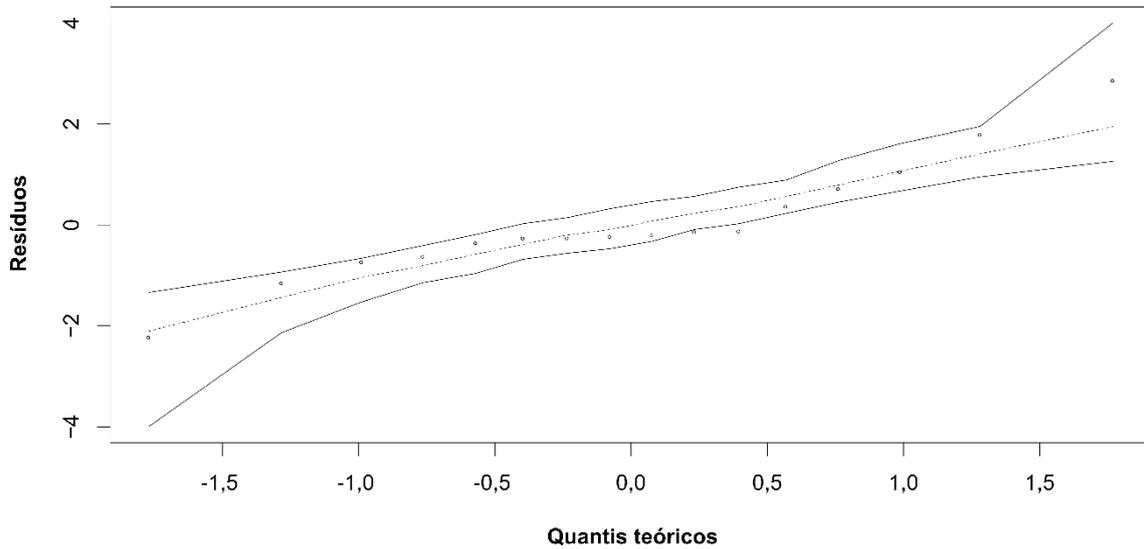


Figura 5-29. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de CO₂.

A equação de vazão de CO₂ apresentou coeficiente positivo para o fator razão O₂/C₂H₅OH. Isso pode ser facilmente explicado pela reação de oxidação completa do etanol que produz CO₂ e H₂O. Além dessa reação de oxidação, ainda existe a formação de CO₂ como subproduto da reação de produção de acetona, que também é favorecida pela presença de O₂ na atmosfera.

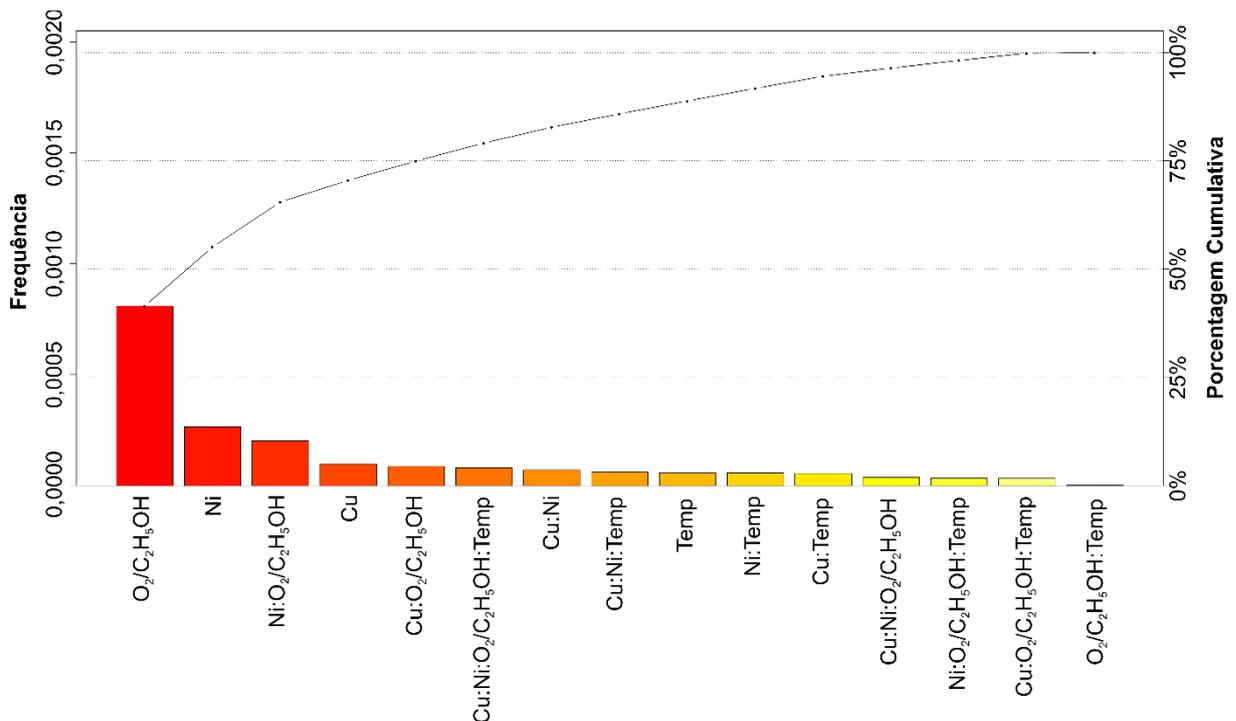


Figura 5-30. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO₂.

Observa-se, pelo gráfico de Pareto (Figura 5-30), que o fator razão O₂/C₂H₅OH é o maior responsável pela formação de CO₂. Os testes realizados

apenas com vidro demonstraram que o principal produto, na presença de O_2 , foi o acetaldeído, enquanto nos testes com os suportes CeO_2 a maior seletividade foi a CO_2 . Portanto, a oxidação completa do etanol está intimamente ligada ao suporte que, provavelmente, catalisa a formação de CO_2 . Isso pode estar relacionado à oxidação de coque, que provavelmente é formado pela polimerização de eteno em sua maior parte.

O fator Ni apresentou coeficiente negativo, provavelmente porque a presença de Ni diminui a energia de ativação de reações como quebra da ligação C-C e reforma do metano que competiram com a reação de oxidação completa do etanol. Isso não prova uma possível incapacidade do Ni de catalisar a reação de deslocamento água-gás. Pelo contrário, indica que a presença de Ni desfavorece as reações de oxidação e favorece as reações que compõem a rota de reforma do etanol.

A interação entre Ni e razão O_2/C_2H_5OH aparece novamente e com o sinal do coeficiente negativo. Sempre que essa interação aparece, alguma desativação explica a sua atuação no sistema reacional. Como dito anteriormente, a produção de CO_2 , provavelmente é catalisada pelo suporte, em parte pela produção de acetona que também gera CO_2 e em parte por, provavelmente, o suporte ser um catalisador da reação de oxidação completa do etanol. Quando há recobrimento do suporte por coque, a atuação do mesmo é anulada ou diminui, assim há uma diminuição na produção de CO_2 .

A Figura 5-31 apresenta as curvas de nível do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO_2 . Observa-se que a ausência de Ni e a presença de O_2 tornam a vazão máxima, enquanto a ausência de O_2 diminui significativamente a vazão de CO_2 .

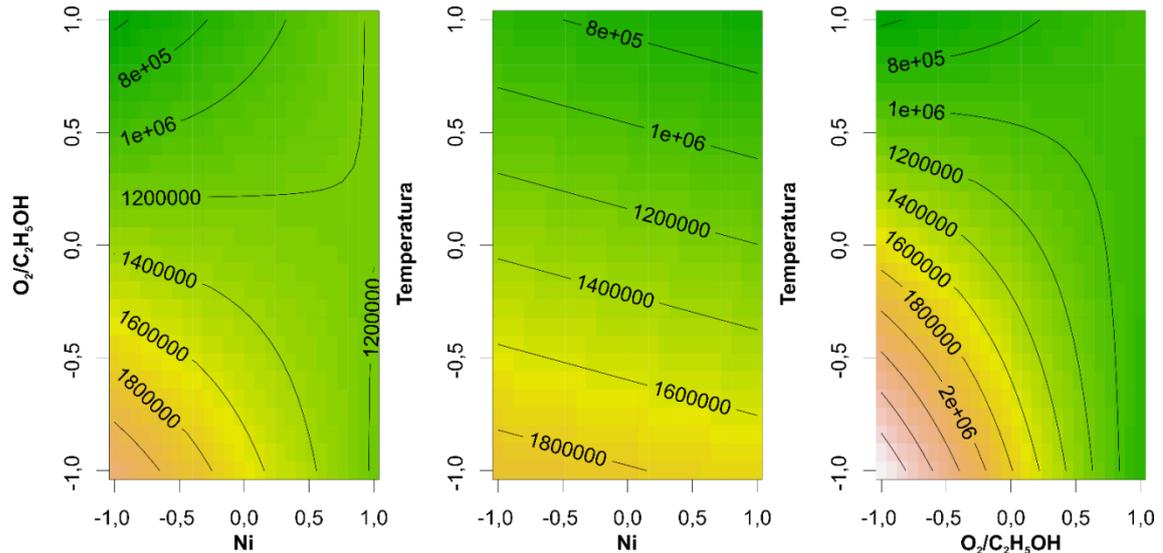


Figura 5-31. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de CO₂.

H₂:

A Equação 5.8 apresenta o modelo da regressão ajustado para a vazão de H₂ (mol/min) com ajuste de R²: 0,7718 e de acordo com a Figura 5-32, verifica os pressupostos do modelo de ajuste dos resíduos.

Equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de H₂:

Vazão H₂ =

$$\sqrt{\frac{1}{1285117 - 391171 \left(\frac{O_2}{C_2H_5OH}\right) - 526589 (Temp) + 579687 \left(\frac{O_2}{C_2H_5OH} Temp\right) + 412170 \left(Ni \frac{O_2}{C_2H_5OH}\right)}} \quad (5.8)$$

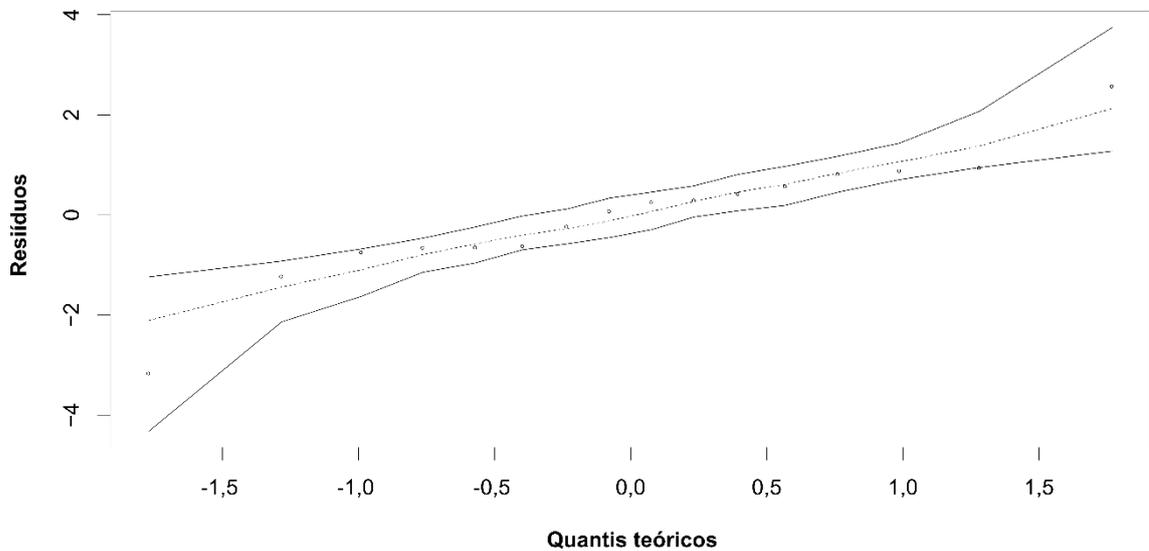


Figura 5-32. Envelope simulado do modelo de regressão ajustado da vazão de H₂.

Na equação do modelo para a vazão de H_2 , de acordo com os coeficientes e com o gráfico de Pareto (Figura 5-33), o fator mais significativo é a interação entre razão O_2/C_2H_5OH e temperatura, seguida pelo fator temperatura, pela interação entre Ni e razão O_2/C_2H_5OH e pelo fator razão O_2/C_2H_5OH , nessa ordem.

A interação entre razão O_2/C_2H_5OH e temperatura também foi significativa para a produção de eteno. Grashinsky *et al.* (2012), em estudo termodinâmico, afirmou que a vazão de H_2 só é influenciada pela razão O_2/C_2H_5OH a temperaturas superiores a $477\text{ }^\circ\text{C}$, o que confirma essa interação entre O_2/C_2H_5OH e temperatura.

Para a vazão de eteno, essa interação recebeu como sugestão de explicação o aumento da atividade das reações paralelas à oxidação. O aumento da temperatura pode ter favorecido reações que fazem parte da rota de reforma do etanol, desfavorecendo as reações de oxidação, inclusive o consumo de coque por oxidação.

De acordo com a Equação 2.26, a reação de oxidação parcial produz CO e H_2 . Se a variação de temperatura favorecer outras reações paralelas na presença de O_2 , a quantidade de H_2 fornecida por essa reação diminuirá, causando diminuição na formação de H_2 . Como essa mesma interação é capaz de diminuir a vazão de eteno, provavelmente, a principal influência da interação esteja no tipo de radicais que iniciam os mecanismos. Para a produção de eteno e de acetaldeído, os radicais devem ser distintos e nesse caso os radicais que propiciam a formação de acetaldeído devem ter sido favorecidos.

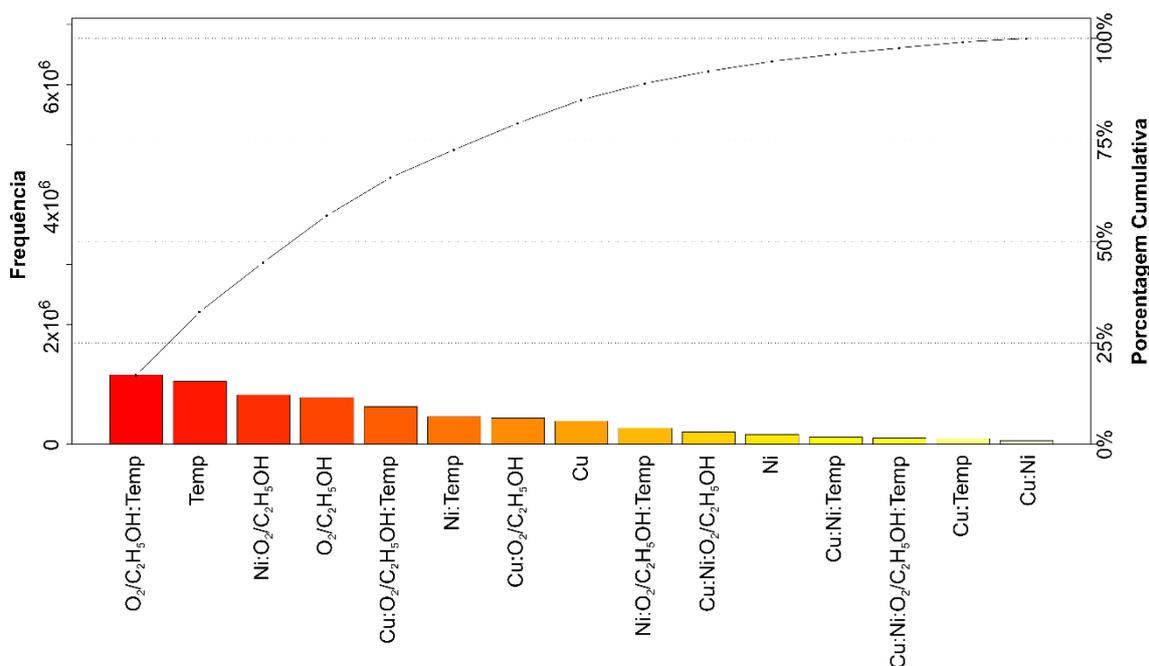


Figura 5-33. Gráfico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regressão ajustado para a vazão de H₂.

Sarathy *et al.* (2014), em sua sugestão de mecanismo indicam formação de acetaldeído a partir do radical CH₃CHOH tanto pela influência do O₂ como pela influência do aumento de temperatura. Além disso, eles sugerem que em altas temperaturas, o acetaldeído pode se decompor a CH₃ e CO. Sendo esse mecanismo considerado, a sugestão de que essa interação explica a competição entre as reações de oxidação e outras reações que fazem parte do mecanismo de reforma, torna-se provável.



O fator temperatura sugere aumento da vazão de H₂ com o aumento de temperatura. Isso pode ser explicado pelo ΔH de reação. Grande parte das reações que produzem H₂ são reações endotérmicas, como a desidrogenação do etanol, a formação de acetona, a reforma do metano e a oxidação parcial do etanol (Equações 2.11, 2.13, 2.15 e 2.26, respectivamente).

Quanto à interação entre Ni e razão O₂/C₂H₅OH, mais uma vez, pode estar relacionada à desativação do catalisador, que dificulta as reações de formação de H₂. Além disso, esse coque formado pode ter sido consumido pelo CO₂, o que também competiria com a reação de oxidação parcial, fornecedora de H₂.

Com relação ao fator razão O_2/C_2H_5OH , a sua influência positiva deve estar ligada, principalmente, à oxidação parcial do etanol (Equação 2.26), mas também à produção de acetaldeído e acetona, que são influenciadas positivamente pelo O_2 . Porém, vale salientar que o fator razão O_2/C_2H_5OH não é o mais significativo na Equação 5.8. Além disso, a sua atuação na vazão de H_2 é positiva. Portanto, a reação de reforma oxidativa do etanol, dentro das condições estudadas, não desfavorece a produção de H_2 . Graschinsky *et al.* (2012), em estudo termodinâmico, afirmaram que a vazão de H_2 só é influenciada pela razão O_2/C_2H_5OH a temperaturas maiores que $477\text{ }^\circ\text{C}$, o que confirma a pouca influência desse fator na vazão de H_2 .

A Figura 5-34 apresenta as curvas de contorno da equação do modelo de regressão ajustado para a vazão de H_2 . Observa-se que apenas os gráficos de temperatura e razão O_2/C_2H_5OH e Ni e O_2/C_2H_5OH apresentam curvas que caracterizam alguma interação. Assim toda a discussão relacionada a esse modelo pode ser verificada por essas curvas de contorno.

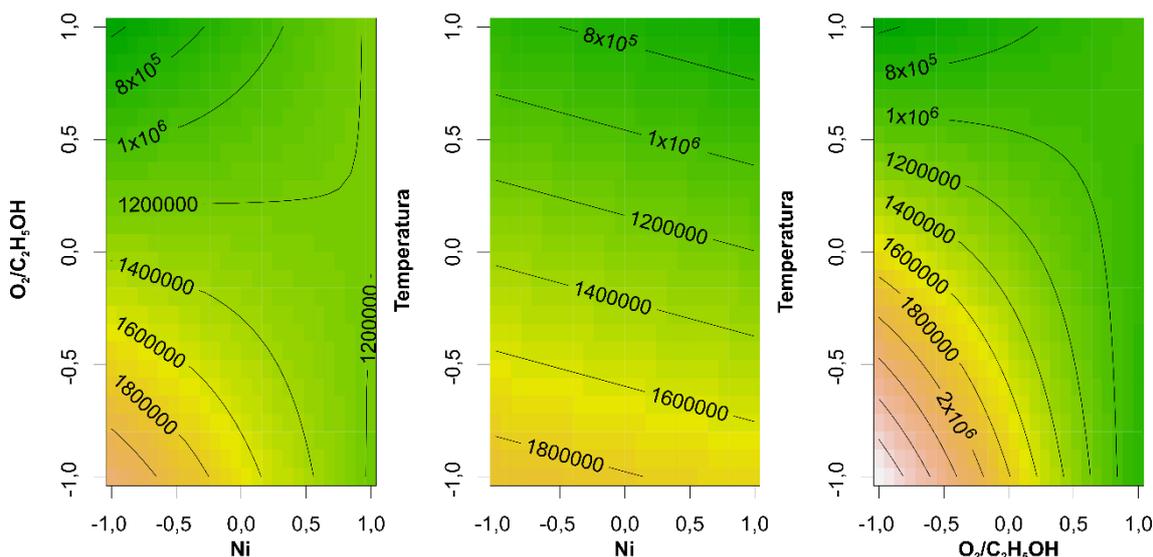


Figura 5-34. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a vazão de H_2 .

Conversão:

A Equação 5.9 apresenta o modelo de regressão ajustado para a conversão (%) com ajuste de R^2 : 0,9764 e de acordo com a Figura 5-35, verifica os pressupostos do modelo de ajuste dos resíduos.

Equação do modelo de regressão justado para a conversão:

$$\text{Convers\~{a}o} = \left[0,43567 + 0,27356 \left(\frac{O_2}{C_2H_5OH} \right) - 0,04269 \left(Ni \frac{O_2}{C_2H_5OH} \right) - 0,03419 (Ni \text{ Temp}) \right]^{0,625} \quad (5.9)$$

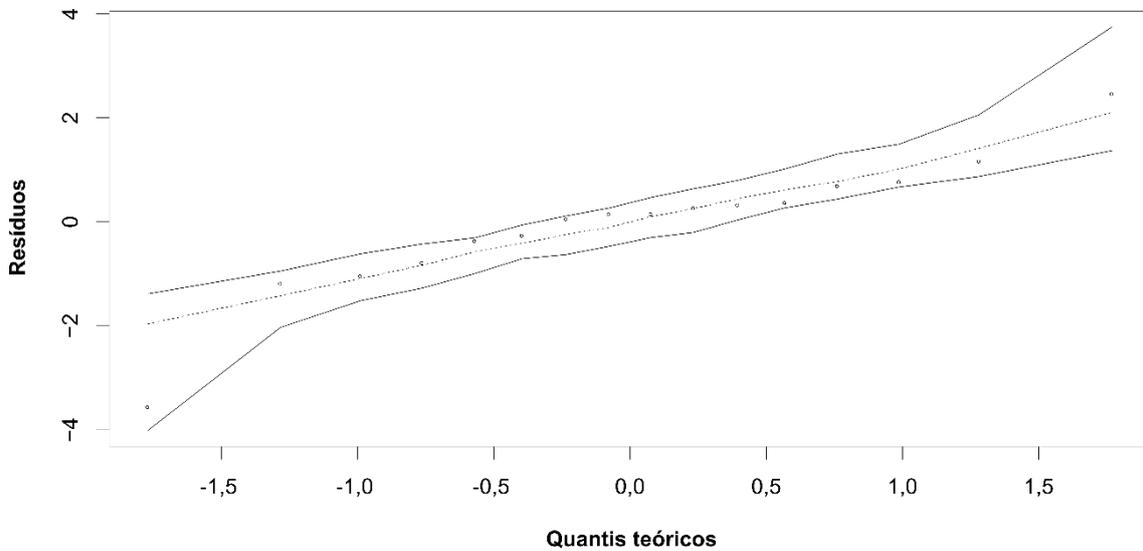


Figura 5-35. Envelope simulado do modelo de regress\~{a}o ajustado da convers\~{a}o.

Na equa\~{c}\~{a}o do modelo para a convers\~{a}o, de acordo com os coeficientes e com o gr\~{a}fico de Pareto (Figura 5-36), o fator mais significativo \u00e9 a raz\~{a}o O_2/C_2H_5OH , seguida pela intera\~{c}\~{a}o entre Ni e raz\~{a}o O_2/C_2H_5OH e pela intera\~{c}\~{a}o entre raz\~{a}o O_2/C_2H_5OH e temperatura, nessa ordem.

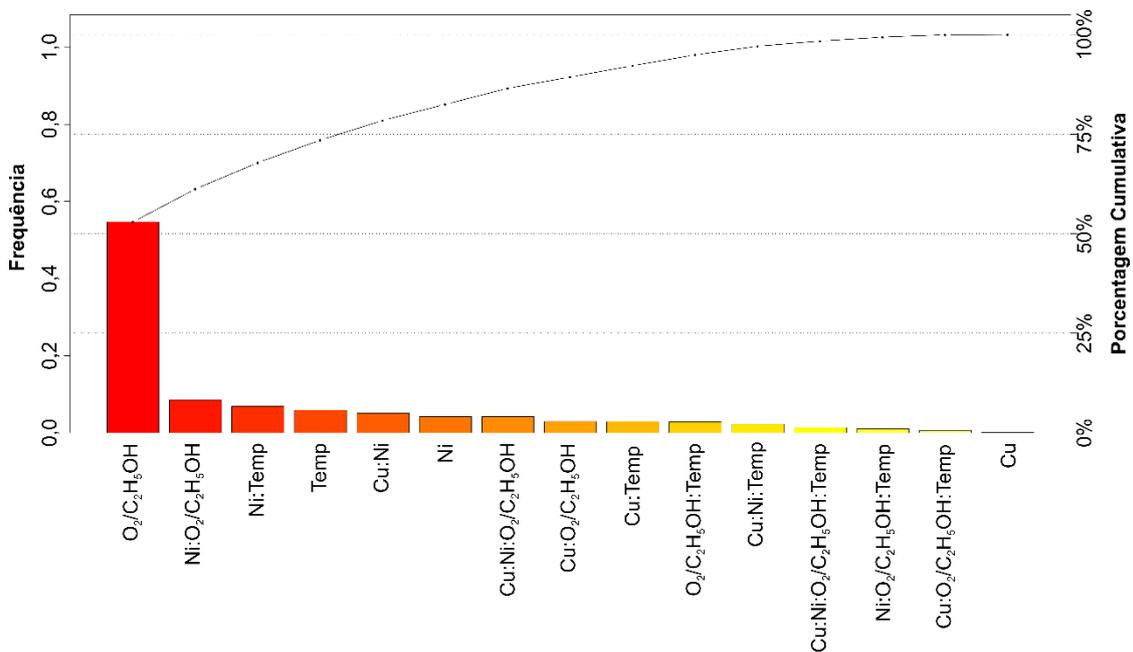


Figura 5-36. Gr\~{a}fico de Pareto para a variabilidade explicada pelos fatores do modelo de regress\~{a}o ajustado para a convers\~{a}o.

O fator razão O_2/C_2H_5OH foi o único fator que apresentou contribuição positiva. Isso se deve às reações oxidativas que se somam às outras reações que acontecem na ausência de O_2 . Além disso, a presença de O_2 também favorece a formação de vários produtos dos testes realizados. Assim, a presença de O_2 apresenta apenas contribuições positivas na conversão do etanol.

A interação entre os fatores Ni e razão O_2/C_2H_5OH aparece novamente e com uma contribuição negativa quando os sinais dos dois fatores coincidem. Essa contribuição negativa para a conversão ajuda a confirmar a ideia de desativação do catalisador, tanto por oxidação do metal como por formação de coque.

A interação que envolve os fatores Ni e temperatura apareceu apenas na vazão de CH_4 , como possíveis agentes reformadores do metano e novamente aparece na conversão com coeficiente negativo. Isso pode indicar a diminuição da energia de ativação dos mecanismos catalisados pelo Ni. Dessa forma, o etanol, que poderia facilmente ser oxidado, passaria a ser adsorvido e consumido em uma taxa de reação que ainda pode ser menor que a de oxidação, favorecendo a diminuição da conversão do etanol.

A Figura 5-37 apresenta as curvas de contorno da equação do modelo de regressão ajustado para a conversão e ilustra os efeitos discutidos para a conversão.

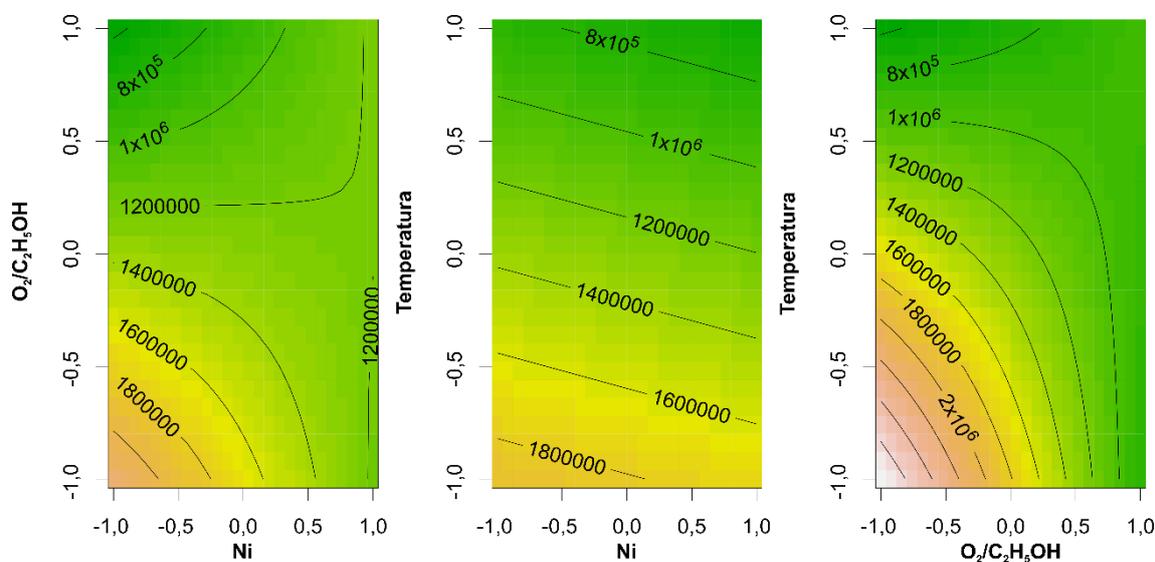


Figura 5-37. Curva de contorno do modelo de regressão ajustado para a conversão

De acordo com o estudo estatístico com as equações de modelo de regressão ajustado para diferentes produtos e os testes realizados com o suporte

CeO₂-800, construiu-se o esquema de reações da Figura 5-38, tanto corroborando dados da literatura, como sugerindo informações ainda não exploradas.

Pelos testes realizados no capítulo anterior com os suportes e com o vidro, pode-se notar que as reações de oxidação do etanol estão intimamente relacionadas ao catalisador empregado. Os suportes de Nb₂O₅ não são tão facilitadores da reação de oxidação parcial como os suportes de CeO₂. O vidro não favorece as reações de oxidação de forma significativa, apresentando acetaldeído como produto principal nos testes de reforma oxidativa. Portanto, as reações de oxidação do etanol dependem do catalisador empregado, ou seja, podem ser catalisadas, indicando que essas reações acontecem na superfície do catalisador (Região A da Figura 5-38).

Também se observou que o etanol pode sofrer desidratação e, conseqüentemente, formar eteno, como relatado em diversos trabalhos na literatura (ALONSO *et al.*, 2009; GUARIDO *et al.*, 2009; MATTOS *et al.*, 2012). Porém, constatou-se que a vazão de eteno pode ser significativamente influenciada pela presença de oxigênio. De forma geral, a presença de oxigênio favorece a abstração de átomos de hidrogênio da molécula de etanol. Isso, favorece a formação de diferentes radicais que podem seguir variados caminhos, como a produção de eteno e de acetaldeído, de acordo com o sugerido por Sarathy *et al.*, (2014).

Como mostra a região B da Figura 5-38, o caminho de produção de eteno desencadeia outras rotas reacionais, como a própria dessorção de eteno gasoso. Mas enquanto adsorvido, o radical que leva a eteno pode ser polimerizado, formando coque, como indica a literatura existente (BICHON *et al.*, 2008). Essa formação de coque por polimerização de eteno pode ser explicada pela forte interação entre os fatores Ni e razão O₂/C₂H₅OH encontrada no estudo estatístico. A interação entre esses fatores indica desativação por coque, possivelmente desencadeada pela união da conhecida desativação de Ni por formação de coque (GALETTI *et al.*, 2008; MATTOS *et al.*, 2012a), com o aumento da vazão de eteno na presença de oxigênio, como constatado neste trabalho. Dessa forma, pode-se sugerir que a interação entre esses dois fatores favorece a polimerização de eteno.

Além da dessorção de eteno e da polimerização do mesmo, pode-se sugerir uma relação entre eteno e CH₄. Observou-se que a presença de oxigênio favoreceu o aumento da vazão de CH₄, isso pode estar relacionado à reação de homologação de eteno, que a partir de eteno forma CH₄ e carbono adsorvido.

Como pode-se observar nas análises termogravimétricas e de calorimetria de varredura diferencial desse trabalho, sabe-se que o suporte CeO_2 possui mobilidade dos átomos de oxigênio da sua estrutura (ROSTRUP-NIELSEN, 1973; AUPR *et al.*, 2002; XU *et al.*, 2013; MORAES *et al.*, 2016). Portanto, de acordo com essa característica do CeO_2 , existem alguns trabalhos que sugerem a desidrogenação de acetaldeído seguida por oxidação, formando acetato, como mostra a região C da Figura 5-38. Ainda de acordo com a literatura, esse acetato pode ser quebrado formando CO_2 e CH_x adsorvido que, devido às características oxidantes do suporte, pode facilmente tornar-se CO_2 (XU *et al.*, 2013). Essas sugestões propostas pela literatura podem ter sido verificadas no decorrer dos testes com CeO_2 pelo não aparecimento de CO nos testes de reforma com vapor d'água e pela baixa vazão de CH_4 .

Ainda levando em consideração a mobilidade de átomos de oxigênio na estrutura do CeO_2 , existe uma sugestão de mecanismo de formação de acetona, segundo a qual para que duas moléculas de acetaldeído reajam formando acetona, átomos de oxigênio na estrutura do suporte precisam participar da reação, como mostra a região D da Figura 5-38 (Nishiguchi *et al.*, (2005). Isso vincula a formação de acetona, verificada nos testes com CeO_2 , às características oxidantes do suporte.

De acordo com o estudo estatístico o Ni é um fator importante na formação de acetaldeído, isso pode estar vinculado, tanto à sua capacidade desidrogenante (HUNG *et al.*, 2012), quanto a um possível favorecimento da dessorção de acetaldeído na presença do Ni. Mas o Ni é conhecido por catalisar ligações C-C (CHEN e LIN, 2011), por isso ele também é responsável por favorecer as reações que mais comumente compõem o conjunto de reações da reforma do etanol, como a decomposição do acetaldeído (região E da Figura 5-38). O resultado experimental desse trabalho que corrobora essas informações é a influência do Ni na diminuição da vazão de acetona, porque, provavelmente, o Ni favorece a quebra do acetaldeído necessário na formação de acetona.

Além da influência do Ni na quebra das ligações C-C, o Ni possui características que favorecem a reforma do metano, ou o consumo de metano, assim como o aumento de temperatura (SAEKI *et al.*, 2015; HUNG *et al.*, 2012). A influência desses fatores, Ni e temperatura, na reforma do metano, foram nitidamente observadas no modelo de regressão ajustado para a vazão de CH_4 , de

forma que, tanto o Ni como a interação entre ele e a temperatura, favoreceram o consumo de CH₄ (região F da Figura 5-38).

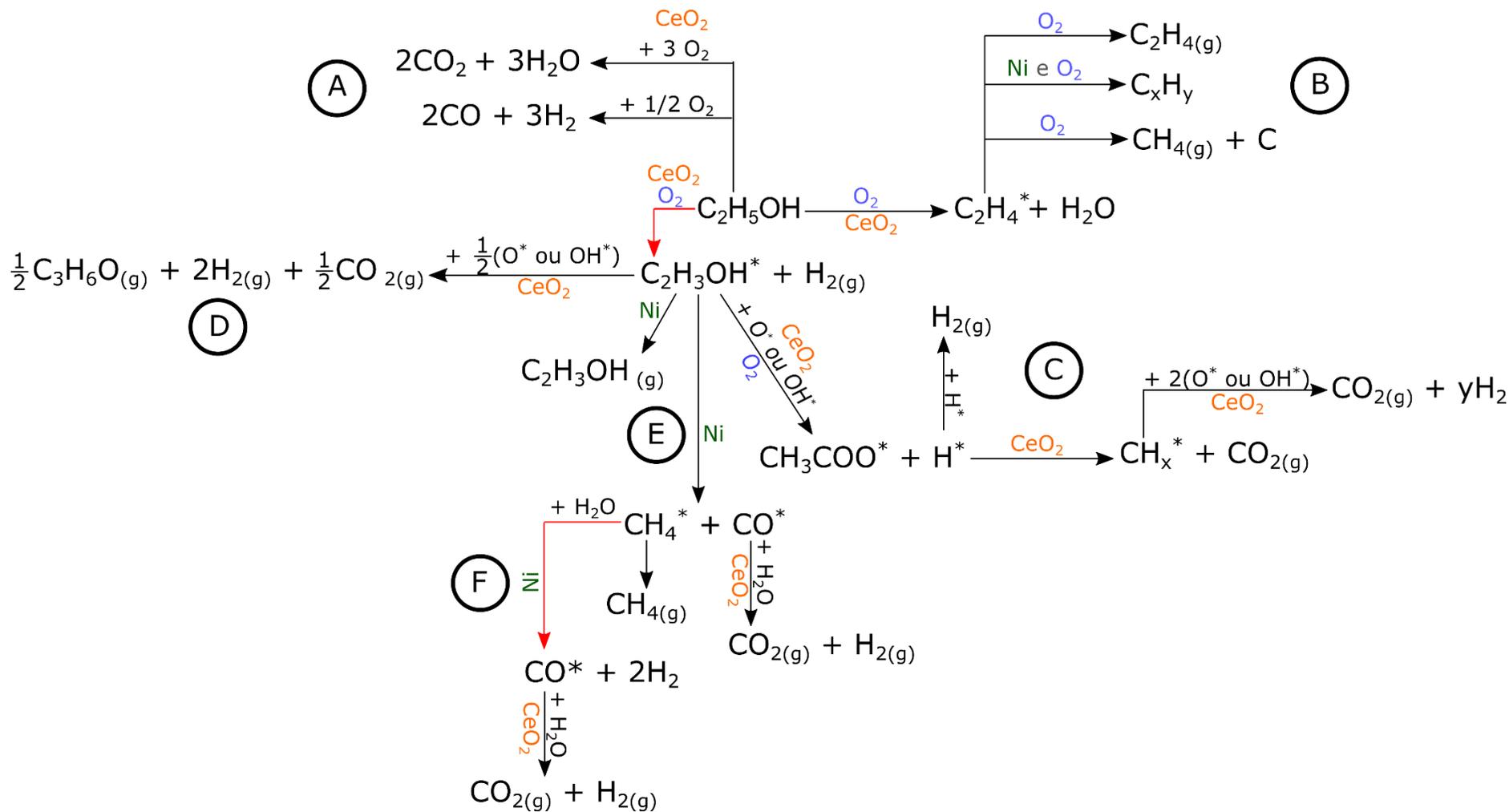


Figura 5-38. Esquema das reações sugeridas no estudo com os experimentos realizados. Os fatores que favorecem determinada rota estão assinalados no mecanismo: CeO_2 em laranja, Ni em verde, O_2 em azul e temperatura nas setas vermelhas.

Análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial (DSC) dos catalisadores após o teste catalítico

As Figuras 5-39 e 5-40 apresentam a análise termogravimétrica e a calorimetria de varredura diferencial, respectivamente, para o suporte CeO_2 -800 testado à 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

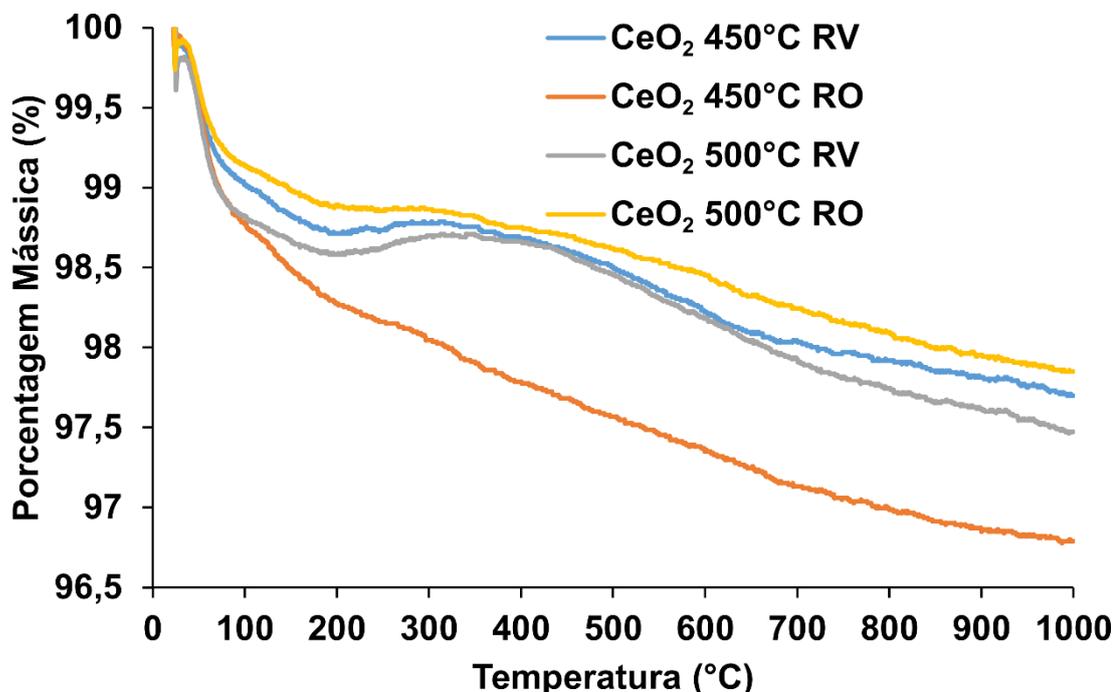


Figura 5-39. Análise termogravimétrica das amostras do suporte CeO_2 -800 testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

De acordo com a Equação 5.5, modelo para a vazão de eteno, o aumento de temperatura na presença de O_2 favorece a diminuição da vazão de eteno. Nas Figuras 5-39 e 5-40 observa-se que na presença O_2 a 450 °C o teste catalítico apresentou maior perda de massa, provavelmente, consequência da formação de coque a partir de eteno. Com o aumento da temperatura, a perda de massa foi a menor das quatro amostras. Isso confirma a influência da interação entre temperatura e razão $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ que indica menor formação de eteno quando os dois fatores são máximos.

As amostras oriundas dos testes realizados por reforma com vapor d'água, principalmente, apresentam ganho de massa. Esse ganho está relacionado ao consumo do suporte durante o teste. Provavelmente, nem todo oxigênio consumido tenha sido repostado durante o teste.

Observa-se que, para os testes realizados na presença de O_2 , o ganho de massa é menor. Isso demonstra que na presença de O_2 esse oxigênio é repostado com maior velocidade que apenas com a decomposição da água, como sugerido no mecanismo proposto por Nishiguchi *et al.* (2005).

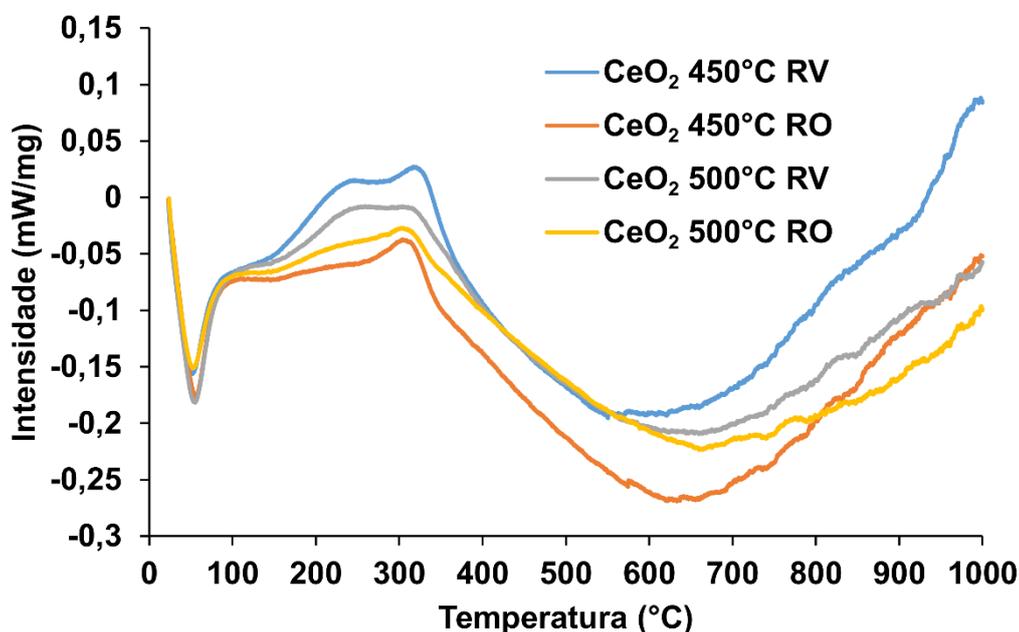


Figura 5-40. Análise de calorimetria de varredura diferencial das amostras do suporte CeO_2-800 testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

As Figuras 5-41 e 5-42 apresentam a análise de termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial para o catalisador $Cu-CeO_2$ a 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

O Cu não foi um fator de alta significância nos modelos de vazão de produtos e para a conversão. Ele só mostrou significativo no modelo para a vazão de eteno. Isso deve explicar o fato desse catalisador, $Cu-CeO_2$, ser o que apresentou menor perda de massa.

Saeki *et al.* (2015) afirmaram exatamente sobre esse efeito do Cu , que a sua incorporação ao catalisador favorece a diminuição de coque. Provavelmente, pelo fato do Cu optar pela rota de desidrogenação e não de desidratação, a sua presença suprime a formação de eteno, que provavelmente polimeriza e causa a desativação por coque.

Na equação do modelo de vazão de eteno (Equação 5.5) a interação entre Cu e razão O_2/C_2H_5OH também apresentou efeito negativo, ou seja, a presença dos dois fatores diminui a formação de eteno e conseqüentemente a formação de coque. Isso pode ser comprovado pela menor perda de massa apresentada pelo catalisador testado por reforma com vapor d'água a 450 °C. Mas o catalisador utilizado a 500 °C foi o que apresentou o mesmo ganho médio de todas as amostras, porém em um tempo e faixa de temperatura menor. Provavelmente, o aumento de temperatura associado à presença de Cu e O_2 pode ter facilitado a reincorporação do oxigênio às vacâncias.

A interação entre temperatura e razão O_2/C_2H_5OH na Equação 5.5 indica que a presença de O_2 e o aumento da temperatura favorecem a diminuição da vazão de eteno. Provavelmente, a diminuição de possíveis formadores de coque mantém a superfície do suporte limpa, de forma que as vacâncias permanecem expostas na superfície e podem ser mais facilmente preenchidas durante o próprio teste.

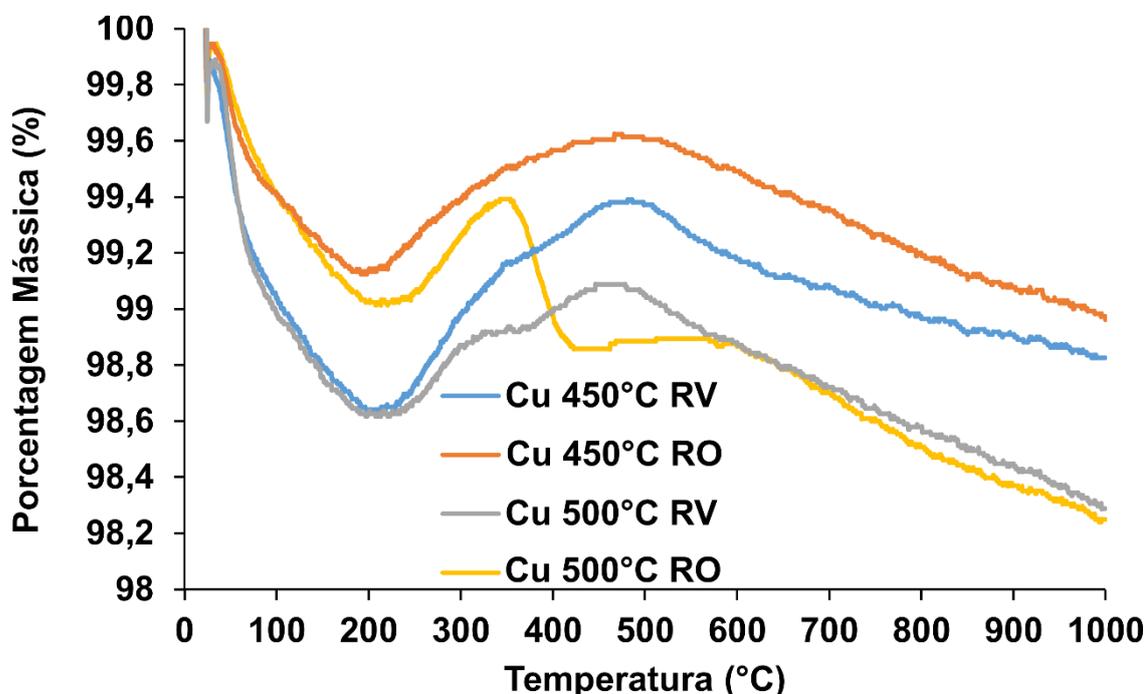


Figura 5-41. Análise termogravimétrica das amostras do catalisador Cu-CeO₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

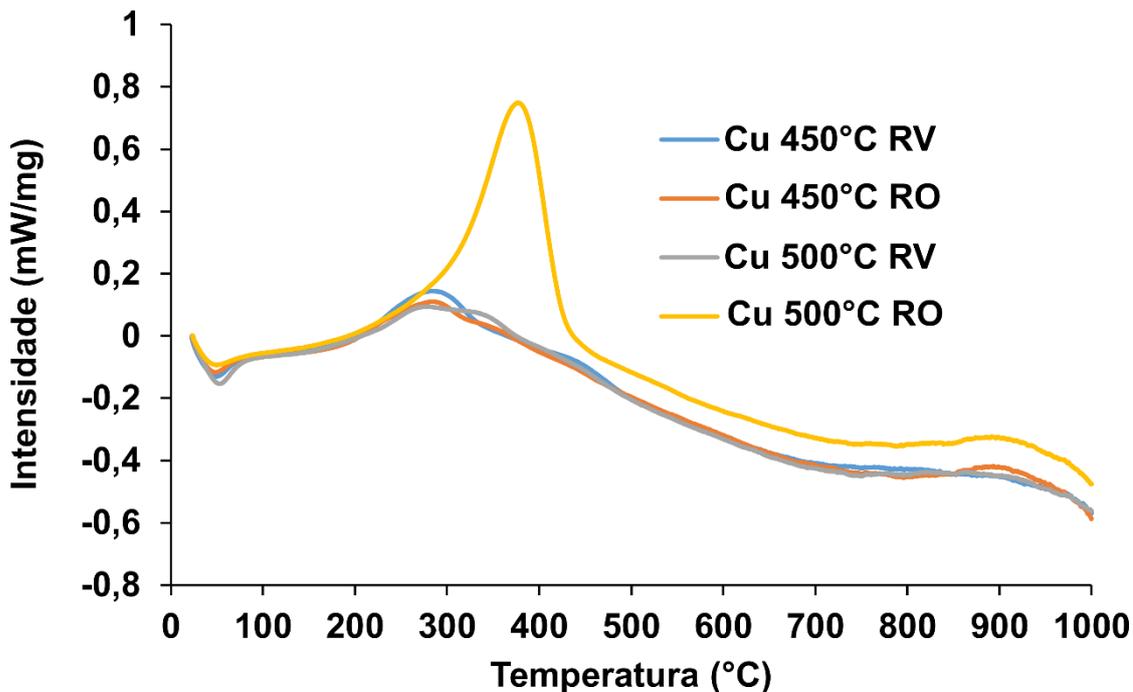


Figura 5-42. Análise de calorimetria de varredura diferencial das amostras do catalisador Cu-CeO₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

As Figuras 5-43 e 5-44 apresentam a análise de termogravimetria e a calorimetria de varredura diferencial, respectivamente, para o catalisador Ni - CeO₂ a 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

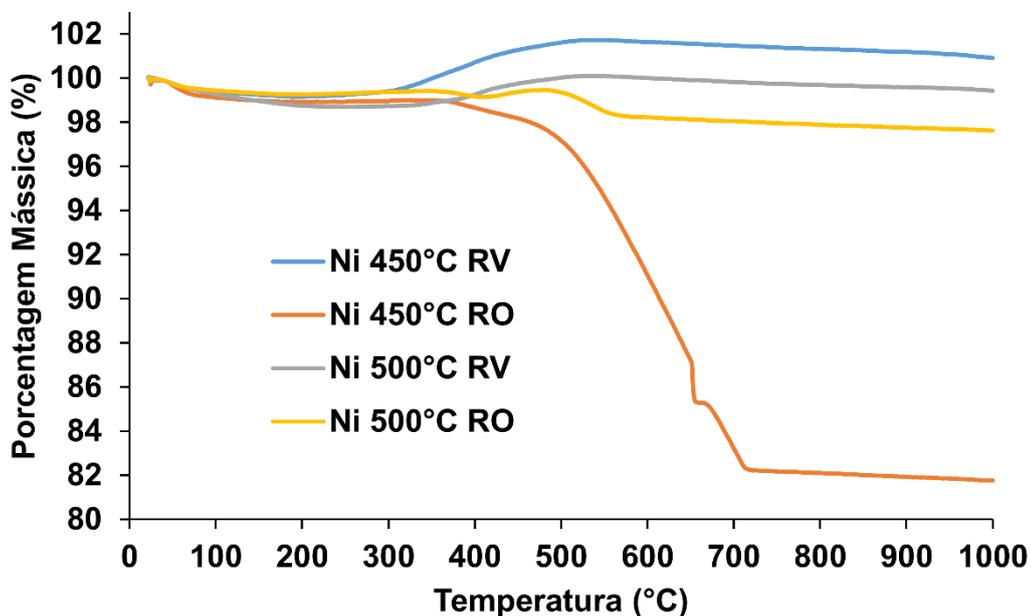


Figura 5-43. Análise termogravimétrica das amostras do catalisador Ni-CeO₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

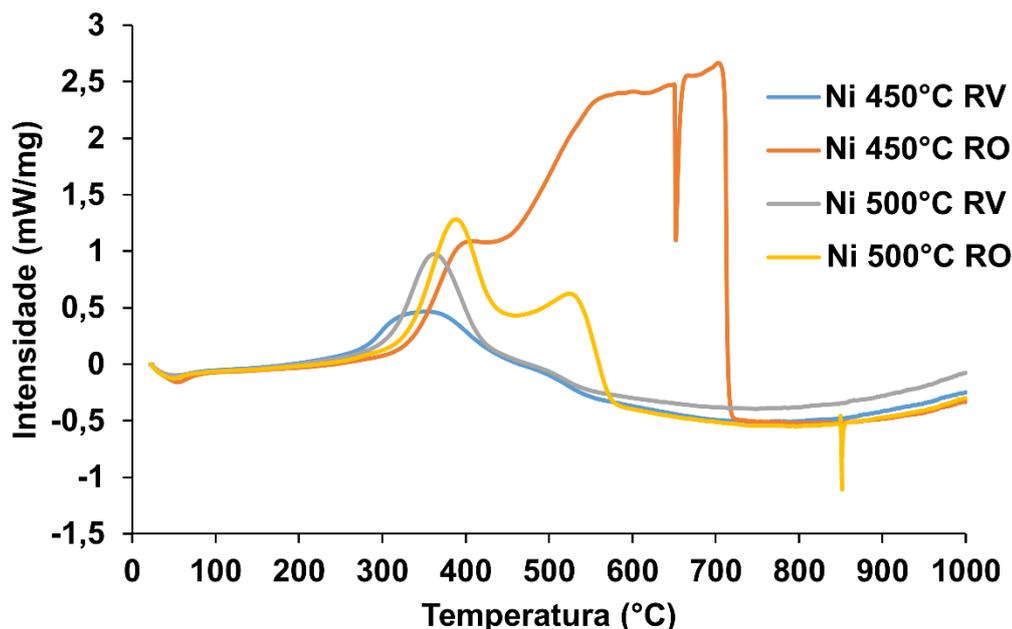


Figura 5-44. Análise de calorimetria de varredura diferencial das amostras do catalisador Ni-CeO₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

O catalisador Ni-CeO₂, quando testado por reforma com vapor d'água, apresentou ganho de massa considerável. Observa-se que em temperatura menor o ganho de massa é maior. Isso pode estar vinculado à velocidade de preenchimento das vacâncias. À temperatura maior, provavelmente, a velocidade de reposição do oxigênio consumido do suporte possui maior velocidade.

Observa-se que para o catalisador Ni-CeO₂ na presença de O₂ e a 450 °C houve a maior perda de massa, até aproximadamente 700 °C. Isso pode ser explicado pela presença de O₂ na atmosfera. O₂ favorece a formação de radicais que resultam em eteno, precursor do coque.

Mas o aumento de temperatura, em apenas 50 °C diminuiu consideravelmente essa perda de massa. Isso apenas confirma o efeito da interação entre temperatura e razão O₂/C₂H₅OH que diminui a formação de eteno.

A Figura 5-44 apresenta, para as amostras testadas por reforma oxidativa, perda e ganho de massa, intercalados. Provavelmente, primeiramente, o coque é consumido e em seguida a superfície do suporte, contendo as vacâncias, fica exposta. Então, as vacâncias são preenchidas, causando o ganho de massa.

As Figuras 5-45 e 5-46 apresentam a análise de termogravimetria e a calorimetria de varredura diferencial, respectivamente, para o catalisador CuNi - CeO₂ a 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

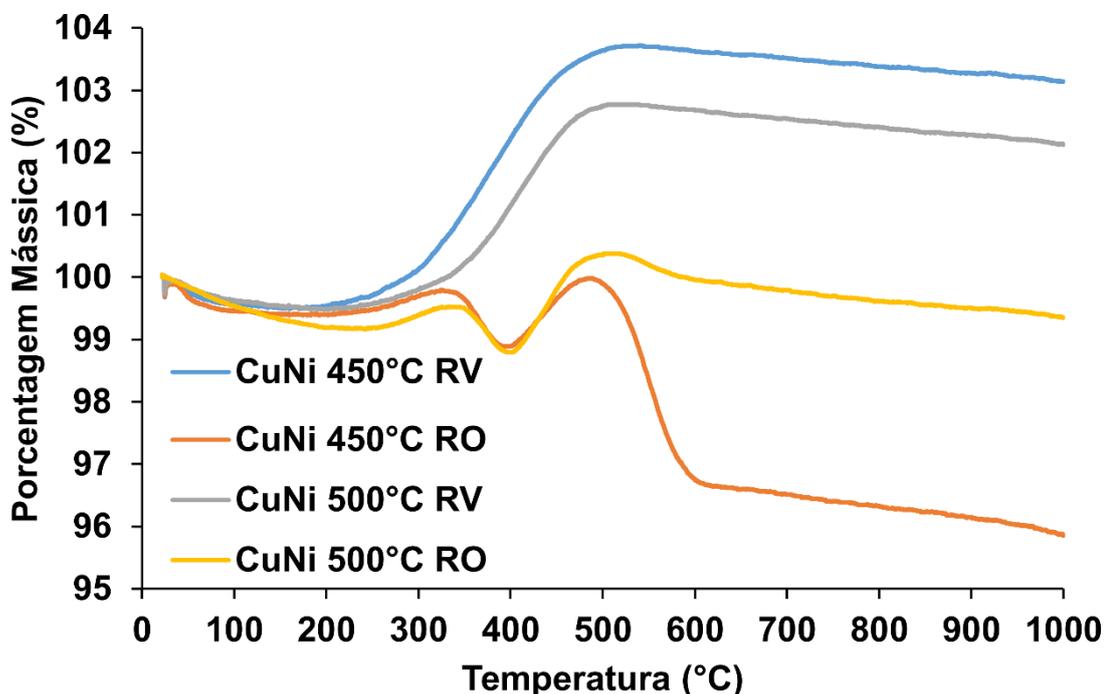


Figura 5-45. Análise termogravimétrica das amostras do catalisador CuNi-CeO₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

Nessas amostras observa-se efeitos também presentes nas amostras pertencentes aos testes realizados apenas com o suporte e com os catalisadores Cu-CeO₂ e Ni-CeO₂. Como por exemplo, o efeito entre temperatura e razão O₂/C₂H₅OH, o efeito do Cu na diminuição de coque, ganho de massa e ganho e perda de massa, intercalados.

Um dos efeitos mais pronunciados é o grande aumento de massa para ambas as amostras testadas por reforma com vapor d'água. Alguns autores indicam que a impregnação do níquel favorece a capacidade de mobilidade de átomos de oxigênio que o CeO₂ possui (SENANAYAKE *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2013). Isso explicaria a maior presença de vacâncias preenchidas nessa análise.

O outro efeito é a forma que a incorporação de cobre favorece a diminuição de coque, quando se compara os catalisadores Ni-CeO₂ e CuNi-CeO₂. Esse efeito pode também ter favorecido o maior ganho de massa do catalisador CuNi-CeO₂. Como houve menor formação de coque, a superfície do suporte

permaneceu exposta por mais tempo, isso pode ter favorecido o consumo de átomos de oxigênio.

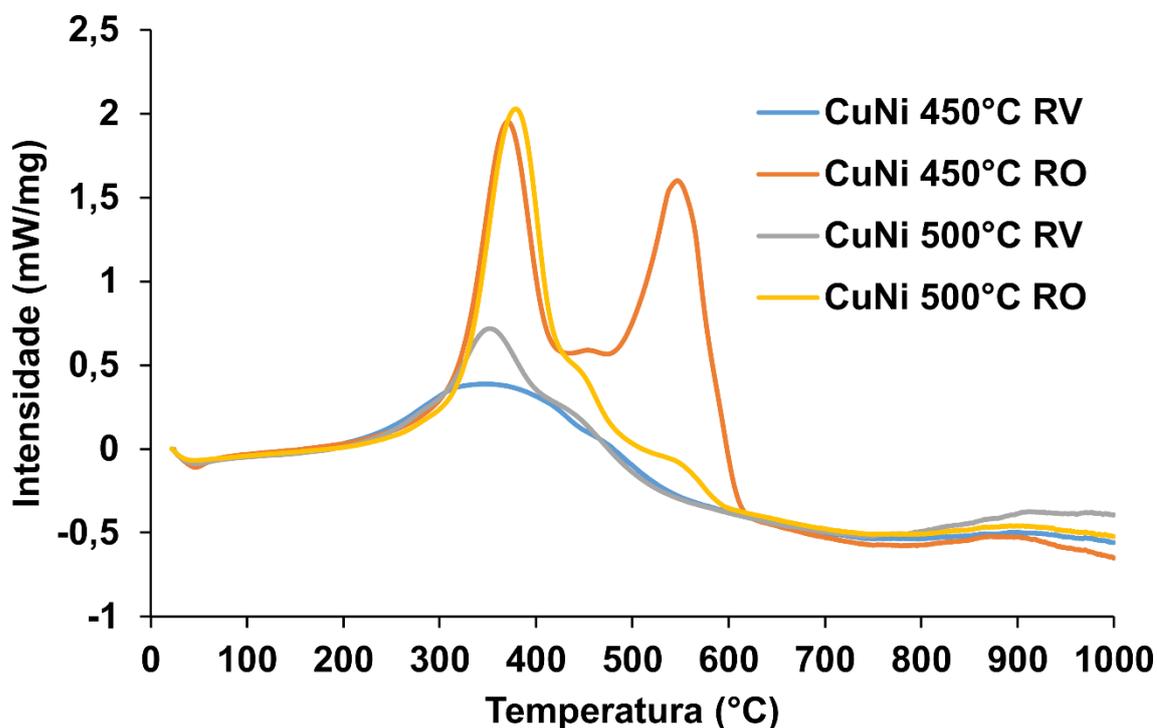


Figura 5-46. Análise de calorimetria de varredura diferencial das amostras do catalisador CuNi-CeO₂ testadas nas temperaturas de 450 e 500 °C e por reforma com vapor d'água e oxidativa.

6. CONCLUSÃO

Muitas informações foram adquiridas com o estudo dos suportes de CeO_2 calcinado a diferentes temperaturas e dos suportes de Nb_2O_5 dopado com Na_2O e CeO_2 .

Os suportes de CeO_2 , independentemente da temperatura de calcinação, apresentaram características esperadas, como a fácil mobilidade de átomos de oxigênio na superfície, facilitando a formação de acetona e do radical acetato que favorece a formação de CO_2 e a diminuição de grupos metila.

Além da acetona, os suportes de CeO_2 apresentaram outro produto que não participa da rota de reforma do etanol, eteno. Porém, os suportes de Nb_2O_5 foram os que apresentaram maior vazão desse produto e conseqüentemente, maior formação de coque, principalmente na reforma com vapor d'água.

De acordo com análises de caracterização de DTP- CO_2 , a formação de eteno está íntima e diretamente ligada à quantidade de grupos hidroxilas na superfície do catalisador. A dopagem do suporte Nb_2O_5 com Na_2O fez com que a quantidade de grupos hidroxilas diminuísse da mesma forma que a vazão de eteno produzido no teste com esse suporte dopado também diminuiu. Além desses efeitos, na análise de termogravimetria o suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ usado apontou menor perda de massa entre os três suportes de Nb_2O_5 .

Os testes realizados por reforma oxidativa demonstraram que a presença de oxigênio favoreceu o aumento significativo na produção de eteno em todos os suportes e de acetona nos suportes de CeO_2 . Além disso, na presença de oxigênio a perda de massa dos suportes usados, na análise de termogravimetria, foi reduzida quando comparada à perda dos suportes utilizados na reforma com vapor d'água.

Os testes de reforma oxidativa realizados com o vidro e os seis suportes, revelaram que as reações de oxidação do etanol, parcial e completa, são influenciadas pelo catalisador utilizado, de forma que os suportes de CeO_2 apresentaram seletividade a reação de oxidação parcial, os suportes de Nb_2O_5 a oxidação completa e o vidro apresentou alta seletividade a acetaldeído, também um produto de oxidação do etanol.

Dentre os seis suportes testados, o suporte que apresentou menor quantidade de produtos indesejáveis, como eteno e acetaldeído, foi o $\text{CeO}_2\text{-800}$.

Além disso, esse suporte apresentou menor formação de coque, menor vazão de CO, e boa vazão de H₂.

Devido às boas características apresentadas pelo suporte CeO₂-800, ele foi selecionado para a etapa do estudo estatístico, de forma que a fase ativa foi impregnada nesse suporte.

O estudo estatístico revelou informações de grande relevância. Com o estudo da contribuição de cada um dos fatores empregados (Cu, Ni, temperatura e razão O₂/C₂H₅OH), foi possível estruturar um esquema de possíveis reações sugeridas pelas equações dos modelos de regressão das vazões de cada produto e da conversão (Figura 5-38).

Observou-se que o cobre apresentou significância apenas na vazão de eteno, pois ele dificulta a formação do mesmo, assim favorecendo outra rota reacional.

O níquel, diferentemente do cobre, apresentou importância significativa nas vazões de diferentes produtos. Ele inibiu as rotas de reações paralelas, como as de produção de eteno e de acetona e favoreceu a rota de reforma do metano.

Pelas equações dos modelos de regressão ajustados, pode-se visualizar a capacidade do Ni de catalisar reações como de desidrogenação do etanol, de quebra da ligação de carbono e a reforma do metano. Mas possivelmente, o níquel atuou na desativação do catalisador, favorecendo a formação de coque.

A influência da temperatura foi observada, na maioria das equações, como um dos fatores de interação. Pôde-se sugerir que o aumento de temperatura favorece a rota de reforma do etanol por vapor d'água, assim como favorece a reforma do metano, quando aliado ao níquel.

Com relação ao oxigênio, observou-se que a presença de O₂ catalisa a formação de radicais oriundos de abstrações de átomos de hidrogênio realizadas por grupos OH na superfície do catalisador. Além disso, a presença de oxigênio também mostrou significância na produção de eteno, de CH₄ e quando aliada ao Ni, provocou desativação do catalisador.

O estudo estatístico viabilizou a sugestão de rotas reacionais para os testes catalíticos realizados de forma que identificaram, em alguns casos, os fatores com importância significativa para cada passo que a reação seguiu.

Uma das grandes contribuições desse trabalho foi o método utilizado para avaliar os testes catalíticos e sugerir rotas reacionais. O estudo estatístico para a

construção de modelos de regressão para diferentes produtos e para a conversão do etanol foi um método inovador e coerente, tanto com os dados experimentais como com os dados da literatura.

Assim, pode-se afirmar que o estudo aplicado nesse trabalho contribuiu para o conhecimento e a dissolução de parte da complexidade que a reforma do etanol apresenta.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, C. G. *et al.* Reactions over Cu/Nb₂O₅ 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. *et al.* Production of hydrogen from bioethanol in Cu–Ni/Nb_xO_y catalysts obtained by different preparation methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 8111–8119, 2016.
- AUPR, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, p. 263–267, 2002.
- ÁVILA-NETO, C. N. *et al.* Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved Oes XAFS analysis. **Journal of Catalysis**, v. 287, p. 124–137, mar. 2012.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BARROSO, M. N. *et al.* CoZnAl catalysts for ethanol steam reforming reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 225–232, 2010.
- BASAGIANNIS, A. C.; PANAGIOTOPOULOU, Æ. P.; VERYKIOS, X. E. Low Temperature Steam Reforming of Ethanol Over Supported Noble Metal Catalysts. p. 2–12, 2008.
- BENNICI, S.; PAVLOVI, V. Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb₂O₅ e MeO₂ (Me= Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 146, p. 337–345, 2014.
- BESTE, A.; OVERBURY, S. H. Pathways for Ethanol Dehydrogenation and Dehydration Catalyzed by Ceria (111) and (100) Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 2447–2455, 2015.
- BICHON, P. *et al.* Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 1–2, p. 38–45, 22 abr. 2008.
- BISWAS, P.; KUNZRU, D. Steam reforming of ethanol on Ni–CeO₂–ZrO₂ catalysts: Effect of doping with copper, cobalt and calcium. **Catalysis Letters**, v. 118, n. 1–2, p. 36–49, 2007.
- CAI, W. *et al.* Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 96–107, 2008.
- CALLES, J. A. *et al.* Effect of Ce and Zr Addition to Ni/SiO₂ Catalysts for Hydrogen

Production through Ethanol Steam Reforming. **Catalysis**, v. 5, p. 58–76, 2015.

CANGIANO, M. D. L. A. *et al.* A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides. **Materials Characterization**, v. 61, n. 11, p. 1135–1146, nov. 2010.

CANTÃO, F. D. O. *et al.* Utilization of Sn/Nb₂O₅ composit for the removal of methylene blue. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 528–531, 2010.

CAVALLARO, S. *et al.* Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 123, n. 1, p. 10–16, 2003.

CHEN *et al.* Effects of the pretreatment of CuNi/SiO₂ on ethanol steam reforming: Influence of bimetal morphology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 509–519, abr. 2014.

CHEN, H.-L.; LIU, S.-H.; HO, J.-J. Theoretical calculation of the dehydrogenation of ethanol on a Rh/CeO₂(111) surface. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 111, p. 14816–14823, 2006.

CHEN, L. *et al.* Carbon monoxide-free hydrogen production via low-temperature steam reforming of ethanol over iron-promoted Rh catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 197–200, 2010.

CHEN, L. *et al.* Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16321–16332, 2012.

CHEN, L. C.; LIN, S. D. Effects of the pretreatment of CuNi/SiO₂ on ethanol steam reforming: Influence of bimetal morphology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 509–519, 2014.

CHEN, L.-C.; LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3–4, p. 639–649, 2011.

CHOI, Y. *et al.* A DFT + U computational study on stoichiometric and oxygen deficient M–CeO₂ systems (M = Pd₁, Rh₁, Rh₁₀, Pd₁₀ and Rh₄Pd₆). **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 22588–22599, 2014.

CHOONG, C. K. S. *et al.* Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni Al₂O₃: II . Acidity/basicity , water adsorption and catalytic activity. **“Applied Catalysis A, General”**, v. 407, n. 1–2, p. 155–162, 2011.

CHOONG, C. K. S. *et al.* Rh-Fe/Ca–Al₂O₃: A Unique Catalyst for CO-Free Hydrogen Production in Low Temperature Ethanol Steam Reforming. **Topics in Catalisys**, v. 57, p. 627–636, 2014.

CNX. **CNX**. Disponível em: <<http://archive.cnx.org/contents/ae596b60-b3d5-44e2-9f5f-a66aae8206e4@3/calcium-the-archetypal-alkaline-earth-metal>>. Acesso em: 21 nov. 2016.

COSTA, L. O. O. *et al.* Rh/CeO₂ catalyst preparation and characterization for hydrogen production from ethanol partial oxidation. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 440–449, 2007.

DA SILVA, A. M. *et al.* The effect of space time on Co/CeO₂ catalyst deactivation during oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 8, p. 736–740, 31 mar. 2010.

DANCINI-PONTES, I. **Avaliação de Parâmetros na Reforma do Etanol: Oxidativa e a Vapor d'Água**, (2014).

DANCINI-PONTES, I. *et al.* Influence of the CeO₂ and Nb₂O₅ supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H₂ production. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 66–74, 2015a.

DANCINI-PONTES, I. *et al.* Insights into ethanol decomposition over Pt: A DFT energy decomposition analysis for the reaction mechanism leading to and CH₄. “**Applied Catalysis A, General**”, v. 491, p. 86–93, 2015b.

DE LIMA, S. M. *et al.* Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 268–281, 2009a.

DE LIMA, S. M. *et al.* Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1–2, p. 110–123, 2009b.

DE OLIVEIRA JARDIM, E. *et al.* High performance of Cu/CeO₂-Nb₂O₅ catalysts for preferential CO oxidation and total combustion of toluene. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 129–137, 2015.

DE SOUZA, E. F. *et al.* Combined DFT and experimental study of the dispersion and interaction of copper species in Ni-CeO₂ nanosized solid solutions. **RSC Adv.**, v. 6, n. 6, p. 5057–5067, 2016.

DELUGA, G. A. *et al.* Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. **Science (New York, N.Y.)**, v. 303, n. 5660, p. 993–7, 13 fev. 2004.

DÉSAUNAY, T. *et al.* Surface-dependent oxidation of H₂ on CeO₂ surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 193–201, 2013.

DÖMÖK, M. *et al.* Promoting Mechanism of Potassium in the Reforming of Ethanol on Pt/Al₂O₃ Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 126, n. 1–2, p. 49–57, 2008.

DURGASRI, D. N. *et al.* Nanosized CeO₂-Gd₂O₃ Mixed Oxides: Study of Structural Characterization and Catalytic CO Oxidation Activity. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 6, p. 971–979, 2014.

FERENCZ, Z. *et al.* Effects of Support and Rh Additive on Co-Based Catalysts in the Ethanol Steam Reforming Reaction. 2014.

FERRIN, P. *et al.* Modeling Ethanol Decomposition on Transition Metals: A

Combined Application of Scaling and Brønsted - Evans - Polanyi Relations. **Journal American Chemical Society**, v. 131, p. 5809–5815, 2009.

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

FRUSTERI, F. *et al.* H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 611–615, 2004.

FURTADO, A. C. *et al.* Support influence on Ni-Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 9653–9662, 2011a.

FURTADO, A. C. *et al.* Support influence on Ni-Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9653–9662, 2011b.

GALETTI, A. E. *et al.* Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. Influence of Ce addition on carbon deposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 1, p. 94–102, 2008.

GATES, S. M.; RUSSELL, J. N.; YATES, J. T. BOND ACTIVATION SEQUENCE OBSERVED IN THE CHEMISORPTION AND SURFACE REACTION OF ETHANOL ON Ni(III). **Surface Science**, v. 171, p. 111–114, 1986.

GÓMES-CORTÉS, A. *et al.* Selective CO oxidation in excess of H₂ over high-surface area CuO/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 743–749, 2008.

GRASCHINSKY, C. *et al.* Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 10118–10124, 2012.

GRASCHINSKY, C. *et al.* Ethanol Oxidative Steam Reforming over Rh(1%)/MgAlO₄/Al₂O₃ Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 15348–15356, 2014.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Londres: Academic Press, INC., 1982.

GRELUK, M. *et al.* Comparative study on steam and oxidative steam reforming of ethanol over 2KCo/ZrO₂ catalyst. **Catalysis Today**, v. 242, p. 50–59, 2015.

GUARIDO, C. E. M. *et al.* Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3–4, p. 252–257, 2009.

HAKIM, L. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni/Ce/Cu hydroxyapatite-supported catalysts. **Chemical Papers**, v. 67, n. 7, p. 703–712, 2013.

HAN, X. *et al.* Low CO content hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over CuO-CeO₂ catalysts at low-temperature. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 861–868, 2013.

HILL, C. G. J. **AN INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING KINETICS & REACTOR DESIGN**, 1977.

HOU, T. *et al.* Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts in a micro-channel reactor. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 255, p. 149–155, 2014.

HU, X.; ZHANG, L.; LU, G. Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 427–428, n. 3, p. 49–57, 2012.

HUNG, C.-C. *et al.* Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production on M/Al₂O₃. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 6, p. 4955–4966, 2012.

IGLESIA, E. *et al.* Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. **Catalysis Today**, v. 38, p. 339–360, 1997.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Energy technology initiatives**. Disponível em: <<http://www.iea.org/techinitiatives/end-use-transport/advancedfuelcells/>>. Acesso em: 29 maio. 2014a.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Bioenergy**. Disponível em: <<http://www.iea.org/topics/renewables/subtopics/bioenergy/>>. Acesso em: 24 set. 2014b.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Energy Statistics. **Statistics**, 2016.

KHAN, J.; JAIN, I. P. Catalytic effect of Nb₂O₅ on dehydrogenation kinetics of NaAlH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 8264–8270, 2016.

KNOZINGER, H.; BUHL, H.; KOCHLOEFL, K. The Dehydration of Alcohols on Alumina. **Journal of Catalysis**, v. 68, p. 57–68, 1972.

KUGAI, J. *et al.* Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 238, n. 2, p. 430–440, 2006.

KULKARNI, D.; WACHS, I. E. Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies. **Applied Catalysis A: General**, v. 237, p. 121–137, 2002.

LIN, J. *et al.* Molecular catalysis for the steam reforming of ethanol. **Sci China Chem**, v. 58, n. 1, p. 60–78, 2015.

LIN, J.-H. *et al.* Hydrogen production by water–gas shift reaction over bimetallic Cu–Ni catalysts supported on La-doped mesoporous ceria. **Applied Catalysis A: General**, v. 387, n. 1–2, p. 87–94, 2010.

LIN, S. S. Y.; KIM, D. H.; HA, S. Y. Metallic phases of cobalt-based catalysts in ethanol steam reforming: The effect of cerium oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 69–77, 2009.

- LIU, B. *et al.* Interfacial Effects of CeO₂ -Supported Pd Nanorod in Catalytic CO Oxidation: A Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 23, p. 12923–12934, 2015a.
- LIU, Y. H. *et al.* Synthesis and character of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles by the precipitation method. **Metalurgija**, v. 53, n. 4, p. 463–465, 2014.
- LIU, Z. *et al.* Mechanistic Insights of Ethanol Steam Reforming over Ni-CeO_x (111): The Importance of Hydroxyl Groups for Suppressing Coke Formation. **The Journal of Physical Chemistry C**, n. 111, p. 18248–18256, 2015b.
- LLORCA, J. *et al.* Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 306–317, 2002.
- LLORCA, J. *et al.* Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. **Journal of Catalysis**, v. 222, p. 470–480, 2004.
- MAIA, T. A. *et al.* Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/γ-Al₂O₃. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 339–345, 2007.
- MARIÑO, F. *et al.* Synthesis of Copper-Promoted CeO₂ Catalysts. **che**, v. 18, n. 7, p. 1945–1950, 2006.
- MATOS, J. *et al.* Functional nanostructured catalysts based on the niobates to the dry methane reforming and ethylene homologation reactions. **Fuel**, v. 107, p. 503–510, 2013.
- MATTOS, L. V. *et al.* Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 4094–4123, 2012.
- MEHER, S. K.; RAO, G. R. Tuning, via counter anions, the morphology and catalytic activity of CeO₂ prepared under mild conditions. **Journal of colloid and interface science**, v. 373, n. 1, p. 46–56, 2012.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **Balanco Energético Nacional 2015: Ano Base 2014**, 2015.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments Eighth Edition**. (2013).
- MORAES, T. S. *et al.* Effects of Ceria Morphology on Catalytic Performance of Ni/CeO₂ Catalysts for Low Temperature Steam Reforming of Ethanol. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 4–6, p. 281–294, 2015.
- MORAES, T. S. *et al.* Ethanol conversion at low temperature over CeO₂—Supported Ni-based catalysts. Effect of Pt addition to Ni catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 754–768, 2016.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido.

Quimica Nova, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Pesquisa para dados de espécies através da fórmula química**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>>. Acesso em: 6 jan. 2014.

NICHELE, V. *et al.* Bimetallic Ni-Cu Catalysts for the Low-Temperature Ethanol Steam Reforming: Importance of Metal-Support Interactions. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 2, p. 549–558, 2015.

NISHIGUCHI, T. *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.

OSORIO-VARGAS, P. *et al.* Improved stability of Ni/Al₂O₃ catalysts by effect of promoters (La₂O₃, CeO₂) for ethanol steam-reforming reaction. **Catalysis Today**, v. 259, p. 27–38, 2015.

OUYANG, J. *et al.* Surface status and reduction behavior of porous ceria (CeO₂) via amended EISA method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 606, p. 236–241, 2014.

PÉREZ-HERNÁNDEZ, R. *et al.* Synthesis and characterization of bimetallic Cu-Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 17, p. 4569–4576, 2008.

PORTAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Biomassa**. Disponível em: <http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID_conteudo=1&ID_area=2&ID_sub_area=2>. Acesso em: 9 jun. 2014.

RAMANJANEYA REDDY, G.; CHENNAKESAVULU, K. Synthesis and characterization of Nb₂O₅ supported Pd (II)@ SBA15: Catalytic activity towards oxidation of benzhydrol and Rhodamine-B. **Journal of Molecular Structure**, v. 1075, p. 406–412, 2014.

RAO, G. R. *et al.* Nature and catalytic activity of bimetallic CuNi particles on CeO₂ support. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 140–147, 2012.

RIBEIRO, M. C. *et al.* Ethanol Steam Reforming: Higher Dehydrogenation Selectivities Observed by Tuning Oxygen-Mobility and Acid/Base Properties with Mn in CeO₂ MnO_x SiO₂ Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 56, p. 1634–1643, 2013.

RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES, N. R. C. Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 29, p. 1–7, 2007.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Activity of Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v. 31, p. 173–199, 1973.

SAEKI, T. *et al.* Synergistic effects of CeO₂ -supported bimetallic Ni–Cu, Co–Cu, and Ni – Fe catalysts on steam reforming of ethanol. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 123, n. 10, p. 955–960, 2015.

SARATHY, S. M. *et al.* Alcohol combustion chemistry. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 44, p. 40–102, 2014.

SAWABE, K.; YOSHIKAWA, Y.; SATSUMA, A. Density-Functional Theoretical Study on the Role of Lewis and Brønsted Acid Sites on CeO₂ (110) Surfaces for Nitrile Hydration. **Topics in Catalysis**, v. 57, p. 1094–1102, 2014.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**, 2011.

SENANAYAKE, S. D. *et al.* Water – Gas Shift and CO Methanation Reactions over Ni–CeO₂ (111) Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 54, p. 34–41, 2011.

SILVA, E. P. **Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1991.

SILVA, G. *et al.* Ethanol Oxidation: Kinetics of the α -Hydroxyethyl Radical + O₂ Reaction. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p. 8923–8933, 2009.

SING, K. S. W. *et al.* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SINGHTO, W.; LAOSIRIPOJANA, N ASSABUMRUNGRAT, S CHAROJROCHKUL, S. Steam reforming of bio-ethanol over Ni on Ce-ZrO₂ support: influence of redox properties on the catalyst reactivity. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 28, p. 1251–1264, 2006.

SIVARAMAKRISHNAN, R. *et al.* Rate Constants for the Thermal Decomposition of Ethanol and Its Bimolecular Reactions with OH and D: Reflected Shock Tube and Theoretical Studies. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 9425–9439, 2010.

SOUZA, A. C. C. DE. ENSINANDO OS PRINCÍPIOS BÁSICOS DA REFORMA A VAPOR PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO. **Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia**, 2004.

TRAN, L.; GLAUDE, P.; FOURNET, R. Experimental and Modeling Study of Premixed Laminar Flames of Ethanol and Methane. 2013.

TRANE-RESTRUP, R.; DAHL, S.; JENSEN, A. D. ScienceDirect Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts: Effect of feed composition on catalyst stability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 15, p. 7735–7746, 2014.

U.S. DOE. **Revolution... Now: The Future Arrives for Five Clean Energy Technologies - 2016 Update**, (2015).

UNGUREANU, A. *et al.* Composition-dependent morphostructural properties of Ni-Cu oxide nanoparticles confined within the channels of ordered mesoporous SBA-15 silica. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 8, p. 3010–25, 24 2013.

VÉDRINE, J. C. *et al.* Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1–2, p. 3–15, 1996.

WANG, F. *et al.* Ethanol steam reforming over Ni and Ni–Cu catalysts. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1–2, p. 31–36, 2009.

XU, S.; LIN, M. C. Theoretical study on the kinetics for OH reactions with CH₃OH and C₂H₅OH. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 159–166, 2007.

XU, W. *et al.* Steam Reforming of Ethanol on Ni/CeO₂: Reaction Pathway and Interaction between Ni and the CeO₂ Support. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 975–984, 2013.

YEE, A.; MORRISON, S. J.; IDRIS, H. A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pt/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR. **Journal of Catalysis**, v. 186, p. 279–295, 1999.

ZÁDOR, J. *et al.* The reaction of hydroxyethyl radicals with O₂: A theoretical analysis and experimental product study. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32, p. 271–277, 2009.

ZAKI, M. I. *et al.* Adsorption and surface reactions of pyridine on pure and doped ceria catalysts as studied by infrared spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 51, p. 209–220, 1989.

ZHANG, B. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst: Reaction mechanism and stability of the catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 16, p. 4377–4386, 2008.

ZHENG, J.; TRUHLAR, D. G. Multi-path variational transition state theory for chemical reaction rates of complex polyatomic species: ethanol + OH reactions. **Faraday Discussions**, v. 157, p. 59–88, 2012.

ZHOU, X.; SHEN, Y. A comparative study of pure nickel and the Ni–CeO₂ nanocrystalline coatings: microstructural evolution, oxidation behavior, and thermodynamic stability. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 3755–3774, 2014.

ZOU, J. *et al.* Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalyst: Effect of the calcination temperature. **Fuel**, v. 159, p. 741–750, 2015.