



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



RODRIGO VEIGA TENÓRIO DE ALBUQUERQUE

Efeito de promotores básicos no desempenho de catalisadores do tipo Ni/CeO₂ na reforma a vapor do etanol

Salvador-Bahia

2011

RODRIGO VEIGA TENÓRIO DE ALBUQUERQUE

**Efeito de promotores básicos no desempenho de catalisadores
do tipo Ni/CeO₂ na reforma a vapor do etanol**

**Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal da Bahia, como parte
dos requisitos necessários à obtenção do
Título de Doutor em Química**

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador-Bahia

2011

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas graças alcançadas e pelo equilíbrio nos momentos difíceis.

À minha família que dedicou amor, tempo e dinheiro na minha formação profissional.

À professora Dr^a Maria do Carmo Rangel pela orientação, atenção e pelas oportunidades de crescimento pessoal, profissional e pelos conhecimentos adquiridos ao longo desse trabalho.

À minha namorada **Cássia** pelo amor e pela ajuda nos momentos difíceis.

Às professoras Dr^a Vanderlúcia Fonseca de Paula e Marina Menezes, da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, pela oportunidade de utilizar a estrutura de seus laboratórios para a preparação os catalisadores.

À professora Dr^a Marina Menezes (UESB), ao Prof. Dr. Fábio de Souza Dias (UFRB) e à discente Thaís de Souza Neri (UESB) pela ajuda no desenvolvimento da metodologia analítica e na análise química elementar dos catalisadores.

À professora Dr^a Elisabete Moreira Assaf pela oportunidade de realizar os experimentos de reforma a vapor do etanol na Universidade de São Paulo, campus de São Carlos.

Ao grande amigo Jorge Bellido pela ajuda na realização dos experimentos de atividade catalítica, pelas acaloradas discussões sobre o trabalho, pelos momentos de descontração e amizade durante as diversas vezes que estive em São Carlos.

À Cecília da Universidade de São Paulo pelas medidas de área superficial específica.

A Thiago do Laboratório de Análise Instrumental da USP pelas Análises de DRS UV-vis.

À Thaísa Maia (USP) e Edilene Silva (UFSCar) pelas análises de difração de raios X.

Ao Dr. Javier Mário Grau (INCAPE-ARG) pela valiosa ajuda no desenvolvimento da metodologia de análise de FTIR usando monóxido de carbono como molécula sonda para os catalisadores preparados nesse trabalho.

Ao meu **amigo-irmão** Fábio de Souza Dias pela amizade construída ao longo desses 10

anos, desde a graduação na UNEB.

Aos amigos-professores do Departamento de Química e Exatas da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, em especial a: Rosane, Baraquízio, Nemésio, Cândido, Adriana, Rosane, Luiz Gesteira, Vanda, Joélia, Siméia, Suzimone, Marcelo, Andréia, Marina, Sulene, Renê, Simone, Alcione, entre outros, pelo incentivo constante no término desse trabalho. Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Luiz Augusto Martins Cardoso pelas longas horas de conversas, de sábios conselhos, amizade e respeito (Nunca esquecerei das suas palavras amigo. Obrigado!).

Ao Dr. Marco André Fraga (INT) pelas análises de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono.

A Thales Félix Meira, secretário do Departamento de Química e Exatas, pela ajuda na impressão das cópias finais da tese.

Aos amigos que fiz na Universidade de São Paulo: Jorge, Eurico, Thaísa, Amanda, Alessandra, Yvan, Flávio, Cecília, entre outros, que me deixaram completamente à vontade e me receberam de braços abertos.

Aos amigos do GECCAT: Jadson, Paulo Nobre, Márcio Luiz, Danna, Peterson, Antônia, Juliana, Simone, Manuela, Cristiane, entre outros. Um agradecimento especial à Marcinha e Sirlene que também se dedicaram para que a minha distância da UFBA fosse minimizada.

Aos funcionários do IQ-UFBA, em especial a Reizinho, Cristóvão e Paulo.

Durante a realização deste trabalho mais do que artigos ou trabalhos em congressos, os verdadeiros frutos colhidos foram a amizade, o crescimento profissional e como ser humano, conquistadas durante a minha caminhada, assim que peço desculpas se algum nome não foi citado, pois foram muitos que contribuíram de forma direta ou indireta na conclusão deste trabalho, então àqueles que eventualmente não tenham sido citados, expressei minha humilde e eterna gratidão.

RESUMO

Nos dias atuais, o desenvolvimento de tecnologias baseadas na utilização de combustíveis limpos tem despertado, cada vez mais, o interesse da comunidade científica. Uma das opções mais atrativas é a utilização do hidrogênio como combustível, em substituição à gasolina e o diesel, que tem se mostrado bastante promissora, pois a sua combustão é praticamente livre de emissão de poluentes e eles pode ser obtido de forma sustentável, através da reação do bio-etanol com vapor d' água. Neste contexto, no presente trabalho estudou-se o efeito de promotores básicos (magnésio, cálcio, estrôncio e bário), bem como o efeito de diferentes teores de cálcio, visando ao desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos a hidrogênio na reforma a vapor do etanol, com elevada resistência à deposição do coque. Foram preparados catalisadores baseados em níquel (15% m/m) suportado em óxido de cério, promovidos na relação Ni/P = 10 (P= magnésio, cálcio, estrôncio e bário) e materiais contendo diferentes teores de cálcio (Ni/Ca = 5, 10 e 20). Os catalisadores foram caracterizados por análise química elementar, difração de raios X, medidas de área superficial específica, espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta e visível, termodesorção programada de dióxido de carbono, redução termoprogramada e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier de monóxido de carbono quimissorvido. Os catalisadores foram avaliados, na faixa de 400 a 700 °C, na reforma a vapor do etanol em diferentes relações vapor/etanol (0, 3 e 5). Os catalisadores apresentaram a fase cúbica do óxido de cério e do óxido de níquel. A deposição do níquel promoveu uma diminuição acentuada das áreas superficiais específicas dos catalisadores, em relação aos suportes preparados. Os promotores afetaram o tamanho de partícula e a força de interação entre o óxido de níquel e o suporte, gerando espécies com diferentes características redutoras; os sólidos contendo magnésio e cálcio apresentaram as partículas menores e menos redutíveis. Observou-se que o teor de cálcio afeta a redutibilidade e o tamanho de partícula do óxido de níquel, sendo o sólido com a razão Ni/Ca= 10 o menos redutível e com partículas em interação mais forte com o suporte. A introdução do magnésio e do cálcio, nos catalisadores, aumentou a força dos sítios básicos fortes e moderados, enquanto o estrôncio e o bário levaram a uma diminuição desse parâmetro. A interação entre o níquel com o estrôncio ou bário levou à formação de espécies metálicas ricas em elétrons, enquanto o magnésio e o cálcio formaram sítios com deficiência eletrônica. Os catalisadores promovidos com magnésio e cálcio mostraram-se mais seletivos a hidrogênio na reforma a vapor do etanol, com menor produção de coque. Isto foi atribuído à maior interação das espécies de níquel metálico com o suporte e à maior capacidade desses materiais ativarem as moléculas de água e dióxido de carbono, que eliminam o coque formado. O catalisador contendo relação Ni/Ca= 10 foi o mais ativo e seletivo a hidrogênio na reforma a vapor do etanol, sendo o mais promissor para a reação. Este desempenho foi atribuído à formação de espécies de níquel em interação mais forte com o suporte e com maior densidade de vacâncias de oxigênio superficiais, que participam do mecanismo redox de ativação da molécula de água.

Palavras-chave: hidrogênio, reforma a vapor, etanol, níquel, óxido de cério, cálcio

ABSTRACT

Nowadays, the development of technologies based on the use of clean fuels has increasingly attracted the interest of scientific community. One of the most attractive options is the use of hydrogen as a fuel to replace gasoline and diesel, which have been shown as very promising, because its combustion is practically free of emissions and they can be obtained in a sustainable way, by reaction of bio-ethanol with water vapor. In this context, the effect of basic promoters (magnesium, calcium, strontium and barium) as well as the effect of different contents of calcium, was studied in this work, aiming to develop active and selective catalysts, with high resistance against coke deposition, to produce hydrogen by steam reforming of ethanol. Catalysts based on nickel (15 % w/w) supported on promoted ceria in a Ni/P= 10 (P= magnesium, calcium, strontium and barium) molar ratio and materials containing different concentrations of calcium (Ni/Ca = 5, 10 and 20) were prepared. The catalysts were characterized by elemental chemical analysis, X-ray diffraction, specific surface area measurements, ultraviolet and visible diffuse reflectance spectroscopy, carbon dioxide thermoprogrammed desorption, thermoprogrammed reduction and Fourier transform infrared spectroscopy of chemisorbed carbon monoxide. The catalysts were evaluated in the range from 400 to 700 °C in the steam reforming of ethanol under different steam to ethanol ratios (0, 3 and 5). The catalysts showed the cubic phase of cerium oxide and nickel oxide. The deposition of nickel caused a strong decrease in specific surface area of catalysts, compared to the supports. The promoters have affected the particle size and the interaction between nickel oxide and support, generating species with different reducing properties; solids containing magnesium and calcium had shown the smallest and least reducible particles. It was observed that the calcium content affects the reducibility and the particle size of nickel oxide, being the solid with the Ni/Ca = 10 ratio the least reducible and with particles in the strongest interaction with the support. The introduction of magnesium and calcium in the catalysts increased the strength of moderate and strong basic sites, while strontium and barium caused a reduction of this parameter. The interaction between nickel with strontium or barium led to the formation of electron-rich metal species, while magnesium and calcium formed deficient electronic sites. The catalysts promoted with magnesium and calcium were more selective to hydrogen in steam reforming of ethanol, with lower production of coke. This was attributed to increased interaction of metallic nickel species with the support and the greater capacity of these materials activate the water molecules and carbon dioxide, which eliminate the coke formed. The catalyst containing the Ni/Ca molar ratio of 10 was the most active and selective to hydrogen in steam reforming of ethanol, being the most promising for the reaction. This performance was attributed to the formation of nickel species in stronger interaction with the support and with greater density of oxygen surface vacancies, which participate in the redox mechanism of activation of water molecule.

Keywords: hydrogen, steam reforming, ethanol, nickel, cerium oxide, calcium

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABELAS

1.0. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo geral	4
1.2.2. Objetivo específico	4
2.0. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. A importância do hidrogênio na economia mundial	5
2.2. Tecnologia das células a combustível	6
2.3. Processos convencionais de produção do hidrogênio	9
2.3.1. Processos eletroquímicos	9
2.3.2. Processos fotobiológicos	10
2.3.3. Processos fotoeletroquímicos	11
2.3.4. Processos termoquímicos	11
2.3.4.1. Reforma a vapor do gás natural	12
2.3.4.2. Reforma do gás natural com dióxido de carbono	16
2.3.4.3. Oxidação parcial do metano	18
2.3.4.4. Reforma autotérmica do metano	18
2.3.4.5. Reforma a vapor do etanol	19

2.3.4.5.1. Aspectos termodinâmicos da reforma a vapor do etanol.....	25
2.3.4.5.2. Catalisadores empregados na reforma a vapor do etanol.....	27
2.3.4.5.3. Processo de desativação dos catalisadores na reforma a vapor do etanol	32
3.0. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. Procedência dos materiais	35
3.2. Preparação dos catalisadores	36
3.2.1. Preparação dos suportes	36
3.2.2. Preparação dos catalisadores	36
3.3. Caracterização dos catalisadores	38
3.3.1. Análise química dos catalisadores	38
3.3.2. Difração de raios X	39
3.3.3. Medida de área superficial específica	40
3.3.4. Redução à temperatura programada	40
3.3.5. Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta e visível	41
3.3.6. Espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier usando monóxido de carbono como molécula sonda	41
3.3.7. Termodesorção de dióxido de carbono à temperatura programada	42
3.3.8. Avaliação dos catalisadores na reforma a vapor do etanol.....	42
4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Análise química elementar	45

4.2. Difração de raios X	46
4.2.1. Difração de raios X dos suportes	46
4.2.2. Difratoograma de raios X dos catalisadores	49
4.2.3. Estimativa do tamanho de partícula dos materiais obtidos	55
4.2.4. Difratoogramas de raios X dos catalisadores usados	58
4.3. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta e visível	58
4.3.1. Espectros de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos suportes catalíticos	58
4.3.2. Espectros de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos catalisadores obtidos	61
4.4. Medidas de área superficial específica	63
4.4.1. Medias de área superficial específica dos suportes catalíticos.....	63
4.4.2. Medidas de área superficial específica dos catalisadores	64
4.5. Redução à temperatura programada	65
4.5.1. Redução à temperatura programada dos suportes	65
4.5.2. Redução à temperatura programada dos catalisadores	68
4.6. Dessorção termoprogramada de dióxido de carbono	77
4.7. Espectroscopia na região do infravermelho por transformadas de Fourier monóxido de carbono quimissorvido	82
4.8. Avaliação da atividade dos catalisadores na reforma a vapor do etanol	87
4.8.1. Influência da temperatura de reação no desempenho do catalisador baseada em céria	87
4.8.2. Influência do conteúdo de vapor d'água no desempenho do catalisador de níquel suportada em céria	96

4.8.3. Influência da natureza dos promotores básicos na reforma a vapor do etanol	102
4.8.4. Reação de decomposição do etanol	116
5.0. CONCLUSÕES.....	121
6.0. PERSPECTIVAS	124
7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível	7
Figura 2.2. Esquema simplificado de uma unidade de reforma a vapor do metano (Adaptado de ARMOR, 1999)	13
Figura 2.3. Processo de produção renovável de hidrogênio e eletricidade através do etanol derivado da biomassa com emissão zero de poluentes (Adaptado de CAVALLARO et al., 2003)	21
Figura 2.4. Esquema de reações básicas na reforma a vapor do etanol (VISCAINO et al., 2006)	23
Figura 3.1. Esquema do teste catalítico usado na avaliação das amostras	43
Figura 4.1. Difratoograma de raios X do óxido de cério (Amostra C) utilizado como suporte dos catalisadores	47
Figura 4.2. Difratoograma de raios X dos suportes. Amostras MC, CC, SC, BC: óxido de cério dopado com magnésio, cálcio, estrôncio, bário. Amostras CC, CC5 e CC20: níquel suportado sobre óxido de cério modificados com cálcio, com relações atômicas (teóricas) Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente. cálcio 0/5 e cálcio 0/20 (molar), respectivamente	48
Figura 4.3. Difratoogramas de raios X dos catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (■): fase cúbica do óxido de cério e (○): fase cúbica do óxido de níquel	50
Figura 4.4. Difratoogramas de raios X dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio. Amostras NCC, NCC5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério	

modificado com cálcio com relações atômicas Ni/Ca = 10; 5 e 20, respectivamente.

(■): fase cúbica do óxido de cério e (○): fase cúbica do óxido de níquel. 53

Figura 4.5. Difratogramas de raios X do óxido de cério puro (Amostra C) antes e após a redução (Amostra C-reduzida) com hidrogênio a 600 °C, por 2h 54

Figura 4.6. Difratogramas de raios X dos catalisadores preparados e reduzidos com hidrogênio a 600 °C, por 2 h. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (■): fase cúbica do óxido de cério e (●): níquel metálico. 55

Figura 4.7. Difratogramas de raios X dos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol a 600 °C, por 2 h. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (■): fase cúbica do óxido de cério; (○): fase cúbica do óxido de níquel; (●): níquel metálico; (□): carbono grafite 59

Figura 4.8. Espectro de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível do suporte, óxido de cério (Amostra C). 60

Figura 4.9. Espectro de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos suportes. Amostras MC, CC, SC, BC: óxido de cério dopado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Amostras CC, CC5 e CC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas (teóricas) Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente. 60

Figura 4.10. Espectros de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e

visível dos catalisadores . Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério, Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificados com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente62

Figura 4.11. Espectros de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos catalisadores preparados contendo diferentes teores de cálcio. Amostras NCC; NCC5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio com relações atômicas (teóricas) Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.62

Figura 4.12. Curva de redução termoprogramada do óxido de cério puro (Amostra C).65

Figura 4.13. Curvas de redução termoprogramada dos suportes. Amostra C: óxido de cério puro. Amostras MC, CC, SC, BC: óxido de cério dopado com magnésio, cálcio, estrôncio ou bário. Amostras CC, CC5 e CC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.67

Figura 4.14. Curvas de redução termoprogramada dos catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.69

Figura 4.15. Curvas de redução termoprogramada dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio. Amostras NCC; NCC5 e NCC20, níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relação atômica Ni/Ca = 10; 5 e 20, respectivamente.72

Figura 4.16. Curvas de redução termoprogramada deconvoluídas dos catalisadores.

(a) Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; (b) a (e) Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente..... 74

Figura 4.17. Curvas de redução termoprogramada deconvoluídas dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio. Amostra NCC5 (a), Amostra NCC10 (b) e Amostra NCC20 (c): níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio nas razões Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente. 76

Figura 4.18. Tipos de espécies formadas na interação entre o dióxido de carbono e a superfície do óxido de cério. (a): carbonato monodentado; (b): carbonato bidentado; (c) hidrogenocarbonato monodentado e (d): carboxilato. 77

Figura 4.19. Curvas de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono deconvoluídas dos catalisadores. (a) Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; (b) a (e) Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente (DIEZ et al., 2003; BINET et al., 1999). 80

Figura 4.20. Espectro de FTIR do monóxido de carbono quimissorvido sobre o catalisador baseado em níquel não promovido (Amostra NC). 85

Figura 4.21. Espectros de FTIR de monóxido de carbono quimissorvido sobre catalisadores baseados em níquel suportado em óxido de cério promovidos com magnésio (a), cálcio (b), estrôncio (c) e bário (d), obtidos à temperatura ambiente.. 86

Figura 4.22. Número de mols de produtos gasosos obtidos na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes temperaturas de operação (400, 500, 600

e 700 °C), empregando um razão água/etanol = 3 e fluxo de reagente de 2,5 ml.h⁻¹.

..... 88

Figura 4.23. Seletividades a produtos gasosos do catalisador de níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em função do tempo, na reforma a vapor do etanol em diferentes temperaturas, usando uma razão água/etanol = 3 e fluxo de reagentes de 2,5 ml.h⁻¹. (a) 400, (b) 500, (c) 600 e (d) 700 °C. (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ e (◄) C₂H₄..... 89

Figura 4.24. Energia livre de Gibbs (ΔG) em função da temperatura das reações de Boudouard (■) e de decomposição do metano (●) (TERRON, 2010). 94

Figura 4.25. Seletividade a produtos gasosos na reforma a vapor do etanol, durante 6 h de reação, do catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes relações H₂O/C₂H₅OH = 3 (a) e 5 (b). a 500°C e fluxo de reagentes de 2,5 e 3,2 ml.h⁻¹. (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ e (◄) C₂H₄. 65

Figura 4.26. Seletividade a produtos gasosos na reforma a vapor do etanol, durante 6 h de reação, do catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes relações H₂O/C₂H₅OH = 3 (a) e 5 (b), a 600 °C e fluxo de reagentes de 2,5 e 3,2 ml.h⁻¹. (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ e (◄) C₂H₄ 99

Figura 4.27. Número de mols de produtos gasosos obtidos na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, sobre o catalisador de níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) 500 e 600 °C, empregando razões água/etanol 3 e 5 fluxo de reagente de 2,5 ml.h⁻¹ 99

Figura 4.28. Número de mols de produtos gasosos obtidos sobre os catalisadores, na reforma a vapor do etanol, durante 6 h, conduzida a 600 °C, usando uma razão água/etanol = 3, fluxo de reagentes de 2,5 ml.h⁻¹. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de

cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostra C: óxido de cério puro. 104

Figura 4.29. Seletividade a produtos gasosos dos catalisadores dopados, na reforma a vapor do etanol, durante 6 h de reação. (a): níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC); (b) a (e): Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: sólidos promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (f): óxido de cério puro (Amostra C). (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ (◄) C₂H₄ 105

Figura 4.30. Número de mols de produtos gasosos produzidos sobre os catalisadores contendo diferentes teores de cálcio na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, conduzida a 600 °C, usando uma razão água/etanol = 3 e fluxo de reagentes de 2,5 ml.h⁻¹. Amostras NCC5, NCC e NCC20: níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio nas razões molares Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério. 111

Figura 4.31 (a) a (c). Seletividade a produtos gasosos dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio na reforma a vapor do etanol, durante 6 h de reação. Amostras NCC5, NCC10 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio nas razões molares Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente. (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ (◄) C₂H₄. 112

Figura 4.32. Número de mols de produtos gasosos obtidos na decomposição do etanol, durante 5 h, conduzida a 600 °C e fluxo de etanol de 2,5 ml.h⁻¹, sobre os catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério, promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. 117

Figura 4.33. (a) a (e). Seletividade dos catalisadores a produtos gasosos durante a decomposição do etanol, conduzida a 600 °C, por 5 h. Amostra NC: níquel suportado

em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ (◀) C₂H₄. 118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Tipos de célula a combustível e suas aplicações (WENDT, 2000).	08
Tabela 3.1. Identificação das amostras obtidas.	37
Tabela 4.1. Resultados de análise química elementar das amostras obtidas. Ni(%): percentual de níquel (m/m), P(%): percentual do promotor (m/m) e (Ni/P): relação molar entre o níquel e promotor utilizado. Amostra C: óxido de cério; Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado sobre óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras NCC, NCC5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.	47
Tabela 4.2. Distâncias interplanares dos suportes obtidos. Amostra C: óxido de cério; Amostras MC, CC, SC e BC: óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras CC, CC5 e CC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas (teóricas) Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.	49
Tabela 4.3. Distâncias interplanares dos catalisadores. Amostra C: óxido de cério; Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras NCC, NCC5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.	51

Tabela 4.4. Tamanhos das partículas dos catalisadores estimados pela Equação de Scherrer. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.....	56
Tabela 3.1. Identificação das amostras obtidas.	37
Tabela 4.5. Valores de área superficial específica dos suportes. Amostra C: óxido de cério puro. Amostras MC, CC, SC, BC, CC5 e CC20: óxido de cério dopado com magnésio, cálcio, estrôncio, bário. Amostras NCC, NCC 5 e NCC20: suportes contendo diferentes teores de cálcio. Relações atômicas teóricas Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.	63
Tabela 4.6. Valores de área superficial específica dos catalisadores. Amostra C: óxido de cério; Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras NCC, NCC 5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério contendo relação atômica Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente	64
Tabela 4.7. Consumo de hidrogênio calculado a partir das curvas de redução à temperatura programada dos suportes preparados. Amostra C: óxido de cério; Amostras MC, CC, SC e BC: óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras CC5 e CC20: óxido de cério modificado com cálcio contendo Ni/Ca = 5 e 20, respectivamente.	68
Tabela 4.8. Consumo de hidrogênio calculado a partir das curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras	

NCC, NCC05, e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relação atômica Ni/Ca = 10; 5 e 20, respectivamente.73

Tabela 4.9. Basicidade dos catalisadores expressa como a quantidade de dióxido de carbono desorvida dos sólidos em função da temperatura. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.79

Tabela 4.10. Basicidade intrínseca dos catalisadores preparados. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.83

Tabela 4.11. Bandas de absorção na região do infravermelho e espécies correspondentes ao monóxido de carbono quimissorvido sobre o níquel à temperatura ambiente (MIHAILOV et al., 2001; PONCELET et al., 2005; HADJIIVANOV et al., 2001; ANDERSON et al., 2001).84

Tabela 4.12. Conversão do etanol e do vapor d' água sobre o catalisador de níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em função da temperatura, usando uma razão molar água/etanol = 3 e fluxo de reagentes de $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$, após 6 h de reação em cada temperatura.88

Tabela 4.13. Número de mols de hidrogênio e dióxido de carbono formado, por mol de etanol convertido (relação H_2/CO_2) e a quantidade de carbono formada após 6 h de reação, na reforma a vapor do etanol sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes temperaturas de operação, empregando uma razão molar água/etanol = 3 e fluxo de reagentes de reação $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$. Valores percentuais calculados em relação à massa de catalisador usado

durante o teste catalítico (0,150 g). 95

Tabela 4.14. Número de mols dos produtos líquidos por mol de etanol alimentado na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes temperaturas, usando uma razão molar água/etanol de 3 e fluxo de reagentes de $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$ 96

Tabela 4.15. Número de mols de hidrogênio e dióxido de carbono formado, por mol de etanol convertido (relação H_2/CO_2) e quantidade de carbono formada durante 6 h de reação, na reforma a vapor do etanol sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) conduzida a 500 e 600 °C, empregando vapor d'água em proporção estequiométrica (3) e excesso de vapor (5) e fluxo de reagentes de 2,5 e $3,2 \text{ ml.h}^{-1}$. Valores percentuais calculados a partir da relação entre a massa de coque formado e a massa de catalisador usado durante o teste catalítico. 100

Tabela 4.16. Número de mols dos produtos líquidos por mol de etanol alimentado na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) conduzida a 500 e 600 °C e empregando quantidade estequiométrica (3) e excesso de vapor (5) e fluxo de reagentes de 2,5 e $3,2 \text{ ml.h}^{-1}$ 101

Tabela 4.17. Conversão do etanol e do vapor d'água na reforma a vapor do etanol conduzida a 600 °C sobre os catalisadores: Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. 102

Tabela 4.18. Número de mols de hidrogênio e dióxido de carbono formado sobre os catalisadores obtidos, por mol de etanol convertido, relação H_2/CO_2 e quantidade de carbono formado após 6 h de reação, a 600 °C e fluxo de reagentes de $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$.

Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostra C: óxido de cério puro. Valores percentuais calculados em relação à massa de catalisador usado durante o teste catalítico (0,150 g)..... 107

Tabela 4.19. Conversão do etanol e do vapor d'água na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação e conduzida a 600 °C, sobre os catalisadores contendo diferentes teores de cálcio. Amostras NCC5, NCC10 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio nas razões molares Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente..... 111

Tabela 4.20. Relação H₂/CO₂, número de mols de hidrogênio e dióxido de carbono formados, em relação ao número de mols de etanol convertido e a quantidade de carbono formada durante a reação sobre os catalisadores preparados, contendo diferentes teores de cálcio. Amostra NCC5, NCC e NCC20: níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio com relações molares Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente.....37

Tabela 4.21. Conversão do etanol, quantidade de acetaldeído e de carbono formado durante a decomposição do etanol conduzida a 600 °C, por 5 h, sobre os catalisadores: Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. 116

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O modelo atual da produção de energia no mundo é dependente das jazidas de combustíveis fósseis e esgota os recursos naturais e deteriora as condições ambientais (BAIRD, 1999). Dessa forma, as questões relacionadas à poluição ambiental vêm recebendo cada vez mais atenção da comunidade acadêmica e industrial, em virtude do aumento das exigências dos órgãos regulamentadores (ACRES, 1994). Nesse contexto, a melhoria do padrão de vida da humanidade requer o aperfeiçoamento da qualidade da energia fornecida dentro de um processo de crescimento sustentável (ALDABÓ, 2004).

Nesse contexto, a energia exigida para estabelecer o desenvolvimento sustentável deve ser renovável, não poluente, facilmente armazenável e transportável, atendendo áreas de difícil acesso a formas tradicionais de energia, como eletricidade, além de permitir o seu uso eficiente. Diversos fatores indicam que, em um futuro próximo, o hidrogênio será essa energia (CHAMBERS, 2001).

A célula a combustível destaca-se dentre as diferentes tecnologias para a geração de energia sustentável, pois produz energia e eletricidade a partir de fontes renováveis com emissões de poluentes praticamente nulas. A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que combina hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade e água, podendo ser empregadas em aplicações móveis ou estacionárias, para uso residencial, comercial e industrial (WENDT et al., 2000). No setor de transportes, a célula a combustível pode ser empregada para a geração de energia em substituição aos tradicionais motores de combustão interna, o que beneficiaria caminhões, ônibus, automóveis, trens, navios e aviões. Os equipamentos eletrônicos como telefones celulares, computadores e sensores remotos, entre outros, também podem ser alimentados via célula combustível em substituição às baterias (NEBOJSA, 1996).

Como a maioria das células a combustível é alimentada com hidrogênio, que não é

uma fonte primária de energia, ele deve ser obtido a partir de outras fontes, sendo as mais comuns o gás natural, a gasolina, o diesel, o metanol e o etanol. Dentre estas, o gás natural é o menos poluente, mas ele ainda é considerado um sistema não sustentável, devido ao seu provável esgotamento. A produção via metanol é mais simples, mas envolve a utilização de matéria-prima de origem fóssil, tóxica e não renovável. A utilização de gasolina e diesel é ainda mais inconveniente pelo fato desses combustíveis possuírem uma composição química complexa, rica em compostos nitrogenados e sulfurados (BAIRD, 1999). Por outro lado, a produção do hidrogênio a partir do etanol possibilita uma maior eficiência energética quando comparada à reforma a vapor do gás natural, além de ser uma fonte renovável, menos poluente e de baixa toxicidade (NEBOJSA, 1996; HOLLAND et al., 2007).

Os estudos dedicados à reforma a vapor do etanol, assim como seu futuro desenvolvimento e aplicação industrial, são de grande interesse estratégico para o Brasil. Este país é o maior produtor mundial de álcool a partir da cana-de-açúcar, com linhas de distribuição e armazenamento já implantadas, movimentando cerca de 12 bilhões de dólares por ano (SAMPAIO et al., 2007).

Atualmente, no Brasil, um grande número de pesquisas tem direcionado seus esforços no desenvolvimento de sistemas que utilizem a reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio (SORDI et al., 2006), visando a abastecer, principalmente, grandes unidades de geração de energia estacionárias, em que se destacam a aplicação de células a combustível do tipo óxido sólido SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Dentro desse contexto, a reforma a vapor do etanol tem se tornada atrativa, pois as temperaturas de operação da célula a combustível de óxido sólido e a da reforma a vapor do etanol encontram-se dentro do mesmo intervalo, 500 a 1000 °C (WENDT et al., 2000; YAN et al., 2007; RECHE, 2004).

Um grande número de trabalhos mostrou que os metais nobres tais como o ródio, platina, paládio e rutênio, e metais não nobres, como níquel, cobalto e cobre apresentam atividade na reforma a vapor do etanol (VAIDYA e RODRIGUES, 2006; BENITO et al., 2005). Comercialmente o níquel tem sido largamente utilizado como catalisador na reforma a vapor do etanol, pois possui baixo custo e elevada resistência à desativação pelo monóxido de

carbono, amônia e gás sulfídrico (RAYMENT, 2003; HARYANTO et al., 2005). No entanto, um dos grandes problemas relacionados à sua utilização é a formação de grandes depósitos carbonáceos (coque) e a sinterização da fase ativa, devido às altas temperaturas de reação nas quais os catalisadores estão sujeitos (FRENI et al., 2002; VIZCAÍNO et al., 2008; FIERRO et al., 2005).

Visando a suprimir a formação de coque, muitos trabalhos abordaram o efeito de promotores básicos tais como potássio (FRUSTERI et al., 2004), sódio (LLORCA et al., 2004), magnésio e cálcio (VIZCAÍNO et al., 2009) sendo observado efeitos benéficos. No entanto, na literatura não são encontrados estudos do efeito de outros promotores básicos tais como o estrôncio e o bário nos catalisadores de reforma a vapor do etanol que, potencialmente, poderiam ser utilizados.

Por outro lado, dentre os materiais utilizados como suportes, o óxido de cério tem despertado interesse particular na reação de reforma a vapor do etanol, pois favorece a dispersão dos metais suportados, a estabilidade térmica do catalisador, promove a oxidação do monóxido de carbono e do coque na presença de vapor d' água e facilita a ativação de moléculas tais como o metano, o monóxido e o dióxido de carbono. (FEIO et al., 2007; NAVARRO et al., 2006; SHAOBIN e LU, 1998; MISHRA e RAO, 2006; LAOSIRIPOJA, CHADWICK e ASSABUMRUNGRAT, 2006).

Considerando esses aspectos, neste trabalho, foi estudado o efeito de diferentes promotores básicos (magnésio, cálcio, estrôncio e bário) no desempenho de catalisadores contendo 15 % (m/m) de níquel suportados em óxido de cério.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

1.2.1.1 Desenvolver catalisadores baseados em níquel, suportado em óxido de cério promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, destinados à reforma a vapor do etanol para uso em células a combustível de óxido sólido.

1.2.2 Objetivos específicos

1.2.2.1. Avaliar o efeito do tipo e do teor de promotor básico (magnésio, cálcio, estrôncio e bário) nas propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxido de cério na reação de reforma a vapor do etanol;

1.2.2.2. Avaliar o efeito da temperatura de reação no desempenho de catalisadores na reforma a vapor do etanol;

1.2.2.3 Avaliar o efeito do conteúdo de vapor d' água no desempenho de catalisadores baseados em níquel suportado em céria contendo magnésio, cálcio, estrôncio e bário na reforma a vapor do etanol.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A importância do hidrogênio na economia mundial

Cerca de 400 bilhões de metros cúbicos de hidrogênio são produzidos no mundo anualmente – equivalente a cerca de 10 % da produção global de petróleo, em 1999 (RIFIKIN, 2003). O hidrogênio é usado como matéria-prima nas indústrias de produtos químicos e de alimentos, assim como no refino e processamento de petróleo (ARMOR, 1999), além do seu emprego como combustível (WENDT et al., 2000).

No caso das indústrias de refino, o hidrogênio é usado nos processos de tratamento das cargas com alto teor de compostos sulfurados (dessulfurização) e nitrogenados (denitrogenação), no hidrocraqueamento de nafta pesada e na desaromatização de hidrocarbonetos (BALTHASAR, 1984). Na produção de insumos de alto valor agregado, destaca-se a produção de amônia, ácido nítrico, ácido sulfúrico, fertilizantes, peróxido de hidrogênio e produtos farmacêuticos e na síntese do metanol e etanol (ARMOR, 1999). O hidrogênio também possui grande aplicação na indústria alimentícia, destacando-se a hidrogenação de óleos orgânicos comestíveis, obtidos a partir de sementes de soja, amendoim e milho. O hidrogênio também é usado para converter óleo líquido em margarina, na fabricação de plásticos (polietileno e polipropileno) e para resfriar geradores e motores (RIFKIN, 2003).

Apesar da grande utilização do hidrogênio nos processos de refino de petróleo, como insumo secundário e como matéria-prima na produção de uma série insumos químicos, o seu valor como combustível foi em grande parte ignorado desde a Segunda Guerra Mundial até à década de 1970 (RIFIKIN, 2003). Apenas após a crise do petróleo, em 1973, cientistas, engenheiros e políticos passaram a considerar a utilização do hidrogênio com um enfoque diferenciado, na geração de energia elétrica e no setor de transportes (HOFFMANN, 2001).

Nesse contexto, a célula a combustível destaca-se como uma alternativa atrativa e eficiente, gerando energia elétrica de forma sustentável para residências, empresas e

indústrias, sem emitir poluentes. Esses dispositivos podem, também, substituir os tradicionais motores de combustão beneficiando automóveis de pequeno e grande porte, trens e aviões. Além disso, as baterias portáteis, que equipam telefones celulares, computadores, sensores remotos, entre outros, também podem ser substituídas por células a combustível de pequeno porte (NEBOJSA, 1996).

2.2 Tecnologia das células a combustível

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte a energia química de uma reação, diretamente em energia elétrica. A sua estrutura básica consiste de uma camada de eletrólito em contato com um ânodo e um cátodo, um de cada lado do equipamento, sendo ambos porosos para permitir a difusão dos gases. Em uma célula a combustível típica, o eletrodo negativo (ânodo) é alimentado continuamente com gás combustível, onde o hidrogênio é ionizado (íons H^+ e elétrons), enquanto o eletrodo positivo (cátodo) recebe o oxidante, geralmente, o oxigênio do ar. Esses íons migram através da membrana no centro da célula combustível e, no cátodo, os elétrons combinam-se com átomos de oxigênio, produzindo água, que é expelida em forma de vapor (LARMINIE e DICKS., 2000). A reação de transferência de elétrons ocorre na interface dos eletrodos, produzindo corrente elétrica. Os dois pólos são interligados por um eletrólito – substância ou solução que permite o movimento dos íons – tais como ácido fosfórico, soluções alcalinas, membranas condutoras, carbonatos fundidos ou óxidos condutores (BURCHARDT et al., 2001). É através do eletrólito que o circuito elétrico é fechado, permitindo que o dispositivo funcione. O resultado é a produção de corrente elétrica, liberação de calor e formação de água. Um esquema de uma célula combustível é mostrado na Figura 2.1.

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação, podendo ser divididas de acordo com o último critério, em dois grupos principais: células de baixa temperatura e células de alta temperatura (WENDT et al., 2000; WENDT et al., 2002). No que se refere à classificação baseada no tipo de eletrólito,

há basicamente cinco tipos de células a combustível: (i) células a combustível alcalinas (AFC, *Alcaline Fuel Cells*); (ii) células a combustível de membrana poliméricas (PEMFC, *Proton-Exchanged Membrane Fuel Cell*); (iii) células a combustível de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*); (iv) células a combustível de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*) e (v) óxidos sólidos ou cerâmicas (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*). Os diferentes tipos de células a combustível, ou tecnologias associadas, encontram-se em estágios muito distintos de desenvolvimento tecnológico (TOMCZYK, 2006). A Tabela 2.1 mostra os tipos de células combustíveis, os eletrólitos utilizados, as temperaturas de operação e algumas aplicações.

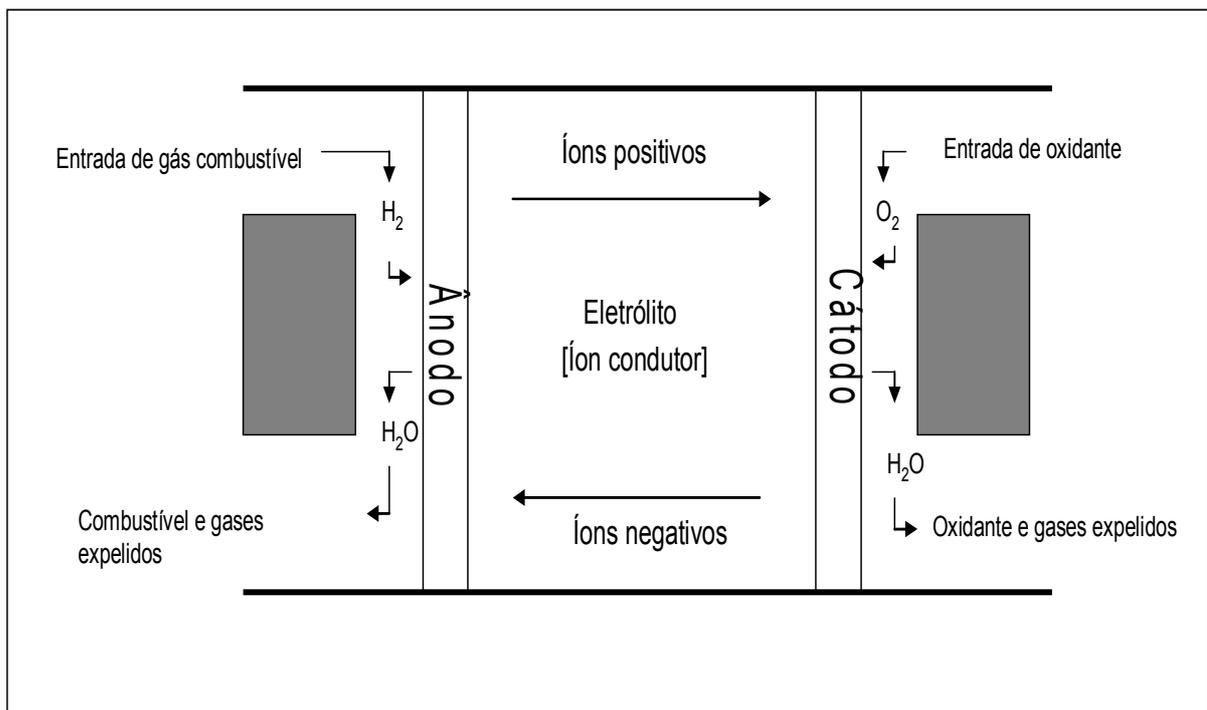


Figura 2.1. Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível (ALDABÓ, 2004).

Tabela 2.1. Tipos de célula a combustível e suas aplicações (WENDT et al., 2000).

	Tipo de célula a combustível	Eletrólito (espécie transportada)	Temperatura de operação	Aplicações
Células de baixa temperatura	Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60-90 °C	- Espaçonaves - Aplicações Militares
	Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ⁺)	80-90 °C	- Automóveis - Espaçonaves
	Ácido Fosfórico (PAFC)	<u>H₃PO₄</u> (H ⁺)	160-200 °C	- Unidades estacionárias
Células de alta temperatura	Carbonato Fundido (MCFC)	Carbonato Fundido (CO ₃ ²⁻)	650-700 °C	- Unidades estacionárias
	Cerâmica (SOFC)	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (O ²⁻)	800-900 °C	- Unidades estacionárias

Devido às baixas temperaturas de operação, nas células a combustível do tipo alcalinas (AFC), de membranas trocadoras de prótons (PEM) e de ácido fosfórico (PAFC), é necessário utilizar eletrocatalisadores baseados em platina, para que sejam obtidas velocidades de reação apreciáveis (CRAWLEY, 2006, JOON, 1998; MAGGIO et al., 1998), Outro problema enfrentado, no emprego desses dispositivos, é a necessidade de trabalhar com hidrogênio de alta pureza, pois o monóxido de carbono causa desativação dos eletrocatalisadores (COOK, 2002).

A principal vantagem das células a combustível que operam em alta temperatura é a possibilidade de reformar o combustível (metano, metanol, etanol e outros) no próprio corpo da célula, visto que a cinética da reação é favorecida pela alta temperatura de operação. Uma outra vantagem desses dispositivos é a possibilidade de utilizar metais não nobres, tais como níquel e cobalto, nos eletrodos, visto que as reações eletródicas são favorecidas, tanto

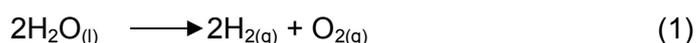
cinética quanto termodinamicamente, nas condições de operação.

2.3 Processos convencionais de produção do hidrogênio

As tecnologias comerciais atualmente existentes para a produção do hidrogênio são divididas em quatro categorias: (i) eletroquímica; (ii) fotobiológica; (iii) fotoeletroquímica e (iv) termoquímica, (HARYANTO et al., 2005).

2.3.1 Processos Eletroquímicos

Os processos eletroquímicos baseiam-se na utilização de corrente elétrica para a produção de um determinado composto de interesse. A eletrólise da água (Equação 1) é o processo eletroquímico mais conhecido e consiste na decomposição da molécula de água em suas substâncias elementares constituintes, utilizando uma fonte de energia, na forma de eletricidade em corrente contínua, (SILVEIRA et al., 2009).



A eletrólise da água é uma tecnologia já bem estabelecida e utilizada comercialmente há mais de 100 anos (RIFKIN, 2003). O processo é bastante simples e envolve dois eletrodos, um positivo (ânodo) e outro negativo (cátodo), onde são produzidos hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Para melhorar a condutibilidade elétrica do meio e a eficiência do processo, adiciona-se um eletrólito, geralmente hidróxido de potássio (30 %, m/m), (SILVEIRA et al., 2009).

Existem usinas de eletrólise industrial em vários países no mundo. Os equipamentos principais incluem um tanque, um transformador elétrico para converter a corrente alternada em corrente contínua, tubos para distribuir os gases formados nas células eletroquímicas e equipamentos para secar os gases, após a sua separação dos eletrólitos (HOFMMAN,

2001).

Existem, no mercado, três tecnologias básicas para a produção eletrolítica de hidrogênio, que diferenciam-se pelo meio eletrolítico utilizado: a eletrólise alcalina, a eletrólise iônica em membrana polimérica e a eletrólise em cerâmicas modificadas. Dentre essas tecnologias, a eletrólise alcalina é a mais utilizada comercialmente devido ao baixo custo (MOMIRLAN e VEZIROGLU, 2005).

No entanto, a principal desvantagem, que ainda torna o processo pouco atrativo, é a baixa eficiência global do processo, que atinge apenas 25 % (MILLER e PENNER., 2004). Desse modo, esse processo não tem sido muito usado – apenas 4 % do hidrogênio produzido anualmente em todo mundo é oriundo da eletrólise da água. Além disso, os custos de eletricidade do processo, cerca de oito dólares por kilowatt-hora, impedem que a eletrólise da água concorra com o processo de reforma a vapor do gás natural. Nesse caso, o hidrogênio produzido pode custar até quatro vezes aquele obtido a partir da reforma do gás natural (TIMPE et al., 1996).

Embora a eletrólise da água seja uma tecnologia considerada madura, a geração de grandes quantidades de hidrogênio requer uma demanda muito elevada de energia, cerca de 45 kWhkg^{-1} de hidrogênio produzido. Dessa forma, considera-se que esse processo somente pode ser considerado como uma tecnologia de geração de energia renovável se a geração de eletricidade para o abastecimento das unidades de eletrólise, seja oriunda de usinas hidroelétricas ou de fonte eólica ou solar (ROSEN, 2010).

2.3.2 Processos fotobiológicos

Os processos fotobiológicos incluem a produção fotossintética e fermentativa do hidrogênio e têm se mostrado promissores, pois apresentam um consumo muito baixo de energia e podem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes (WANG et al., 2009).

Esses processos empregam a atividade de bactérias e algas verdes fotosintéticas para produzir hidrogênio, por meio da ação da luz solar. Apesar dos estudos termodinâmicos e

fotodinâmicos terem mostrado que o processo é viável, a baixa velocidade de produção do hidrogênio em presença de luz, e as dificuldades no projeto de reatores eficientes, tem dificultado a aplicação comercial desse processo (VEZIROGLU, 2008). Por outro lado, a fermentação na ausência de luz possui algumas vantagens tais como alta velocidade de produção de hidrogênio e simplicidade de operação. Apesar disso, esse processo é de grande complexidade e influenciado por diversos fatores tais como: tipo de substrato, configuração do reator, níveis de nitrogênio e fosfato, presença de íons metálicos, temperatura e pH (KRAEMER e BAGLEY., 2007; LI e FANG., 2007).

2.3.3 Processos fotoeletroquímicos

Os processos fotoeletroquímicos produzem hidrogênio em uma única etapa, a partir da decomposição da água pela luz solar, em uma célula fotovoltaica imersa no meio reacional. No entanto, a tecnologia encontra-se em estágio preliminar de desenvolvimento, pois existem ainda barreiras que tornam o processo pouco atrativo comercialmente, tais como instabilidade das fotocélulas em meio aquoso e a baixa velocidade de geração do hidrogênio (KHASELEV e TURNER, 1998).

2.3.4 Processos termoquímicos

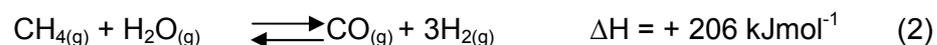
Os processos envolvidos na conversão de diversos tipos de combustíveis em misturas gasosas, com alto teor de hidrogênio, consistem basicamente das seguintes reações: reforma a vapor, reforma seca, oxidação parcial, reforma auto-térmica, ou em alguns casos, a combinação de um ou mais desses processos (FINNERTY e CHEEKATAMARLA, 2006; SILVA et al., 2007).

A viabilidade do uso de diversos tipos de combustíveis já foi investigada tanto do ponto de vista teórico, por meio de abordagens termodinâmicas, como por estudos de diversos autores (FINNERTY e CHEEKATAMARLA, 2006). Os combustíveis mais

apropriados incluem hidrocarbonetos de baixa massa molar tais como metano, propano e butano (AYABE et al., 2002), hidrocarbonetos líquidos tais como gasolina e o óleo diesel (THOMSON e CHEEKATAMARLA, 2005) e alcóois como metanol, etanol e glicerol (LIBERATORI, et al., 2007; HARYANTO et al., 2009).

2.3.4.1 Reforma a vapor do gás natural

Cerca de metade do hidrogênio produzido mundialmente é oriundo da reforma a vapor do gás natural (TRIMM, 1999; ARMOR, 1999). A composição do gás natural é bastante complexa, variando em função das características do local onde foi formado sendo, em média, composto por 93 % de metano, 2 % de etano, 1 % de propano e o restante, cerca de 4 %, de compostos sulfurados e nitrogenados (ARMOR, 1999). A maior parte do hidrogênio produzido pela reforma a vapor é utilizada nos processos de produção de amônia, de metanol e na redução de minérios (MALUF et al, 2003). Neste processo, o metano reage seletivamente com o vapor d' água, em presença de um catalisador baseado em níquel metálico suportado em alumina, para produzir uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, conhecido como gás de síntese, como mostra a Equação 2.



O processo industrial de reforma a vapor do metano é complexo, sendo composto por diversas unidades com funções diferentes, como pode ser visto na Figura 2.2. Primeiramente, a carga deve ser purificada na unidade de dessulfurização (HDS) e desnitrogenação (HDN), pois os compostos sulfurados envenenam irreversivelmente os catalisadores de reforma. Nessa unidade, os compostos orgânicos sulfurados e nitrogenados de cadeia longa são reduzidos a gás sulfídrico, óxidos de nitrogênio (que posteriormente devem ser reduzidos) e olefinas, em presença de catalisadores baseados em cobalto e molibdênio, em temperaturas que variam de 290 a 370 °C (ARMOR, 1999;

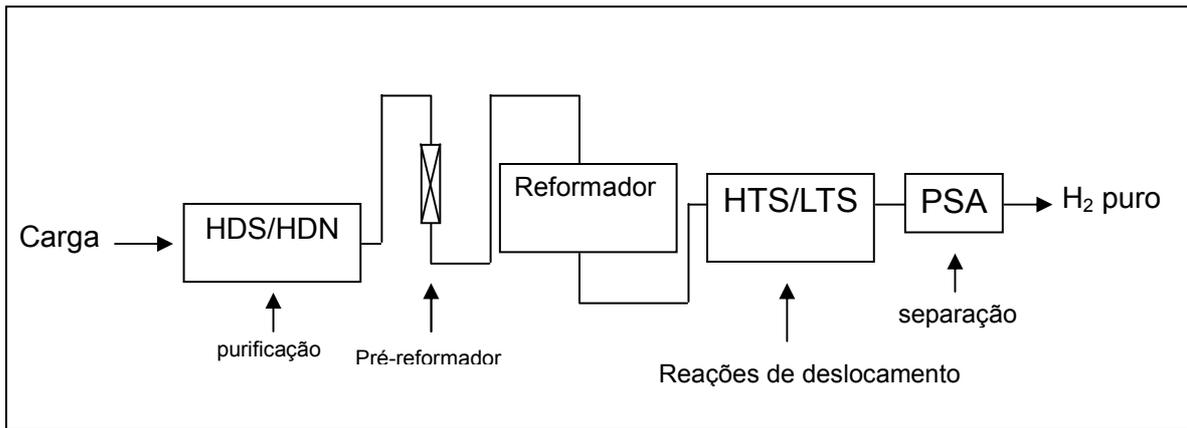
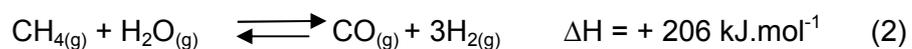


Figura 2.2. Esquema simplificado de uma unidade de reforma a vapor do metano (Adaptado de ARMOR, 1999).

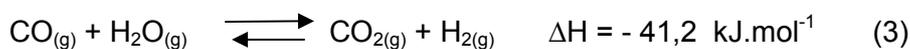
HOLLADAY et al. 2009). A segunda etapa consiste na adsorção dos gases sulfurados residuais, presentes na carga pré-tratada, em diversos tipos de materiais tais como: carvão ativo promovido com cromo e cobre, zeólita 13X, alumino-silicatos e óxido de zinco (SPECCHIA et al., 2008). Posteriormente, a carga tratada é pressurizada, pré-aquecida e misturada com o vapor d'água alimentado ao reator (pré-reformador e reformador principal). Dessa forma, outro fator que deve ser considerado é o tratamento da água, pois a presença de íons metálicos tais como cálcio e magnésio podem provocar a obstrução do reator (SILVEIRA et al., 2009).

As unidades comerciais de reforma a vapor utilizam, também, um pré-reformador da carga que tem como principal finalidade reduzir a demanda energética do reformador principal, diminuindo o consumo de combustível. Posteriormente, a carga tratada e pré-reformada é alimentada ao reformador principal, ocorrendo a reação de reforma a vapor do metano em temperaturas que variam de 700 a 850 °C, como mostra a Equação 02.



Quando se deseja a obtenção do gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, o processo é finalizado nessa etapa. O gás de síntese é utilizado na

síntese do metanol e na reação de Fischer-Tropsch, entre outros processos (POUR et al., 2008). No entanto, se o objetivo é a obtenção de hidrogênio com elevado grau de pureza, os gases são alimentados a um outro reator (HTS/LTS) e o monóxido de carbono residual reage com excesso de vapor d'água, entre 250 e 400 °C, produzindo dióxido de carbono e hidrogênio em uma etapa conhecida como deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*), mostrada na Equação 03 (SANTOS et al., 2004). Em uma última etapa, dióxido de carbono é removido da corrente gasosa por adsorção em soluções de aminas, tais como mono e dietil aminas (LOGLI, 2008).



Hidrogênio com nível de pureza de 99,999% e com teor de monóxido de carbono, metano e nitrogênio, inferiores a 1 ppm, é obtido por meio de um sistema conhecido como PSA (*pressure swing absorption*). As unidades de PSA consistem de um conjunto de vasos preenchidos com adsorventes seletivos às impurezas. Os gases são injetados sob alta pressão e as impurezas são retidas nos filtros. A posterior diminuição da pressão no sistema promove a dessorção das impurezas e a regeneração dos filtros (BALTHASAR, 1984).

Industrialmente, o processo de reforma a vapor do metano emprega catalisadores baseados em níquel, contendo de 10 a 25 % (m/m), suportados em diversos materiais (ABREU, 2007). Quando as temperaturas de operação são muito altas e a área superficial específica do catalisador não é um fator limitante, utiliza-se a alfa-alumina. Outros suportes também podem ser utilizados, sendo os mais frequentes o óxido de zircônio (BERROCAL, 2009; GUO e YUAN, 2006), as hidrotalcitas (SEHESTED, 2006), as perovskitas (DANTAS et al., 2007; SOUZA et al., 2007), o óxido de silício (KROLL, 1996) e óxido de cério (ABREU, 2007).

Os maiores problemas enfrentados pelos catalisadores de reforma a vapor, baseados em níquel, são a formação de carbono e a sinterização do suporte e da fase ativa, devido às condições drásticas de operação, 700 a 900 °C, e 5 a 40 bar de pressão (GUNN e

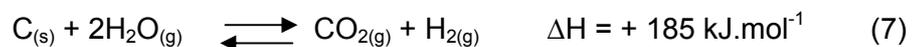
BOUSIFFI, 2007). Diversos estudos termodinâmicos mostraram que, nas condições de reação, a formação de carbono é favorecida e não pode ser evitada podendo, entretanto, ser minimizada (ABREU, 2007). A principal reação, paralela à reação de reforma, que leva à formação do coque, é a decomposição do metano (Equação 4), favorecida em altas temperaturas.



Outra via de formação de coque é a reação de desproporcionamento do monóxido de carbono (Equação 5) também conhecida como reação de Boudouard. No entanto, essa reação não é termodinamicamente favorecida nas condições da reação de reforma, não sendo significativa na produção de coque (TRIMM, 1999).



Nas unidades comerciais, a deposição de carbono é diminuída pela injeção de grandes quantidade de vapor d'água no reator (TRIMM, 1999), que promove a oxidação do coque formado, como mostram as Equações 6 e 7.

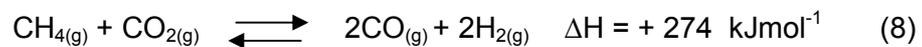


Visando a diminuir esse problema, muitos esforços têm sido realizados buscando melhorias no desempenho dos catalisadores. Uma das alternativas promissoras consiste no emprego de catalisadores baseados em metais nobres, que têm sido utilizados com sucesso, devido à baixa velocidade de difusão das partículas de carbono nesses metais (TRIMM, 1999; PARIZOTTO et al., 2005). A modificação dos suportes por promotores básicos tais como cálcio, magnésio e lantânio, também tem resultado em um efeito positivo

na resistência à deposição de carbono, devido à gaseificação das espécies precursoras do coque (SANTOS et al., 2004; LISBOA et al., 2005; MOURA et al., 2008).

2.3.4.2 Reforma do gás natural com dióxido de carbono

A reforma do metano com dióxido de carbono, também chamada de reforma a seco, (Equação 8) é um processo que vem sendo apresentado como uma alternativa à reforma a vapor (EDWARDS e MAITRA, 1995). Neste caso, se obtém gás de síntese com uma relação molar inferior àquela obtida no processo conduzido com vapor, o que é mais adequado à reação de Fischer-Tropsch e a outros processos industriais, tais como a hidroformilação e a síntese do metanol e do ácido acético (ABREU, 2007). Além disso, o processo contribui para reduzir as emissões de dióxido de carbono e metano, gases que provocam o efeito estufa (BOUKHA et al., 2007).



No entanto, devido às baixas relações H/C e O/C nas cargas, a reforma do metano com dióxido de carbono apresenta uma maior formação de carbono do que a reforma a vapor do metano (PING et al., 2005). Como ocorre com a reforma a vapor do metano, a reação de decomposição do metano (Equação 4), é termodinamicamente favorecida nas condições operacionais, sendo a principal fonte de carbono no processo (EDWARD e MAITRA, 1995).

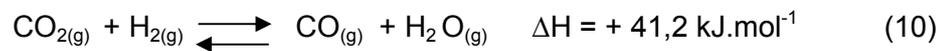


Ao contrário do que é observado na reforma a vapor do metano, o processo de eliminação do carbono formado, pela decomposição do metano, ocorre a partir da reação do dióxido de carbono com o coque (Equação 9), que consiste na reação reversa de

Boudouard (Equação 5).



A redução do dióxido de carbono pelo hidrogênio (Equação 10), reversa da Equação 3 (reação de deslocamento), promove o aumento na seletividade ao monóxido de carbono e a formação de vapor d'água, que posteriormente reage com o coque, produzindo hidrogênio e novamente monóxido de carbono (Equação 6).



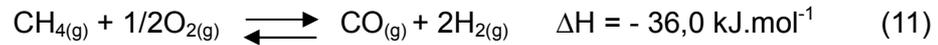
Como observado na reforma a vapor do metano, a modificação dos suportes com promotores como cério (WANG e LU, 1998; NANDINI et al., 2005), cálcio (PING et al., 2005; BELLIDO et al., 2009a), magnésio (BOUARAB et al., 2004; PING et al., 2005) lantânio (CHENG et al., 1996) e potássio (CHOI et al., 1998; JEONG et al., 2006) conduziu a um aumento da resistência à formação de coque, que foi relacionado ao aumento da capacidade quimissortiva dos suportes básicos das moléculas de dióxido de carbono, reagindo com o carbono formado (Equação 9).



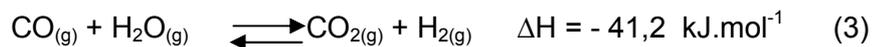
2.3.4.3 Oxidação parcial do metano

A oxidação parcial consiste na reação do metano com cerca de 40 % da quantidade estequiométrica necessária para a sua completa oxidação a dióxido de carbono (Equação 11). É um processo rápido e altamente exotérmico e utilizado para converter metano e outros hidrocarbonetos em gás de síntese (CHOULDHARY et al., 2006). Nesse processo, a

relação molar hidrogênio/monóxido de carbono é mais elevada do que aquela obtida na reforma do metano com dióxido de carbono e inferior àquela obtida na reforma a vapor do metano.

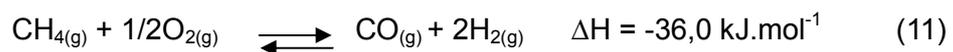
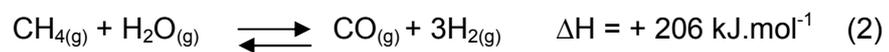


O monóxido de carbono produzido pode ser removido de maneira similar à reforma a vapor pela oxidação na presença de vapor d'água, como mostra a Equação 3 (ERIKSSON et al., 2007).



2.3.4.4 Reforma autotérmica do metano

A reforma autotérmica do metano, uma combinação dos processos de reforma a vapor (Equação 2) e oxidação parcial (Equação 11), é uma rota que apresenta vantagens na produção do gás de síntese (DIAS e ASSAF, 2004). A combinação dessas reações possibilita um melhor controle da pressão e temperatura do reator, reduzindo a formação de pontos quentes e evitando, com isso, o processo de sinterização dos catalisadores e a deposição de carbono na sua superfície (SOUZA et al. 2005; DIAS, 2008).



A reforma a vapor do metano produz uma alta relação hidrogênio/monóxido de carbono, que é adequada à produção de hidrogênio. No entanto, esse processo apresenta a desvantagem de ser endotérmico, o que aumenta os custos de produção do hidrogênio. Por outro lado, a oxidação parcial é uma reação exotérmica e fornece uma relação

hidrogênio/monóxido de carbono menor do que à obtida pela reforma a vapor. Na reforma autotérmica do metano, o reator opera sob condições praticamente adiabáticas e o calor liberado na reação de oxidação parcial supre parte da demanda energética da reação de reforma a vapor do metano, que é endotérmica (LOGLI, 2008; SOUZA et al., 2005).

Visto que a reforma autotérmica é a combinação dos processos de reforma a vapor e de oxidação parcial, os catalisadores comercialmente utilizados são constituídos de materiais baseados em níquel (um típico catalisador de reforma a vapor) e metais nobres tais como platina, paládio, rutênio e irídio, ativos nas reações de oxidação (CHEN et al., 2006), suportados em materiais inertes como a gama-alumina (DIAS e ASSAF, 2004).

2.3.4.5 Reforma a vapor do etanol

A produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol tem recebido muita atenção nos últimos anos (CAVALLARO e FRENI, 1996; COMAS et al., 2004; FATSIKOSTAS e VERIKIOS, 2004; BISHAS e KUNZRU, 2007; MAIA et al., 2007) devido a algumas vantagens desse processo tais como: alta quantidade de hidrogênio obtido por mol de etanol alimentado (6), grande disponibilidade de matéria-prima, baixa toxicidade e facilidade de estocagem e manuseio.

A utilização do etanol para a produção de hidrogênio, em relação ao metanol, é mais apropriada, pois ele apresenta uma toxicidade considerada moderada em relação a esse último (LIBERATORI et al., 2007). Outra vantagem é que o metanol é produzido a partir do processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos, de origem fóssil, contribuindo para a emissão de poluentes atmosféricos, enquanto o etanol pode ser produzido, de forma renovável, a partir da biomassa (PEREIRA, 1998; FATSIKOSTAS et al., 2002). Quando o etanol é obtido a partir da biomassa, através de processos fermentativos, é chamado “bio-etanol” que é constituído por uma solução aquosa com cerca de 12 % em massa de etanol (BENITO, 2005). Atualmente, o Brasil e os Estados Unidos da América são os maiores produtores mundiais de etanol, com produções de 15,9 e 18,4 bilhões de litros em 2006,

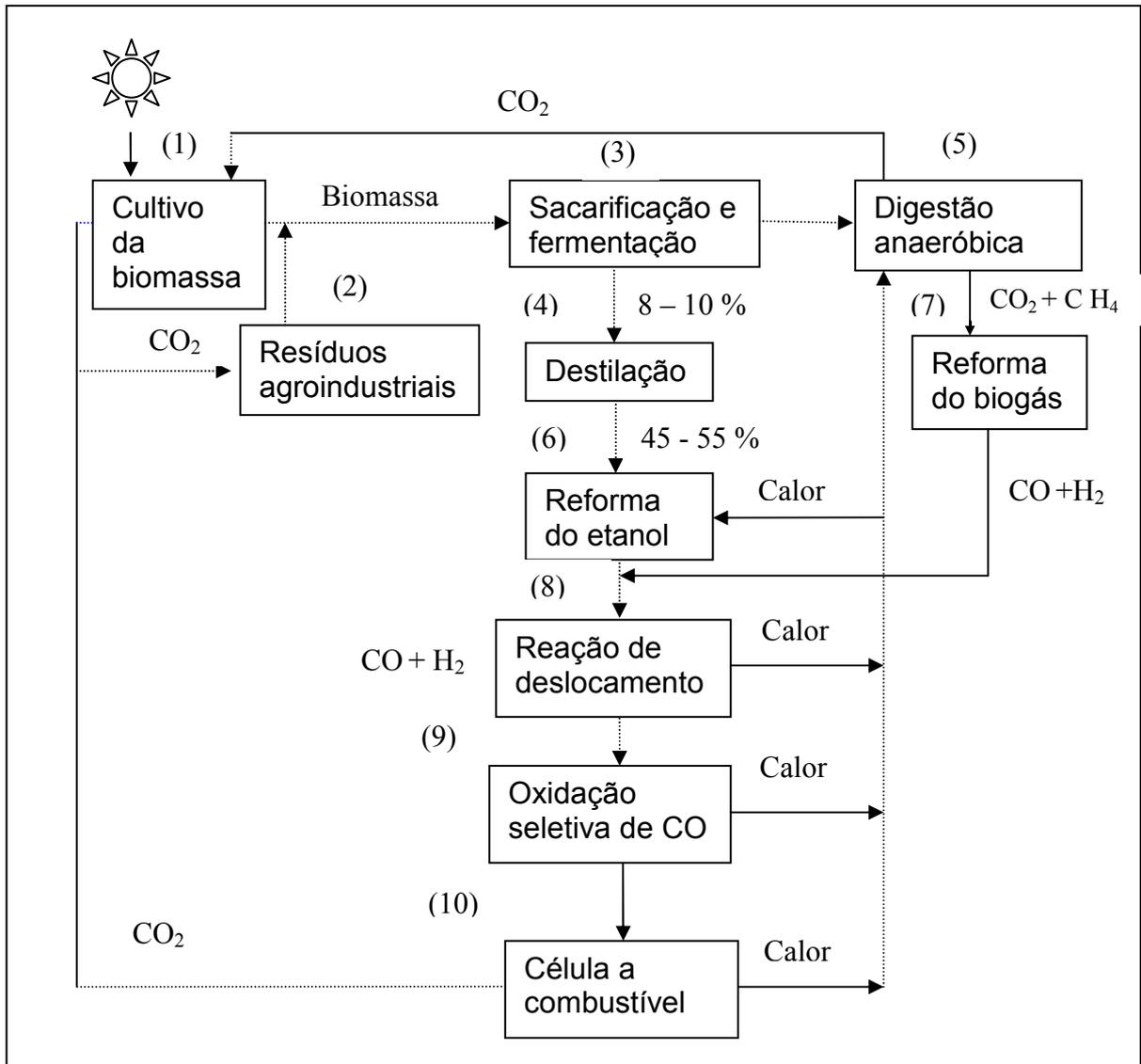
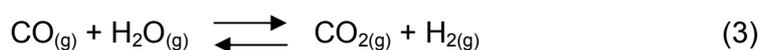


Figura 2.3. Processo de produção renovável de hidrogênio e eletricidade através do etanol derivado da biomassa com emissão zero de poluentes (Adaptado de CAVALLARO et al., 2003).

respectivamente. A Figura 2.3 mostra um processo de produção renovável de hidrogênio e eletricidade, por meio de resíduos de fermentação da biomassa (adaptado de CAVALLARO et al., 2003). A biomassa, originada do cultivo de plantas (1), é usada para a produção do etanol pelo processo de fermentação ou sacarificação (3). A mistura aquosa obtida é, então, destilada para obter concentração entre 45 e 55% de etanol (4). O resíduo sólido obtido, oriundo da fermentação, é utilizado como substrato para a fermentação anaeróbica (7),

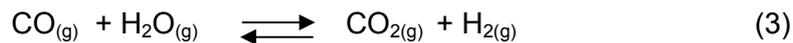
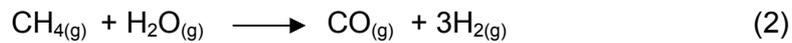
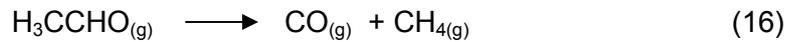
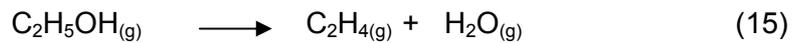
produzindo uma mistura de metano e dióxido de carbono, conhecida como biogás. Posteriormente, a mistura aquosa do etanol e o biogás sofrem reforma, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono (8). Os níveis de monóxido de carbono na corrente gasosa são reduzidos pela reação com excesso de vapor d'água (reação de deslocamento), produzindo dióxido de carbono e hidrogênio, como mostra a Equação 3. Em aplicações para células a combustível, os níveis de monóxido de carbono devem ser reduzidos a partes por milhão. Dessa forma, o monóxido de carbono residual é oxidado, seletivamente, na presença de excesso de hidrogênio (GOMES, 2006) a partir da reação de oxidação preferencial (*PROXI, preferential oxidation*), como mostra a Equação 12.



A reação do etanol com vapor d'água gera uma mistura de hidrogênio e dióxido de carbono (Equação 13). O principal objetivo desse processo é produzir a quantidade máxima de hidrogênio e dióxido de carbono em relação à quantidade de etanol alimentado. No entanto, a seletividade aos produtos principais depende das condições empregadas na reação como temperatura, razão entre vapor d'água e etanol, pressão e velocidade espacial dos reagentes (VASUDEVA et al., 1996; AUPRETE, et al., 2002; FISHTIK, et al., 2000).



A reforma a vapor do etanol é um processo complexo, caracterizado pela ocorrência de reações paralelas, produzindo uma série de espécies químicas tais como: monóxido de carbono, metano, acetaldeído, eteno, acetona, acetato de etila, ácido acético entre outras, como mostram as Equações 14 a 17, 2 e 3 (MARIÑO et al., 2003; NISHIGUSHI et al., 2005; VAIDYA e RODRIGUES, 2006).



O processo é iniciado pela desidrogenação ou pela desidratação do etanol (Equações 14 e 15, respectivamente). O acetaldeído e o eteno formados podem ser convertidos por reações de descarbonilação (Equação 16) e reforma a vapor (Equação 17). O metano formado pode ser reformado, produzindo gás de síntese (Equação 2) e o monóxido de carbono formado pode ser convertido a dióxido de carbono pela reação com vapor d' água (Equação 3) (HARYANTO et al., 2005).

Um esquema geral do processo é apresentado na Figura 2.4, que mostra o acetaldeído e o eteno como intermediários no processo. Diversos experimentos mostraram que, quando são empregadas velocidades espaciais elevadas, são obtidas concentrações mais altas de acetaldeído nos produtos, pois o tempo de residência das moléculas nos sítios ativos não é suficiente para promover a posterior decomposição da molécula do acetaldeído

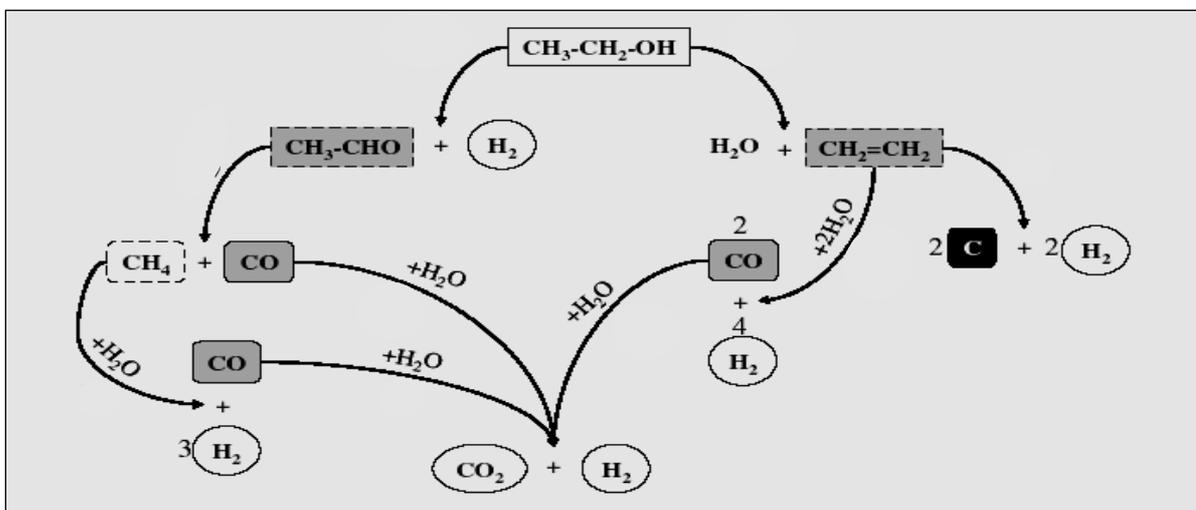
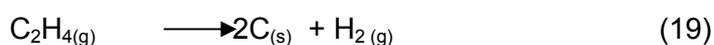
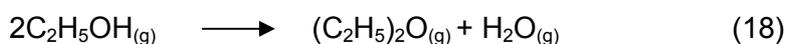


Figura 2.4. Esquema de reações básicas na reforma a vapor do etanol (VIZCAINO et al., 2007).

a metano e monóxido de carbono, como mostra a Equação 16 (CAVALLARO, 2000; VISCAINO et al., 2007; (LLORCA et al., 2002).

Por outro lado, outros trabalhos (LIGURAS et al., 2003; COMAS et al., 2004) mostraram um aumento na concentração de acetaldeído e eteno, quando foram utilizadas altas velocidades espaciais, sugerindo que o eteno é um intermediário no processo. Estes resultados mostraram, também, que o emprego de velocidades espaciais elevadas leva somente à formação de eteno e acetaldeído e não à conversão desses intermediários, que permanecem, desta maneira, na corrente de efluentes. Por outro lado, quando são empregadas velocidades espaciais mais baixas, essas espécies não são detectadas ou estão em baixa concentração devido ao tempo de contato maior entre os reagentes e o catalisador utilizado.

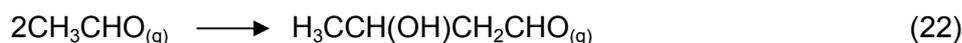
A produção de eteno (Equação 15) e éter dietílico (Equação 18) também podem ocorrer, nas condições de reforma a vapor do etanol, através da desidratação do etanol sobre sítios ácidos superficiais, tais como aqueles presentes na alumina (FRENI, 2001; MARIÑO et al., 1998). Observou-se, também, a formação de grande quantidade de coque sobre a alumina utilizada, concluindo-se que o eteno é um precursor importante na formação do coque, como mostra a Equação 19 (MARIÑO et al., 1998; MOURA, 2007).



Diversos estudos (FRUSTERI et al., 2004; FRENI et al., 2002; ZHANG et al., 2008; LLORCA et al., 2004; AUPRETRE et al., 2005) mostraram que os sítios básicos possuem um papel importante no ciclo reacional, pois catalisam a formação de acetaldeído via a desidrogenação do etanol, que é também catalisada por sítios metálicos, Equação 14.



A produção de acetona (Equação 20) e acetato de etila (Equação 21) é favorecida quando a reação é conduzida em baixas temperaturas, sendo a formação da acetona precedida por uma reação de condensação aldólica, seguida pela desidrogenação e descaboxilação do intermediário, como mostram as Equações 22 e 23, respectivamente. Por outro lado, o acetato de etila é formado a partir da reação do acetaldeído e do etanol através de um intermediário hemiacetal (Equação 24), que é posteriormente desidrogenado, como mostra a Equação 25 (NISHIGUSHI et al., 2005; LLORCA et al., 2002).



2.3.4.5.1 Aspectos termodinâmicos da reforma a vapor do etanol

A influência da temperatura, da pressão e da velocidade espacial dos reagentes, no rendimento a hidrogênio e dióxido de carbono na reação de reforma a vapor do etanol, foram estudadas, do ponto de vista termodinâmico, primeiramente no início da década de 1990 (GARCIA e LABORDE, 1991; VASUDEVA et al., 1996).

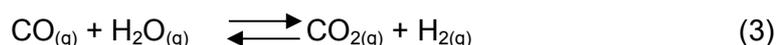
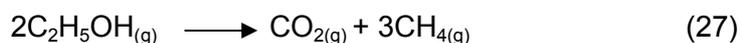
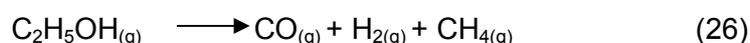
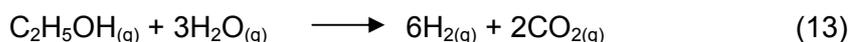
Em um dos primeiros estudos (GARCIA e LABORDE, 1991), a análise termodinâmica foi considerada em pressões entre 1 a 9 atm, temperaturas de reação variando entre 120 e 530 °C e razões água/etanol (molar) entre 0/1 e 10/1. Neste caso, foi dada grande importância à influência dos teores de vapor d' água e etanol na composição inicial do

sistema, pois não haviam informações a respeito das possíveis reações intermediárias envolvidas no processo; por isso, o método foi chamado de não-estequiométrico. As composições de equilíbrio foram calculadas, considerando um sistema homogêneo, concluindo-se que a produção de hidrogênio era maximizada em temperaturas superiores a 370 °C e pressão atmosférica. Foi observado, também, que a utilização de excesso de água no meio reacional minimizou a produção de produtos secundários, tais como acetaldeído, acetona e éter-etílico. Na pressão de 1 atm, temperaturas de operação acima de 500 °C e razões água/etanol superiores a 10/1, a quantidade de carbono formada era desprezível.

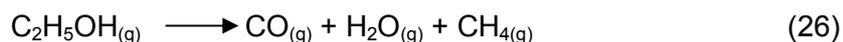
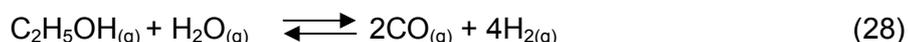
Em outro estudo, (VASUDEVA et al. (1996), os resultados preliminares do trabalho de Garcia e Laborde (1991) foram complementados. Nesse novo trabalho, foram consideradas somente as reações à pressão atmosférica, conduzidas em temperaturas entre 500 e 900 °C. As composições do sistema em equilíbrio foram ampliadas para razões água/etanol (molar) de 0/1 a 20/1. Os resultados mostraram que, em relações superiores a 10/1, a formação de carbono era desprezível em todo o intervalo de temperatura e pressões estudados. No entanto, nas razões mais baixas (2:1), a quantidade de carbono somente era minimizada quando a temperatura de reação era, no mínimo, de 727 °C. Quando a temperatura era de 900 °C, não havia restrições da relação água/etanol. Foi observado, também, que a produção de hidrogênio era função direta da quantidade de vapor d'água no sistema.

Outro estudo termodinâmico, considerando apenas as espécies químicas no estado gasoso (etanol, água, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e acetaldeído) e admitindo o comportamento de gás ideal foi realizado por MAS et al. (2006). Os autores concluíram que apenas acima de 520 °C, 1 atm e razão água/etanol 3:1, era produzido hidrogênio e dióxido de carbono em quantidades próximas às previstas pela estequiometria da reação de reforma a vapor do etanol (Equação 13) . Foi observado, também, que para razões mais baixas, o etanol se decompunha conforme representado pelas Equações 26 e 27. Por outro lado, quando a reação era conduzida à pressão atmosférica e com razão

água\etanol igual a quatro, a concentração de hidrogênio no efluente gasoso era função da temperatura de reação até atingir um máximo em 725 °C, quando o metano desaparecia quase que completamente dos produtos, o que estava de acordo com o trabalho de COMAS et al. (2004). Em temperaturas mais altas, as concentrações de hidrogênio e dióxido de carbono diminuía em detrimento das concentrações de vapor d' água e monóxido de carbono, como mostra a Equação 3.



Outro trabalho (HAGA et al., 1997), envolvendo o efeito da temperatura na espontaneidade da reação de reforma a vapor, mostrou que a produção de hidrogênio e monóxido de carbono, utilizando relação vapor/etanol 1:1 (Equação 28), era favorecida termodinamicamente, apenas em temperaturas superiores a 250 °C. Foi observado, também, que nessa temperatura e, considerando a relação vapor/etanol 3:1, a reação predominante era aquela de decomposição do etanol, produzindo metano, monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 26).



Uma análise experimental da reação de reforma a vapor do etanol (GOULA et al., 2004) entre 220 e 550 °C, em condições homogêneas (ausência de catalisador), mostrou que o acetaldeído era o principal produto de reação na relação água/etanol igual a 2,5. Com o aumento da temperatura de reação para 600 °C, a seletividade a acetaldeído diminuía de

forma significativa, em detrimento do aumento da seletividade a produtos gasosos tais como hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Por outro lado, foram detectadas pequenas quantidades de metano até 650 °C, fato que foi relacionado à reação de decomposição do metano (Equação 4); isto foi observado também em outro trabalho (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006).

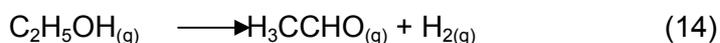


2.3.4.5.2. Catalisadores empregados na reforma a vapor do etanol

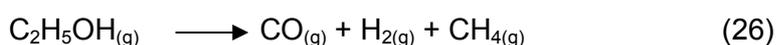
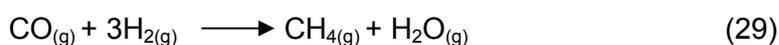
Visto que o processo de reforma a vapor do etanol envolve reações paralelas, é necessária a otimização das condições operacionais e a escolha do catalisador mais apropriado para obter a máxima seletividade a hidrogênio e dióxido de carbono, de modo a garantir a eficiência do processo. Como característica principal, os catalisadores devem ser seletivos à produção de hidrogênio, devem inibir a formação de carbono (coque) e serem pouco seletivos ao monóxido de carbono (NI, et al. 2007).

Os primeiros estudos a respeito do efeito da fase ativa do catalisador na reforma a vapor do etanol, datam de 1990 (HAGA, et al., 1997; HAGA, et al., 1997b; HAGA et al., 1998). Em um desses estudos (HAGA, et al., 1997), foram preparados diversos catalisadores suportados em óxido de alumínio via impregnação, usando soluções aquosas de sais de titânio, zircônio, manganês, cromo, cobalto, níquel, ferro, zinco, cádmio, antimônio, rutênio, platina e ródio. A atividade dos catalisadores, na reforma a vapor do etanol, à pressão atmosférica, 400 °C e relação água/etanol = 4, mostrou a seguinte ordem: cobalto > níquel > ródio > platina = rutênio = cobre. Sobre esses sistemas, foi observada a produção de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, eteno e acetaldeído. Por outro lado, sobre os demais metais não foi observada atividade significativa na reforma a vapor do etanol. Os materiais baseados em cobre apresentaram elevada seletividade a acetaldeído, fato que foi também observado posteriormente por outros autores

(MARIÑO et al., 1998; HONS et al., 2006; VIZCAÍNO et al., 2007), mostrando que esse metal possui elevada atividade na reação de desidrogenação do etanol (Equação 14).



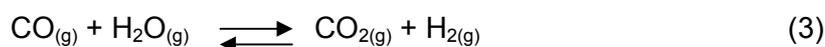
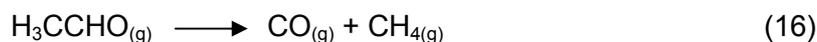
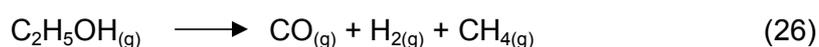
Em outro trabalho, os mesmos autores (HAGA et al., 1998) estudaram o efeito do sal precursor de cobalto e do suporte nas propriedades dos catalisadores de reforma a vapor do etanol. No primeiro caso, estudou-se a variação do tamanho médio das partículas metálicas em função do sal precursor da fase ativa (nitrato, cloreto, acetato e um composto carbonílico) e observou-se que as seletividades a hidrogênio e dióxido de carbono eram mais elevadas com a utilização de precursores que levaram à formação de partículas metálicas menores, ou seja, a seletividade era função da dispersão da fase ativa na superfície do óxido de alumínio. No segundo caso, os óxidos de alumínio, de magnésio, de silício, de zircônio e carvão, contendo 7,5 % m/m de cobalto, foram avaliados, durante 3 h, a 400 °C. Os resultados mostraram que o catalisador suportado em óxido de alumínio foi mais ativo e seletivo a hidrogênio, com baixa produção de metano. Por outro lado, foi observado que os materiais suportados em óxido de silício, de zircônio e de magnésio apresentaram alta atividade para a reação de metanação (Equação 29). No material suportado em carvão, o metano foi produzido principalmente pela decomposição do etanol (Equação 26).



Outro trabalho (LLORCA et al., 2002) abordando catalisadores de cobalto, suportado em outros materiais, tais como óxido de vanádio, de zinco, de lantânio, de cério e de samário, mostrou que o catalisador baseado em óxido de zinco apresentava conversão mais alta do etanol e seletividade a hidrogênio. No entanto, foi observada a produção de quantidades significativas de acetona, que foi atribuída à reação de condensação aldólica do

acetaldeído, como confirmado posteriormente por NISHIGUSHI et al. (2005).

Visando a minimizar a formação de monóxido de carbono na reforma a vapor do etanol, foram avaliados diversos catalisadores baseados em níquel, ródio, platina, zinco, ferro e cobre, suportados em gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), óxido de cério (CeO_2), óxido de zircônio (ZrO_2), óxidos mistos de cério e zircônio ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), e óxidos mistos de cério e alumínio ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (ALPÊTRE et al., 2002). Foi observado que a seletividade a dióxido de carbono diminuía com o aumento da temperatura de reação e estava relacionada à atividade do catalisador na reação inversa do deslocamento do monóxido de carbono pelo vapor d'água (Equação 3). No meio reacional, o monóxido de carbono era formado como um dos produtos primários da reforma a vapor e transformado em dióxido de carbono pela oxidação na presença de excesso de vapor d'água, até que o equilíbrio termodinâmico fosse estabelecido. Dessa forma, concluiu-se que os catalisadores ativos e seletivos a hidrogênio e dióxido de carbono na reforma a vapor do etanol devem ser capazes de reformar o metano, formado pela decomposição do etanol ou do acetaldeído (Equações 26 e 16) nas primeiras etapas, bem como apresentar elevada atividade na oxidação do monóxido na presença de vapor d'água (Equação 3).



Em um estudo complementar, a formação de eteno e acetaldeído, importantes intermediários na produção de hidrogênio e dióxido de carbono na reforma a vapor do etanol, foi investigada sobre catalisadores baseados em ródio, platina e paládio (BREEN et al., 2002). Os resultados mostraram que o ródio era um eficiente catalisador na decomposição do acetaldeído (Equação 16) e na reforma a vapor do eteno (Equação 17), como foi observado em outro trabalho (LIGURAS et al., 2003). Dentre os metais estudados, os catalisadores baseados em ródio foram os mais seletivos a hidrogênio, seguidos por

aqueles contendo paládio, platina e rutênio, enquanto a conversão do etanol e a seletividade a dióxido de carbono foi mais elevada para o catalisador baseado em ródio, seguido pelos materiais contendo platina, rutênio e paládio. Foi observado, também, que o aumento no teor do metal conduziu a um aumento na conversão do etanol e nas seletividades a hidrogênio e a dióxido de carbono.



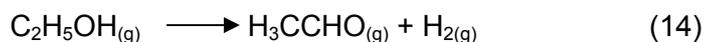
Em outro estudo, foram avaliados catalisadores baseados em ródio, suportados em óxido de alumínio, óxido de magnésio e óxidos mistos de alumínio e magnésio (preparados a partir de precursores do tipo hidrotalcita), na reforma a vapor do etanol a 500 e 700 °C (MOURA et al., 2007b). Os resultados mostraram que a seletividade a hidrogênio foi similar em todos os materiais quando a reação foi conduzida a 700 °C. Por outro lado, a 500 °C, a seletividade a hidrogênio e eteno no óxido misto de alumínio e magnésio foi intermediária em relação aos sólidos baseados em óxido de alumínio e magnésio. O catalisador mais promissor foi aquele baseado em óxido de magnésio puro, que foi capaz de evitar a produção de eteno, principalmente em baixas temperaturas.

Em outro trabalho, foi estudado o efeito da adição de oxigênio na seletividade a hidrogênio, a dióxido de carbono e na formação de coque (CAVALLARO et al., 2003). Foi observado que o oxigênio provocou uma diminuição na formação de produtos secundários (metano e coque) e aumentou o tempo de vida médio do catalisador. Por outro lado, ocorreu a sinterização (aglomeração) das partículas de ródio. O fenômeno foi relacionado à formação de pontos mais quentes na superfície do catalisador, resultantes da combustão do coque ou de moléculas adsorvidas sobre as partículas de ródio.

Entretanto, embora os catalisadores baseados em metais nobres tais como ródio, platina, rutênio, paládio e irídio (ERDOHELYI et al., 2006) tenham sido largamente estudados por possuírem elevada atividade e baixa deposição de carbono, o alto custo desses materiais limita a sua aplicação comercial (NI et al., 2007).

Dentro desse contexto, as propriedades catalíticas do níquel na reforma a vapor do etanol, começaram a despertar interesse dos pesquisadores, visando a uma aplicação comercial, devido ao seu baixo custo (ALPÊTRE et al. 2002; COMAS et al. 2004). Foi observado que o níquel possuía alta atividade e seletividade a hidrogênio e dióxido de carbono, com um desempenho próximo ao ródio e superior àquele em outros sistemas baseados em metais nobres tais como rutênio, paládio e platina e metais não nobres, tais como cobre, zinco, ferro e cobalto. O catalisador contendo cerca de 10 % de níquel (m/m) apresentou valores de seletividade a dióxido de carbono e hidrogênio bastante próximos a um catalisador contendo 1 % (m/m) de ródio.

Os catalisadores bimetálicos também foram avaliados na reforma a vapor do etanol (MAIA et al., 2007; FURTADO et al., 2009), investigando-se, as propriedades catalíticas do níquel e do cobre. Esses materiais apresentaram alta seletividade a hidrogênio e dióxido de carbono, que foram relacionadas ao efeito sinérgico entre o níquel e o cobre. O cobre foi responsável por aumentar a atividade na reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído (Equação 14), enquanto o níquel favoreceu as reações de reforma a partir da ruptura das ligações C-C para a formação de metano, monóxido de carbono e hidrogênio, com baixa formação de carbono.



2.3.4.5.3. Processo de desativação dos catalisadores de reforma a vapor do etanol

Um dos maiores problemas enfrentados pelos pesquisadores no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é a preservação da atividade e seletividade ao longo do tempo de operação, ou seja, o desenvolvimento de catalisadores resistentes à desativação.

A presença de metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor d'água, como espécies envolvidas na reforma a vapor do etanol, sugere que as discussões apresentadas para a formação de coque, nas reações de reforma a vapor do metano e

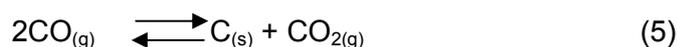
reforma do metano com dióxido de carbono, podem ser consideradas no estudo da formação de coque na reforma a vapor do etanol (BELLIDO, 2008).

No caso dos catalisadores de reforma a vapor do etanol baseados em níquel, podem ser basicamente formados três tipos de carbono: (i) carbono filamentosos, oriundo da difusão dos precursores dentro dos cristais de níquel metálico, (ii) carbono encapsulante (*wiskers*), que recobre totalmente a fase ativa oriundo da lenta polimerização de hidrocarbonetos insaturados, que ocorre basicamente em temperaturas inferiores a 500 °C e (iii) carbono pirolítico, formado pelo craqueamento de hidrocarbonetos em temperaturas superiores a 600 °C (ALBERTON et al., 2007).

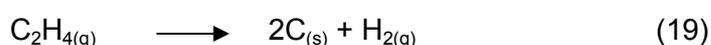
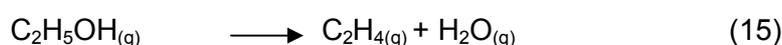
Visando a obter materiais mais resistentes à deposição de carbono na reforma a vapor do etanol, diversos promotores com propriedades básicas vêm sendo adicionados aos catalisadores com resultados promissores (FATSIKOSTAS et al., 2002; LLORCA et al., 2004; FRUSTERI et al., 2004; FRUSTERI et al., 2004b; QIUJIE et al., 2009; VIZCAÍNO et al., 2009). Dentre os promotores estudados, observou-se que o lantânio, quando adicionado ao óxido de alumínio, aumentou a sua resistência à deposição de carbono em catalisadores baseados em níquel (FATSIKOSTAS et al., 2002). Isto foi atribuído à formação de espécies de oxicarbonatos superficiais (Equações 29 e 30), que eram responsáveis pelo processo de gaseificação do coque formado.



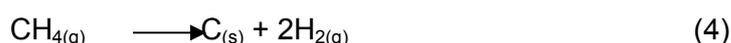
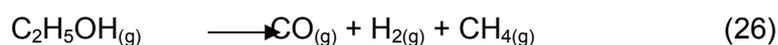
Em outro estudo com catalisadores baseados em níquel (FRENI et al., 2002), utilizou-se óxido de magnésio e atribuiu-se a resistência à formação de carbono às propriedades básicas do suporte, que modificam as propriedades eletrônicas do níquel, causando um enriquecimento eletrônico e, por consequência, uma baixa seletividade à reação de Boudouard (Equação 5).



Outra causa de desativação dos catalisadores, por deposição de carbono, é a polimerização de precursores de coque, oriundos da formação do eteno. Neste caso, os sítios ácidos de Brønsted superficiais favorecem o mecanismo de desidratação do etanol formando eteno (Equação 15) que, posteriormente, é polimerizado formando coque (Equação 19) (FRENI, 2001; CAVALLARO et al., 2000).



Em outro trabalho, foi avaliado o efeito da presença de potássio, sódio e lítio sobre catalisadores baseados em níquel, suportado em óxido de magnésio (FRUSTERI et al., 2004). Foi observado que os catalisadores promovidos conduziram a valores de conversão de etanol e seletividade a hidrogênio mais elevados, em relação aos materiais não promovidos. Além disso, a presença dos promotores básicos conferiu estabilidade aos materiais, aumentando a resistência à desativação por sinterização das partículas de níquel, que aumentaram as velocidades das reações de decomposição do etanol (Equação 26) e de decomposição do metano (Equação 4). Esses resultados foram observados também em outros trabalhos (FRENI et al., 2002; HAGA et al., 1997).



3.0 Materiais e métodos

3.1 Procedência dos materiais

Nitrato de cério (III) hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a	(Merck)
Nitrato de magnésio hexahidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a	(Vetec)
Nitrato de cálcio tetrahidratado, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, p.a	(Vetec)
Nitrato de estrôncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, p.a	(Vetec)
Nitrato de bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, p.a	(Vetec)
Nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a	(Vetec)
Hidróxido de amônio, NH_4OH , p.a	(Vetec)
Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , p.a	(Vetec)
Sulfato de ferro (II) e amônio, p.a $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Merck)
Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA), $(\text{CH}_2\text{COOH})_4\text{NCH}_2\text{N}$	(Vetec)
Cianeto de potássio, KCN	(Merck)
Citrato de potássio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(Vetec)
Indicadores Negro de Eriocromo T, Alaranjado de xilenol e Calcon®	(Merck)
Solução Tampão Hidróxido de Amônio-Cloreto de Amônio, pH = 10	
Solução Tampão Ácido acético-acetato de sódio, pH = 5	
Cloridrato de hidroxilamina (1% m/m)	
Hidrogênio (99,997%)	(AGA)
Mistura padrão para TPR H_2/Ar (1,96% v/v)	(AGA)
Hélio (99,995%)	(AGA)
Ar sintético (99,999 %)	(AGA)

3.2 Preparação dos catalisadores

3.2.1 Preparação dos suportes catalíticos

O óxido de cério, utilizado como suporte, foi preparado a partir da hidrólise do nitrato de cério (III) hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com hidróxido de amônio. Uma solução 25% (v/v) do agente precipitante (NH_4OH) foi adicionada à solução do sal precursor, com concentração de $0,75 \text{ molL}^{-1}$. Durante a precipitação, a temperatura foi mantida em $50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. O sol formado foi mantido sob agitação, na mesma temperatura, durante 4 h para promover a maturação dos cristais. O pH final da solução foi ajustado para 10. O material obtido foi centrifugado (2500 rpm por 5 min) e lavado com solução de hidróxido de amônio (5% v/v) e novamente centrifugado. Os procedimentos de lavagem e centrifugação foram repetidos até não se detectar a presença de íons nitrato, provenientes do material de partida, no sobrenadante. A presença dos íons nitrato foi detectada a partir do teste do anel castanho (VOGEL, A. 1981). O material precursor obtido foi seco em estufa por $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, moído e peneirado para a obtenção de granulometria entre 80 e 200 mesh, calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, previamente aquecido a uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Os suportes foram, em seguida, impregnados com soluções de nitrato de magnésio ($0,18 \text{ molL}^{-1}$), de cálcio ($0,19 \text{ molL}^{-1}$), de estrôncio ($0,18 \text{ molL}^{-1}$) e de bário ($0,17 \text{ molL}^{-1}$). A suspensão foi mantida em evaporador rotativo a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, por 12 h. Os materiais foram secos a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, por 12 h, peneirados (80 e 200 mesh) e calcinados a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 h, gerando as Amostras MC, CC, SC e BC, contendo magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

3.2.2 Preparação dos catalisadores

O óxido de cério obtido foi impregnado com soluções de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), gerando o catalisador utilizado como referência. Os catalisadores promovidos com precursores básicos foram preparados por co-impregnação da solução de

nitrate de níquel ($1,9 \text{ molL}^{-1}$) e nitrate de magnésio ($0,18 \text{ molL}^{-1}$), de cálcio ($0,19 \text{ molL}^{-1}$), de estrôncio ($0,18 \text{ molL}^{-1}$) ou de bário ($0,17 \text{ molL}^{-1}$). Todos os materiais foram obtidos dispersando-se o suporte em cerca de 8,0 ml das soluções dos sais precursores utilizando-se um volume da solução impregnante de $1,5 \text{ mLg}^{-1}$ de suporte (5,00 g). O teor nominal de níquel e a relação Ni/promotor foram estabelecidos como 15 % (m/m) e 10:1 (mol/mol), respectivamente. Devido à baixa solubilidade do nitrate de bário em solução aquosa, foi necessária a utilização de um volume de solução impregnante de 5 mLg^{-1} . As suspensões permaneceram sob agitação em evaporador rotativo, por 12 h, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ para a evaporação do solvente da solução impregnante. Os sólidos foram secos em estufa por 12 h, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, novamente peneirados (80 – 200 mesh), calcinados a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, utilizando-se uma taxa de aquecimento $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 3.1 relaciona as siglas empregadas para identificar as amostras obtidas.

3.3 Caracterização dos suportes e catalisadores

Os suportes foram caracterizados por difração de raios X, medida de área superficial específica (Sg), redução à temperatura programada (TPR) e espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-vis). Os catalisadores foram caracterizadas por análise química elementar, difração de raios X (DRX), medida de área superficial específica (Sg), redução à temperatura programada (TPR), espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-vis), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier utilizando o monóxido de carbono como molécula sonda (CO-FTIR) e termodesorção de dióxido de carbono à temperatura programada (CO_2 -TPD).

Tabela 3.1. Identificação das amostras obtidas.

Amostras	Identificação
CeO ₂	C
MgO-CeO ₂	MC
CaO-CeO ₂	CC
SrO-CeO ₂	SC
BaO-CeO ₂	BC
CaO-CeO ₂ (20:1)	CC20
CaO-CeO ₂ (5:1)	CC5
Ni/CeO ₂	NC
Ni-MgO/CeO ₂	NMC
Ni-CaO/CeO ₂	NCC
Ni-SrO/CeO ₂	NSC
Ni-BaO/CeO ₂	NBC
Ni-Ca)/CeO ₂ (20:1)	NCC20
Ni-CaO/CeO ₂ (5:1)	NCC5

3.3.1 Análise química dos catalisadores

As amostras foram solubilizadas em água régia (HNO₃/HCl; 3:1, v/v) em uma bomba digestora. Uma mistura contendo 100 mL de água régia e 0,500 g das amostras foram aquecidas a 120 °C, por 4 h. Após esse período, o material foi resfriado à temperatura ambiente e a solução transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml. O teor de níquel foi determinado a partir da espectrometria de absorção atômica induzida por chama (FASS), em um equipamento Varian modelo SpectraAA 220 FS. O equipamento pertence à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Os teores de magnésio, de cálcio, de estrôncio e de bário foram determinados por

titulação complexométrica com EDTA em meio básico, em pH 10 e 5, tamponados com soluções de hidróxido de amônio/cloreto de amônio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e ácido acético-acetato de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), respectivamente. Foram utilizados Negro de Eriocromo T, Alaranjado de Xilenol e Calcon® como indicadores. As interferências dos íons níquel e cério foram eliminadas utilizando soluções de cianeto de potássio ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) e citrato de sódio ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), respectivamente (VOGEL, 1981).

3.3.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando-se um equipamento Rigaku miniflex, empregando uma radiação do tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV, uma corrente de 40 mA e um filtro de níquel. A velocidade de obtenção dos difratogramas foi ajustada para $2^\circ.\text{min}^{-1}$, numa faixa de ângulos compreendida entre $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. As fases cristalinas formadas foram identificadas por comparação com a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS, 1994) bem como dados presentes na literatura. Na determinação do tamanho dos cristais formados, foram realizadas outras varreduras, com uma velocidade de $0,02^\circ.\text{min}^{-1}$. Foi utilizada a largura do pico à meia altura relativa ao plano (200) do óxido de níquel e (111) do níquel metálico, que foi aplicada na equação de Scherrer (Equação 31).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (31)$$

em que:

θ = ao ângulo de Bragg considerado;

K = constante cujo valor é 0,90;

λ = comprimento da radiação utilizada ($1,5406 \text{ \AA}$);

β = largura do pico mais intenso à meia altura (FWHM)

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Catálise (LABCat) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.

3.3.3 Medida de área superficial específica

As medidas de área superficial específica (S_g) dos catalisadores foram realizadas em um equipamento Quantachrome NOVA 1000c. Em cada análise, cerca de 0,150 g da amostra foi submetida previamente a um procedimento de limpeza superficial a partir do aquecimento do sólido a 200 °C por 2h. As análises foram realizadas por fisissorção de nitrogênio a 77,40 K, utilizando-se seis pontos de pressão de saturação do nitrogênio líquido.

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Catálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, São Carlos, Brasil.

3.3.4 Redução à temperatura programada

As análises de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas em um equipamento analítico multipropósito (SAMP3), com um detetor de condutividade térmica acoplado. Cerca de 0,100 g da amostra foi introduzida em um tubo de quartzo em forma de “U” com leito fixo, que foi acoplado ao forno e aquecido desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, sob fluxo 30 mL.min⁻¹ de uma mistura de H₂/He (2,0% v/v).

As curvas de redução termoprogramada foram integradas e o valor correspondente às áreas obtidas foram relacionadas com o consumo de hidrogênio, em quantidade de matéria (mol) necessária para a redução dos metais presentes nas amostras. Para isso, foram utilizadas curvas padrão de calibração.

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Catálise do Instituto de Química da

Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, São Carlos, Brasil.

3.3.5 Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta e visível

Os espectros por refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS UV-vis) foram coletados em um equipamento Cary 5G, na região espectral compreendida entre 200 e 800 nm. Nas medidas, cerca de 30 mg de cada amostra foi diluída em cerca de 80 mg de sulfato de bário (BaSO_4). As medidas de referência foram realizadas com o sulfato de bário puro (branco).

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Análise Instrumental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, São Carlos, Brasil.

3.3.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier utilizando o monóxido de carbono como molécula sonda

Os experimentos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier utilizando o monóxido de carbono (CO-FTIR) foram realizados em um instrumento Perkin-Elmer, modelo Spectrum-One. Em uma etapa prévia ao experimento, cerca de 0,400 g do catalisador foi reduzido a 600 °C por 1 h, sob fluxo de hidrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Na análise, foi preparada uma mistura contendo cerca de 20 % (m/m) da amostra diluída em brometo de potássio, que foi usado como referência dos espectros (RYCZKOWSKI, 2001). Cerca de 0,100 mg da mistura foi prensada, utilizando-se uma pressão de 8 t por 5 min, na preparação das pastilhas. Os catalisadores foram submetidos a um processo de redução *in situ* a 500 °C, por 30 min, sob fluxo de hidrogênio puro. As amostras foram resfriadas sob vácuo de 10^{-5} mbar até à temperatura ambiente e, em seguida, submetidas a um pulso de monóxido de carbono (99,99 %) de 100 mbar, por 5 min. Os espectros foram coletados utilizando-se uma resolução de 2 cm^{-1} e foram acumuladas 64 varreduras, em frequência compreendidas entre 4000 e 400 cm^{-1} .

3.3.7 Termodessorção de dióxido de carbono à temperatura programada

As medidas de termodessorção de dióxido de carbono à temperatura programada (CO_2/TPD) foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers modelo QMS 200. Antes dos experimentos, cerca de 0,500 g de cada amostra foi reduzida a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sob fluxo de hidrogênio puro ($25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Após a redução, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e purgado com hélio para a remoção do excesso de hidrogênio da amostra. Posteriormente, foi realizada a adsorção de dióxido de carbono puro por 1 h, à temperatura ambiente e uma nova limpeza do sistema com hélio foi realizada para a remoção do dióxido de carbono fisissorvido. O sistema foi, então, aquecido até $800\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) usando hélio, como gás de arraste sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e acompanhou-se a quantidade de dióxido de carbono dessorvida em função da temperatura.

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil.

3.4 Avaliação dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol

A Figura 3.1 apresenta o esquema do teste micro-catalítico usado. Os experimentos de avaliação dos catalisadores, na reforma a vapor do etanol, foram conduzidos em um reator tubular de quartzo, com leito fixo, empregando-se cerca de 0,150 g de catalisador. A reação foi conduzida à pressão atmosférica em temperaturas de $400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 h. Antes da reação, o catalisador foi reduzido *in situ* a $600\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h, sob fluxo de hidrogênio ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A mistura reacional água/etanol foi alimentada, ao reator, através de uma bomba dosadora operando com fluxo de $2,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (água/etanol (molar) = 3:1) ou de $3,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (água/etanol (molar) = 5:1). As misturas reacionais eram vaporizadas a $180\text{ }^\circ\text{C}$ antes de serem alimentados ao

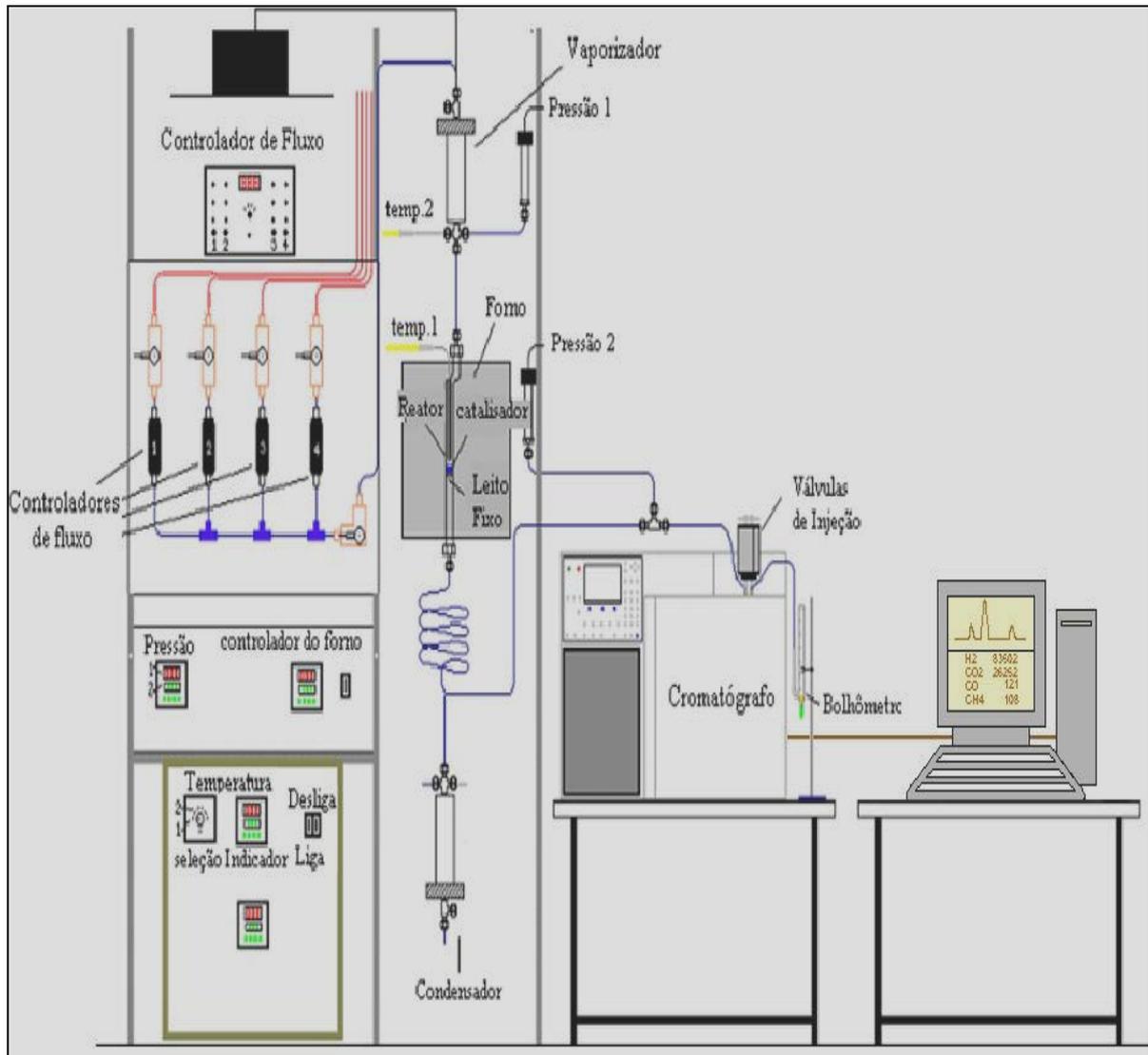


Figura 3.1 Esquema do teste catalítico usado na avaliação das amostras.

reator, em fluxo descendente.

Os reagentes não convertidos e os produtos de reação condensáveis foram coletados, na saída do reator, em um recipiente de aço inoxidável em banho de gelo. Os produtos gasosos foram analisados em linha por cromatografia gasosa, durante o experimento, após passarem por um filtro contendo uma zeólita para a retenção de substâncias líquidas que não tivessem sido retidas previamente. As outras substâncias condensadas, acumuladas no recipiente no banho de gelo, foram coletadas no final do experimento, para análise posterior.

Os produtos gasosos de reação (hidrogênio, monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono e eteno) foram analisados em linha, utilizando um cromatógrafo Varian, modelo CG-

3800 equipado com um detetor de condutividade térmica (TCD) e duas colunas: uma Porapak-N (destinada à separação do dióxido de carbono e eteno) e outra peneira molecular 13X (destinada à separação do nitrogênio, monóxido de carbono, hidrogênio e metano).

Os produtos líquidos coletados foram analisados em um cromatógrafo Hewlett Packard, modelo 5890, equipado com uma coluna capilar FFAP (25 m; diâmetro interno de 0,2 mm) e com um detetor de ionização por chama (FID). O hidrogênio foi utilizado como gás de arraste. Na quantificação das substâncias líquidas foram construídas curvas analíticas com padrões de etanol, acetaldeído, éter-etílico, acetona e ácido acético.

A conversão percentual do etanol foi calculada a partir da Equação 32.

$$X_{\text{etanol}} (\%) = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad (32)$$

$X_{\text{etanol}} (\%)$ = conversão percentual do etanol

n_{total} = quantidade de matéria de etanol alimentado

n_{residual} = quantidade de matéria de etanol não reagido

A seletividade percentual aos produtos gasosos, em função do tempo, de reação foi calculada de acordo com a Equação 33.

$$S_i (\%) = \frac{F_{\text{mol}(i)}}{\sum F_{\text{mol}(produtos)}} \quad (33)$$

$S_i (\%)$ = seletividade percentual ao produto gasoso (i)

F_i molar = fluxo molar do produto gasoso (i)

$\sum F_i$ produtos = somatório dos fluxos molares de todos os produtos gasosos.

O cálculo do fluxo molar de um gás, durante o teste catalítico, foi realizado a partir de uma

calibração do cromatógrafo. Mediu-se a área fornecida em um cromatograma quando o *loop* estava cheio com um determinado gás puro, sendo este valor considerado como área máxima obtida com este gás. Então, a partir do valor de área máxima obtido, da área obtida com este gás após cada injeção e da vazão total dos produtos gasosos na linha de reação, obteve-se o valor do fluxo molar do gás correspondente ao momento de cada injeção, de acordo com a Equação 34.

$$F_{mol(i)} = \frac{A_{(i)}}{A_{total}} \times \frac{V_{total} P}{RT} \quad (34)$$

F_i molar = fluxo molar do produto gasoso (i)

$A_{(i)cromatograma}$ = área correspondente ao produto gasoso (i) em cada injeção.

$A_{(i)total}$ = área correspondente ao looping cheio com o gás (i)

V = vazão total dos produtos gasosos na linha de reação.

P = pressão dos gases na linha de reação.

R = constante universal dos gases

$T_{saída}$ = temperatura na saída da linha de reação.

Os experimentos de reforma a vapor do etanol foram realizados no Laboratório de Catálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Campus de São Carlos (IQSC), Brasil.

4.0 Resultados e discussão

4.1 Análise química elementar

A Tabela 4.1 apresenta a composição das amostras obtida por análise química. Os intervalos de confiança foram calculados considerando 95 % de confiança a partir do teste *t* de *Student*. De modo geral, os teores de níquel foram próximos ao valor nominal em todos os materiais preparados. A Amostra NC apresentou um valor mais alto desse parâmetro, que pode estar associado à solubilização do suporte, durante o processo de impregnação do metal; por outro lado, as Amostras NCS e NBC apresentaram um valor abaixo do esperado, o que ser relacionado a perdas da solução de níquel, durante o processo de preparação.

Os teores dos promotores (magnésio, cálcio e bário) também apresentaram valores próximos aos nominais. Por outro lado, o teor de estrôncio observado foi inferior ao valor nominal, o que pode estar relacionado à perdas durante a preparação da Amostra NSC.

4.2 Difração de raios X

4.2.1 Difratoograma de raios X dos suportes

O difratograma de raios X do óxido de cério puro (Amostra C), usado como referência neste trabalho, é mostrado na Figura 4.1. As distâncias interplanares, calculadas a partir dos difratogramas, são mostradas na Tabela 4.2, assim como os valores das Fichas JCPDS 34-0394. O perfil do difratograma é característico do óxido de cério na fase cúbica em concordância com trabalhos anteriores (QUERINO et al., 2005; BISHAS e KUNZRU, 2007).

Tabela 4.1. Resultados de análise química elemental das amostras obtidas. Ni(%): percentual de níquel (m/m), P(%): percentual do promotor (m/m) e (Ni/P): relação molar entre o níquel e promotor utilizado. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado sobre óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras NCC, NCC5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.

Amostra	Ni (%)	P (%) nominal	P (%) experimental	Ni/P nominal	Ni/P (molar)
NC	17 ± 0,12	-----	-----	-----	-----
NMC	15 ± 0,18	1,0	0,95 ± 0,025	10	9,7 ± 0,10
NCC	15 ± 0,22	1,5	1,4 ± 0,085	10	10 ± 0,16
NSC	14 ± 0,50	2,3	1,9 ± 0,056	10	12 ± 0,43
NBC	14 ± 0,61	4,0	3,9 ± 0,075	10	9,5 ± 0,72
NCC5	15 ± 0,70	3,0	3,2 ± 0,045	5,0	5,3 ± 0,33
NCC20	15 ± 0,57	0,75	0,79 ± 0,040	20	21 ± 0,53

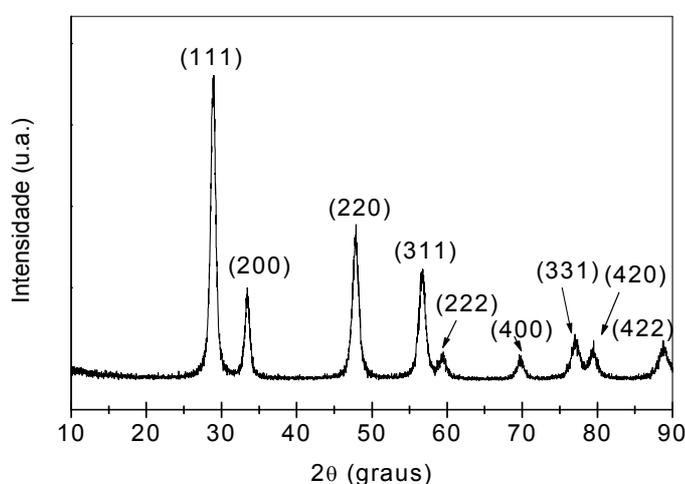


Figura 4.1. Difratograma de raios X do óxido de cério (Amostra C) utilizado como suporte dos catalisadores.

A Figura 4.2 mostra os difratogramas de raios X dos suportes modificados com magnésio, cálcio, estrôncio e bário e a Tabela 2 mostra as distâncias interplanares correspondentes. Observa-se que não houve alteração na natureza das fases e no grau de cristalinidade do óxido de cério, pela introdução de diferentes dopantes e pela variação do teor de cálcio. Não foram detectadas fases de compostos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, o que pode estar relacionado ao baixo teor desses promotores, nos sólidos, e/ou à presença de fases amorfas aos raios X. Outra possibilidade a ser considerada é a inserção dos dopantes na rede cristalina do óxido de cério devido às diferenças nos raios iônicos das espécies ($\text{Ce}^{4+} = 0,97 \text{ \AA}$; $\text{Mg}^{2+} = 0,65 \text{ \AA}$; $\text{Ca}^{2+} = 0,95 \text{ \AA}$; $\text{Sr}^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$ e $\text{Ba}^{2+} = 1,35 \text{ \AA}$). No entanto, os valores de distância interplanares calculadas na Tabela 4.2 mostram que não houve alteração significativa, dentro do erro experimental, desse parâmetro o que poderia indicar, dentro desse contexto, essa inserção. No entanto, o baixo teor dos promotores nesses materiais pode estar abaixo do limite de detecção do equipamento ou os mesmos podem estar bem dispersos em camadas superficiais.

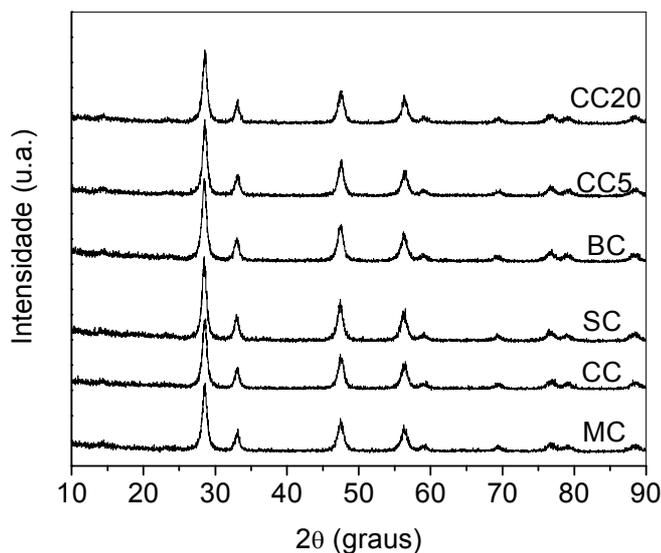


Figura 4.2. Difratogramas de raios X dos suportes. Amostras MC, CC, SC, BC: óxido de cério dopado com magnésio, cálcio, estrôncio, bário. Amostras CC, CC5 e CC20: óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas (teóricas) Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.

Tabela 4.2. Distâncias interplanares dos suportes obtidos. Amostra C: óxido de cério; Amostras MC, CC, SC e BC: óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras CC, CC5 e CC20: óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas (teóricas) Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.

JCPDS 34-0304 (c-CeO ₂)	distância Interplanar (± 0,05 Å)						
	C	MC	CC	SC	BC	CC05	CC20
3,12	3,08	3,10	3,09	3,11	3,10	3,09	3,11
2,70	2,71	2,73	2,75	2,75	2,72	2,71	2,75
1,91	1,90	1,94	1,93	1,92	1,91	1,90	1,92
1,63	1,62	1,64	1,66	1,67	1,65	1,65	1,67
1,56	1,57	1,56	1,52	1,56	1,55	1,55	1,56
1,33	1,32	1,34	1,32	1,33	1,34	1,35	1,33
1,21	1,22	1,23	1,22	1,22	1,23	1,21	1,22

4.2.2. Difratogramas de raios X dos catalisadores

A Figura 4.3 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos. A Tabela 4.3 apresenta as distâncias interplanares calculadas, assim como aquelas das Fichas JCPDS 34-0394 e JCPDS 44-1159, correspondentes ao óxido de cério e óxido de níquel, respectivamente

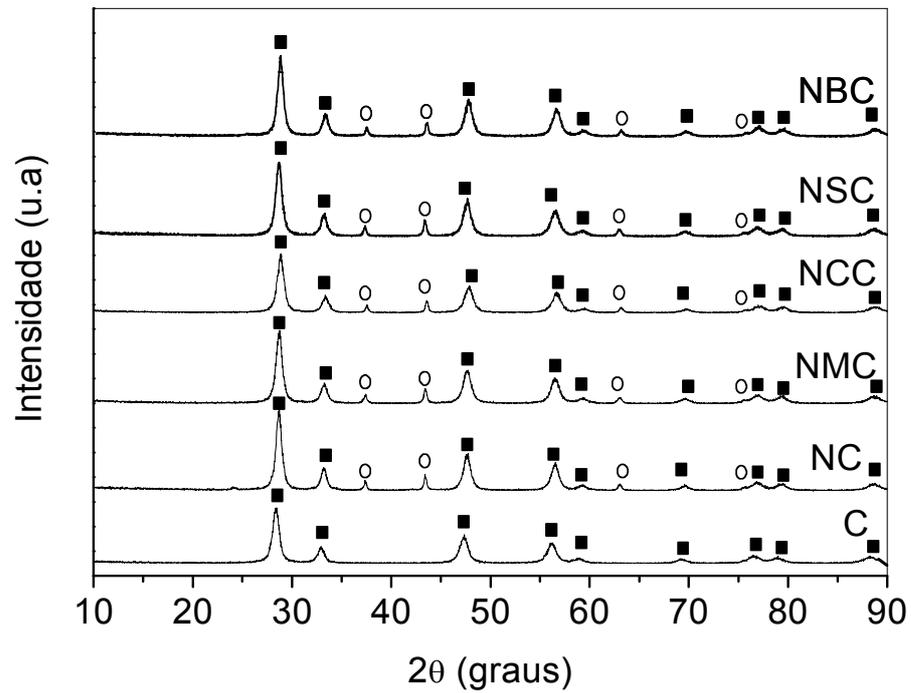


Figura 4.3. Difratogramas de raios X dos catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (■): fase cúbica do óxido de cério e (○): fase cúbica do óxido de níquel.

Tabela 4.3. Distâncias interplanares dos catalisadores. Amostra C: óxido de cério; Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras NCC, NCC5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.

JCPDS 34-0304 (c-CeO ₂)	JCPDS 47-1049 (c-NiO)	distância Interplanar (± 0,05 Å)							
		C	NC	NMC	NCC	NSC	NBC	NCC5	NCC20
3,12	---	3,08	3,11	3,10	3,11	3,12	3,10	3,10	3,09
2,70	---	2,71	2,73	2,74	2,74	2,71	2,72	2,72	2,73
---	2,41	---	2,40	2,42	2,43	2,45	2,42	2,41	2,45
---	2,09	---	2,10	2,11	2,10	2,13	2,11	2,09	2,12
1,91	---	1,90	1,90	1,91	1,93	1,94	1,92	1,92	1,91
1,63	---	1,62	1,62	1,64	1,60	1,65	1,63	1,60	1,62
1,56	---	1,57	1,57	1,53	1,56	1,54	1,65	1,55	1,54
---	1,48	1,32	1,33	1,34	1,36	1,35	1,32	1,47	1,48
---	1,26	---	---	---	---	---	---	1,26	1,22
1,21	1,20	1,22	1,22	1,23	1,24	1,25	1,25	1,20	1,20

Assim como observado nos suportes, foi detectada somente a presença da fase cúbica do óxido de cério nos catalisadores obtidos (QUERINO et al., 2005; BISHAS e KUNZRU, 2007). Nos sólidos impregnados com níquel, modificados ou não com os promotores básicos, foi observada a presença de três picos de difração em $2\theta = 37,30^\circ$; $43,30^\circ$ e $63,1^\circ$, característicos da fase cúbica de corpo centrado do óxido de níquel (JCPDS 47-1049) e correspondentes aos planos com índices de Müller (111), (200) e (220). Observou-se, também, em $2\theta = 76^\circ$, um pico de difração do óxido de níquel, coincidente com um pico de difração do óxido de cério, relativo aos planos (222) e (331), em concordância com trabalho anterior (WANG et al., 2001). Nos difratogramas desses materiais, não foram detectados sinais relativos a fases de compostos de magnésio, de cálcio, de estrôncio e de bário. Este fato deve estar relacionado ao baixo teor dos promotores, como foi mostrado nos resultados de análise química e/ou à presença de fases amorfas aos raios X. Além disso, haveria a possibilidade que íons como o magnésio (0,65 Å) e o cálcio (0,95 Å) penetrem na rede cristalina do óxido de cério (0,97 Å), solubilizando-se, formando uma solução sólida. No caso do estrôncio (1,18 Å) e bário (1,35 Å), isto não seria provável, devido ao tamanho maior desses íons, em relação ao cério (BALDUCCI et al., 2000; BALDUCCI et al., 2003). No entanto, a partir dos resultados da Tabela 4.3 pode se observar que não houve diferenças significativas nos valores das distâncias interplanares, dentro do erro experimental, indicando que os promotores podem estar bem dispersos em camadas superficiais, devido ao baixo teor.

Os padrões de difração dos catalisadores com diferentes relações atômicas entre o níquel e cálcio ($Ni/Ca = 5, 10$ e 20) são mostrados na Figura 4.4. A partir da análise dos difratogramas e das distâncias interplanares calculadas (Tabela 4.3), foi observado que a presença de diferentes quantidades de cálcio, nos sólidos, não afetou a natureza das fases cristalinas e nem o seu grau de cristalinidade, detectando-se apenas a fase cúbica do óxido de cério e cúbica do óxido de níquel.

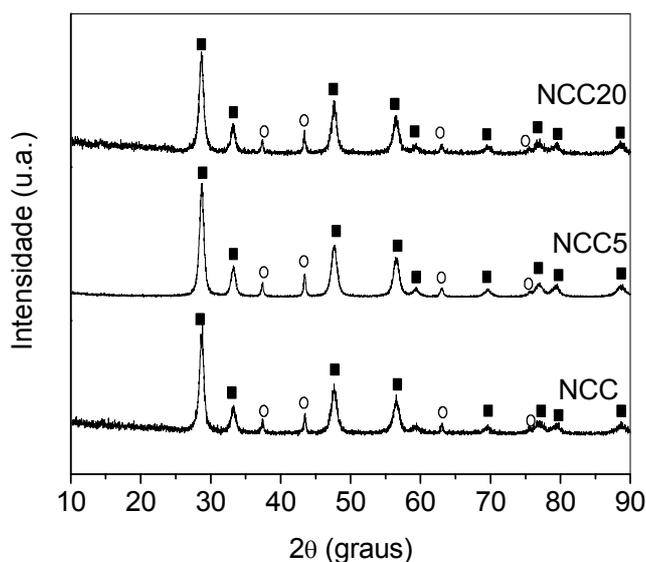


Figura 4.4. Difratogramas de raios X dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio. Amostras NCC, NCC5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio com relações atômicas Ni/Ca = 10; 5 e 20, respectivamente. (■): fase cúbica do óxido de cério e (○): fase cúbica do óxido de níquel.

Na Figura 4.5 podem ser observados os difratogramas de raios X do óxido de cério puro, antes e após sua redução com hidrogênio, a 600 °C, por 2 h. Os resultados mostraram que não houve alterações nas fases cristalinas dos materiais. No entanto, os picos de difração do óxido de cério reduzido (Amostra C-reduzida) apresentaram um estreitamento, sugerindo um aumento do tamanho das partículas do sólido, em concordância com o trabalho de YUSHENG et al. 2009. É conhecido (WANG et al., 2006) que o processo de redução do óxido de cério leva à formação de vacâncias de oxigênio, como representado nas Equações 37 e 38. Como o raio iônico da espécie Ce^{3+} (1,14 Å) é maior do que da espécie Ce^{4+} (0,97 Å), a redução do óxido de cério leva à expansão da rede cristalina do material, deslocando os picos de difração para ângulos mais baixos no difratograma de raios X, como pode ser observado na Figura 4.5, em concordância com trabalhos anteriores (WANG et al., 2006; TADOKORO et al., 2007; WANG et al., 2007).

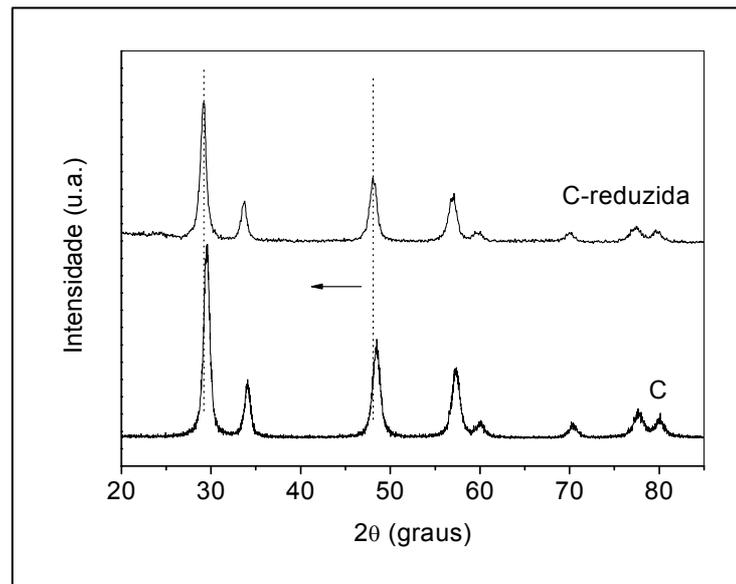
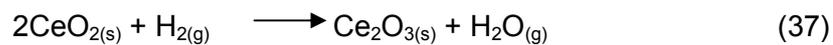


Figura 4.5. Difratogramas de raios X do óxido de cério puro (Amostra C) antes e após a redução (Amostra C-reduzida) com hidrogênio a 600 °C, por 1 h.



A Figura 4.6 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, reduzidos com hidrogênio a 600 °C, por 1 h. Como observado com o suporte puro (Amostra C), não foram observadas alterações no perfil de difração do óxido de cério na fase cúbica. Por outro lado, foi observada a presença de dois picos de difração em $2\theta = 45,30^\circ$ e $52,70^\circ$, relativos ao níquel metálico, em concordância com trabalho anterior (SRISIWAT et al., 2009). Como observado nos difratogramas dos materiais não reduzidos (Figura 4.3), não foram detectados sinais de difração relativos à fases de compostos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário.

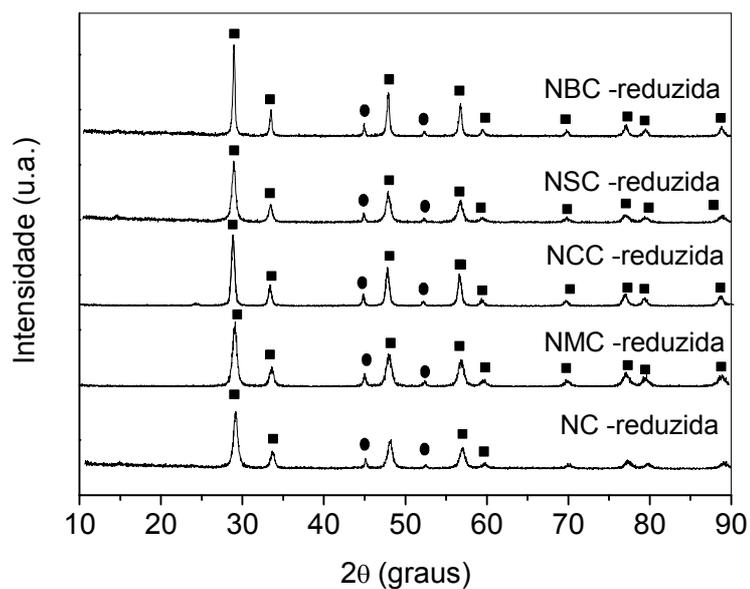


Figura 4.6. Difratogramas de raios X dos catalisadores preparados e reduzidos com hidrogênio a 600 °C, por 1 h. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (■): fase cúbica do óxido de cério e (●): níquel metálico.

4.2.3 Estimativa do tamanho de partícula dos materiais preparados

A largura do pico de difração mais intenso, à meia altura, foi utilizada no cálculo da estimativa do tamanho dos cristais do óxido de níquel e do níquel metálico, a partir da equação de Scherrer; os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.4. O erro da técnica foi considerado como sendo 4 %, de acordo com trabalho anterior (GULIA et al., 2006).

Tabela 4.4. Tamanhos das partículas dos catalisadores estimados pela Equação de Scherrer. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

Amostra	NiO (200) (nm)	Ni (111)* (nm)
NC	21	17
NMC	20	12
NCC	17	13
NSC	29	19
NBC	28	25
NCC5	24	--
NCC20	21	--

* = material reduzido com hidrogênio a 600 °C, por 2 h.

A partir da Tabela 4.4, pode-se observar que a presença dos diferentes promotores básicos afetou o tamanho das partículas de óxido de níquel e do metal, como verificado em outro trabalho (PING et al., 2005). A impregnação do óxido de cério com nitrato de níquel (Amostra NC) conduziu à formação de partículas de óxido de níquel com dimensões de 21 nm. Quando se empregou magnésio como promotor (Amostra NMC), não houve diferença no tamanho das partículas (20 nm), mas a presença de cálcio (Amostra NCC) conduziu à formação de partículas menores, com diâmetro de cerca de 17 nm. O bário e o estrôncio, por sua vez, promoveram um aumento acentuado no tamanho de partículas, ou seja, 29 nm (Amostra NSC) e 28 nm (Amostra NBC). Esse resultado está em concordância com um trabalho de PING et al., 2005 em que foi mostrado que, quando esses promotores eram utilizados em catalisadores baseados em níquel suportado em sílica, o tamanho das partículas metálicas, nos materiais promovidos com estrôncio e bário, possuíam as mesmas dimensões, dentro do erro experimental da medida. A partir desses resultados, pode-se

concluir que o cálcio é o promotor mais adequado para a formação de partículas pequenas. O processo de redução dos sólidos levou, em todos os catalisadores, a uma diminuição do tamanho de partícula do níquel metálico em relação ao óxido de níquel, indicando que não foi observada aglomeração das partículas de níquel (PINILLA et al., 2009; PING et al., 2005). Os resultados mostraram que a redução dos sólidos contendo magnésio (Amostra NMC) e cálcio (Amostra NCC) levaram a partículas de níquel metálico menores. Por outro lado, o estrôncio e o bário levaram a um efeito inverso, sendo observado um aumento no tamanho de partícula, em relação ao sólido não promovido (Amostra NC) na sua forma reduzida.

Considerando os sólidos com diferentes teores de cálcio, o tamanho dos agregados de óxido de níquel também foi afetado pelo teor dos dopantes, sendo que a relação Ni/Ca igual a 10 foi a mais apropriada para a obtenção de partículas de óxido de níquel com as menores dimensões (17 nm). Quando a relação Ni/Ca foi igual a 20, o tamanho de partícula observado (21 nm) foi igual àquele (21 nm) do material não promovido (Amostra NC). Por outro lado, o aumento da quantidade de cálcio nos sólidos (Ni/Ca = 5) levou a um aumento no tamanho de partícula para 24 nm, que foi um comportamento semelhante àquele observado por SANCHEZ-SANCHEZ et al. (2007). Esses resultados podem ser explicados tomando-se como base a Regra de Hume-Rothery (SHACKELFORD, 2008; LEE, 1999). De acordo com essa regra, se o níquel e os promotores básicos possuem propriedades semelhantes tais como: (i) mesma carga iônica; (ii) mesmas estruturas cristalinas; (iii) tamanhos que não difiram mais do que de cerca de 20 % e (iv) eletronegatividades semelhantes, podem ser formadas soluções sólidas em um amplo intervalo de composições. As soluções sólidas superficiais podem levar a uma dispersão mais elevada das espécies de níquel, aumentando a interação com o óxido de cério. Nesse contexto, os íons níquel (0,69 Å), magnésio (0,65 Å) e cálcio (0,95 Å) podem penetrar na rede do óxido de cério ou formar soluções sólidas entre o níquel, o magnésio e o cálcio, respectivamente. Por outro lado, devido ao grande raio iônico dos íons estrôncio (1,18 Å) e bário (1,35 Å), pode não haver a formação de soluções sólidas entre o níquel e o estrôncio e o níquel e o bário, como foi

confirmado pela não alteração das distâncias interplanares nesses sólidos, mas provavelmente uma segregação do óxido de níquel, o que pode levar a uma aglomeração das partículas na superfície, durante a calcinação dos materiais, levando a um aumento no tamanho de partícula. Os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio, após a redução, não puderam ser obtidos em tempo hábil.

4.2.4 Difratogramas de raios X dos catalisadores usados

A Figura 4.7 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores após a reforma a vapor do etanol, a 600 °C, por 6 h. Todos os difratogramas mostraram um pico em cerca de $2\theta = 27^\circ$, relativo ao carbono grafítico (SRISIWAT et al., 2009; PINILLA et al., 2009; WANG et al., 2009). Foi observado, também, um pico de difração correspondente ao níquel metálico, em cerca de $2\theta = 44^\circ$, relativo ao plano, com índice de Müller, (111) (PINILLA et al., 2009). Nota-se também, a presença do pico de difração, em $2\theta = 42^\circ$, relativo ao plano (200) da fase cúbica do óxido de níquel, como observado na Figura 4.3.

4.3 Espectroscopia de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível

4.3.1 Espectros de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos suportes catalíticos

O espectro de absorção na região do ultravioleta e visível por refletância difusa (UV-vis) do óxido de cério (Amostra C) é mostrado na Figura 4.8. Observa-se um conjunto de bandas de absorção na região espectral do ultravioleta com uma queda acentuada na absorção próxima de 600 nm. As bandas de absorção observadas em 267 e 290 nm são características de processos de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ e $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$,

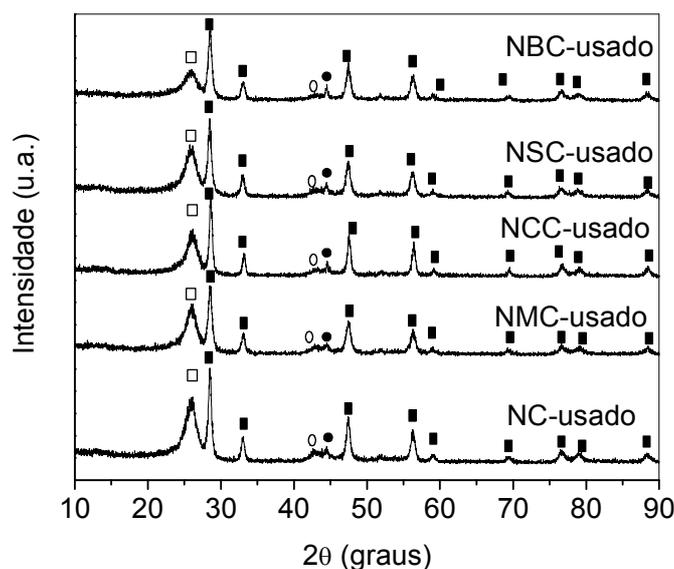


Figura 4.7. Difratogramas de raios X dos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol a 600 °C, por 2 h. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (■): fase cúbica do óxido de cério; (○): fase cúbica do óxido de níquel; (●): níquel metálico; (□): carbono grafite.

respectivamente (MISHRA e RAO, 2006). As duas bandas de absorção em 307 e 350 nm estão relacionadas às transições localizadas entre elétrons das bandas de valência às bandas de condução, típicas de óxidos semicondutores (DAMYANOVA, et al., 2002).

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível dos materiais promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário são mostrados na Figura 4.9. Os perfis semelhantes dos espectros obtidos mostram que a incorporação dos metais alcalinos terrosos não alterou as propriedades eletrônicas do óxido de cério, ou seja, as energias de ligação entre os íons Ce^{3+} e Ce^{4+} e as espécies oxigênio.

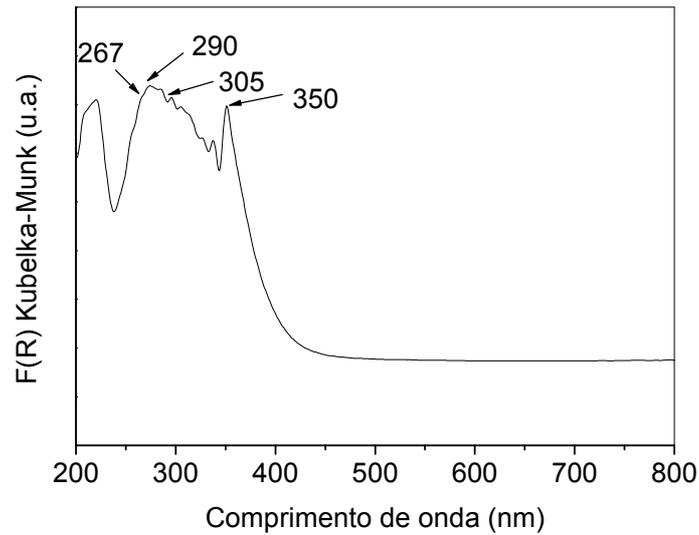


Figura 4.8. Espectro de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível do suporte, óxido de cério (Amostra C).

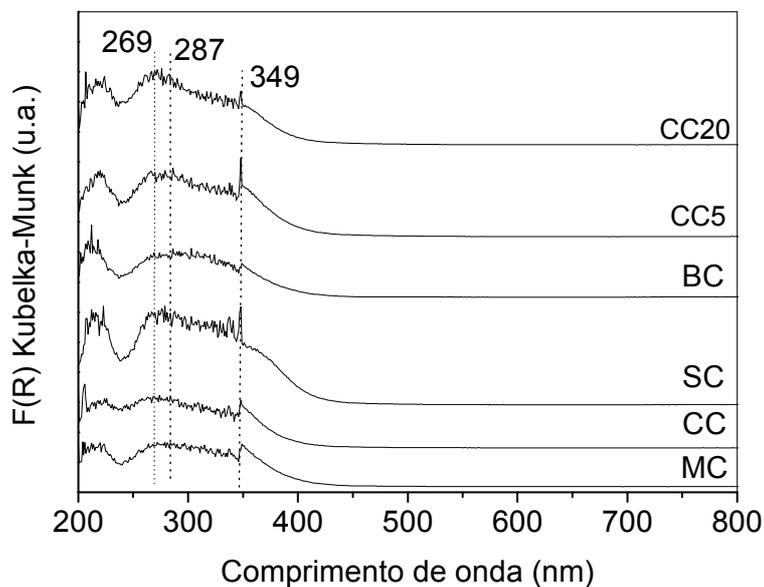


Figura 4.9. Espectro de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos suportes. Amostras MC, CC, SC, BC: óxido de cério dopado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Amostras CC, CC5 e CC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas (teóricas) Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.

4.3.2 Espectros de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos catalisadores obtidos

A impregnação do níquel no óxido de cério modificou, de forma significativa, o perfil do espectro dos suportes (Figura 4.10), levando ao aparecimento de novas bandas de absorção, em cerca 230 e 310 nm. Essas absorções estão relacionadas aos processos de transferência eletrônica dos ânions oxigênio (O^{2-}) para os cátions níquel (Ni^{2+}), $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$, em diferentes interações com o suporte, geradas pela transferência de elétrons para níveis mais energéticos (DUFFY, 1990; NISHIJIMA e MORRIS, 1999). Dessa forma, quanto maior for a interação entre os elétrons das espécies químicas, maior será a energia necessária para a sua excitação e, assim, a banda é observada em comprimentos de onda mais baixos (energia mais alta). Foi observada uma banda adicional em cerca de 383 nm em todos os espectros dos sólidos impregnados, relacionada às transições d-d dos íons Ni^{2+} em coordenação octaédrica (POMPEO et al., 2007; SRINIVAS et al., 2003). A análise do perfil dos espectros de absorção mostrou que não houve diferenças significativas na posição das bandas de transição eletrônica, indicando que, provavelmente, a presença ou o tipo de promotor não alterou o ambiente químico do níquel nos catalisadores.

A influência da relação Ni/Ca nos catalisadores, sobre a interação do metal com o suporte, pode ser inferida a partir da Figura 4.11. Foi observado que a banda de transição eletrônica em comprimentos de onda mais baixos, em cerca de 230 nm, mostrou-se mais intensa no espectro do sólido com a relação Ni/Ca = 10 e ocorreu, em cerca de 229 nm, enquanto as demais foram deslocadas para comprimentos de onda mais altos, no caso das Amostras NCC5 (234 nm) e NCC20 (233 nm). Esse comportamento indica que as partículas de óxido de níquel formadas na Amostra NCC estão em interação mais forte com o suporte, pois os elétrons presentes necessitam de mais energia para serem excitados a níveis energéticos mais altos. Por outro lado, a banda em cerca de 310 nm não apresentou um deslocamento significativo em posição ou em intensidade.

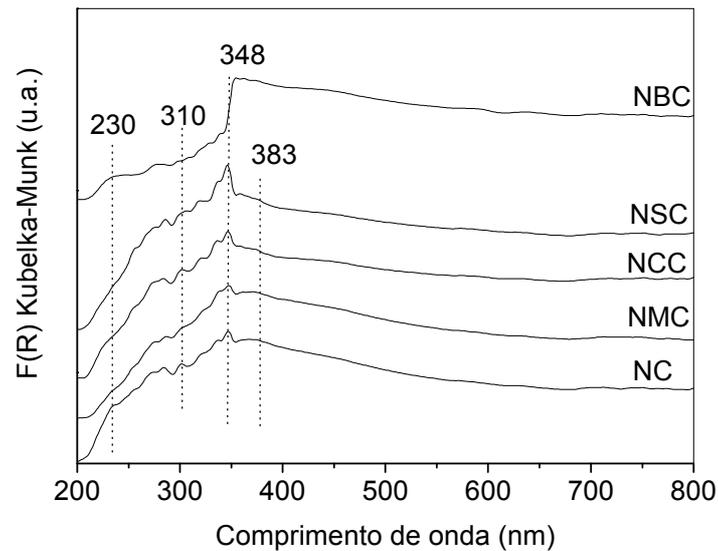


Figura 4.10. Espectros de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério, Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificados com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

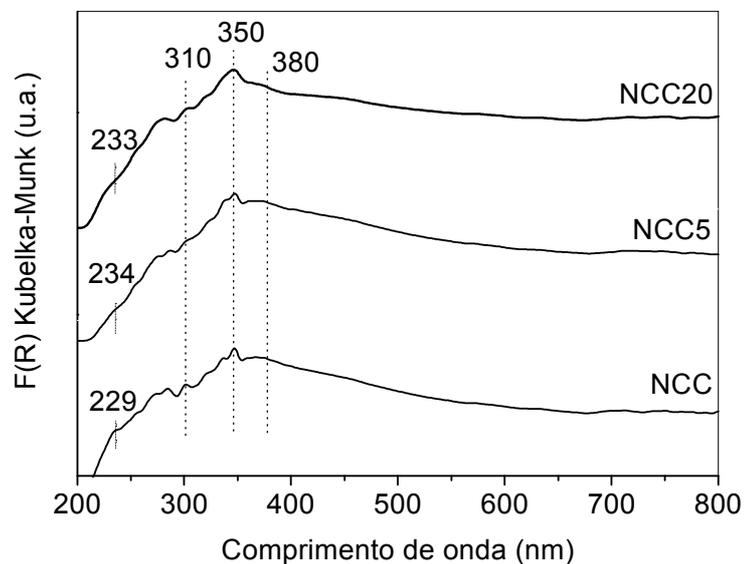


Figura 4.11. Espectros de absorção por refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos catalisadores preparados contendo diferentes teores de cálcio. Amostras NCC; NCC5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio com relações atômicas (teóricas) Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.

4.4 Medidas de área superficial específica

4.4.1 Medidas de área superficial específica dos suportes catalíticos.

Os valores de área superficial específica dos suportes são mostrados na Tabela 4.5. Nota-se que o óxido de cério puro apresentou um valor de $75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e que a adição dos promotores não causou uma variação desse parâmetro; as diferenças observadas estão dentro do erro experimental da medida (10 %). Foi observado, também, que a presença de diferentes quantidades de cálcio não afetou os valores das áreas superficiais específicas do óxido de cério.

Tabela 4.5. Valores de área superficial específica dos suportes. Amostra C: óxido de cério puro. Amostras MC, CC, SC, BC, CC5 e CC20: óxido de cério dopado com magnésio, cálcio, estrôncio, bário. Amostras CC, CC 5 e CC20: suportes contendo diferentes teores de cálcio. Relações atômicas teóricas Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.

Amostra	Área superficial específica (m^2g^{-1})
C	75
MC	71
CC	70
SC	69
BC	77
CC5	68
CC20	67

4.4.2 Medidas de área superficial específica dos catalisadores

As áreas superficiais específicas dos catalisadores são apresentadas na Tabela 4.6. Quando o níquel foi incorporado ao suporte, os valores apresentaram uma diminuição significativa, independente da presença do promotor; este efeito foi mais acentuado no caso do catalisador contendo bário (Amostra NBC), que apresentou a área superficial específica mais baixa. No caso das amostras contendo diferentes teores de cálcio, somente quando a relação molar Ni/Ca foi igual a 5 (Amostra NCC5), foi observado um valor mais baixo desse parâmetro. Por outro lado, nas amostras com a relação Ni/Ca = 10 (Amostra NCC) e Ni/Ca = 20 (Amostra NCC20) o valor obtido foi próximo àquele do sólido não promovido (Amostra NC).

Tabela 4.6. Valores de área superficial específica dos catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras NCC, NCC 5 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério contendo relação atômica Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.

Amostra	Área Superficial específica (m ² g ⁻¹)
NC	50
NMC	49
NCC	45
NSC	48
NBC	41
NCC5	42
NCC20	52

4.5 Redução à temperatura programada

4.5.1 Redução à temperatura programada dos suportes

A Figura 4.12 apresenta o perfil de redução do óxido de cério puro (Amostra C). O termograma obtido mostrou que a redução do sólido foi iniciada em cerca de 300 °C. A curva apresentou quatro picos, em concordância com outros trabalhos (RAO e MISHRA, 2003; LI et al., 2006; BINET et al., 1994). O primeiro evento, com máximo em 533 °C, está relacionado ao consumo de espécies oxigênio (O^{2-} e/ou O^-) adsorvidas no sólido, com a subsequente formação de óxidos não-estequiométricos (Ce_yO_x). O segundo pico, com máximo em 610 °C, se deve à formação de vacâncias de oxigênio, em concordância com trabalhos anteriores (RAO e MISHRA, 2003; LI et al., 2006; BINET et al., 1994; FORNASIERO et al., 1999). Os eventos de redução que ocorrem em temperaturas elevadas (912 e 980 °C) estão relacionados à redução do interior do sólido (*bulk*), com a eliminação de ânions O^{2-} do retículo e a conseqüente formação do óxido de cério (Ce_2O_3), como mostram as Equações 37 e 38 (QIUJIE et al., 2009; WANG et al., 2006).

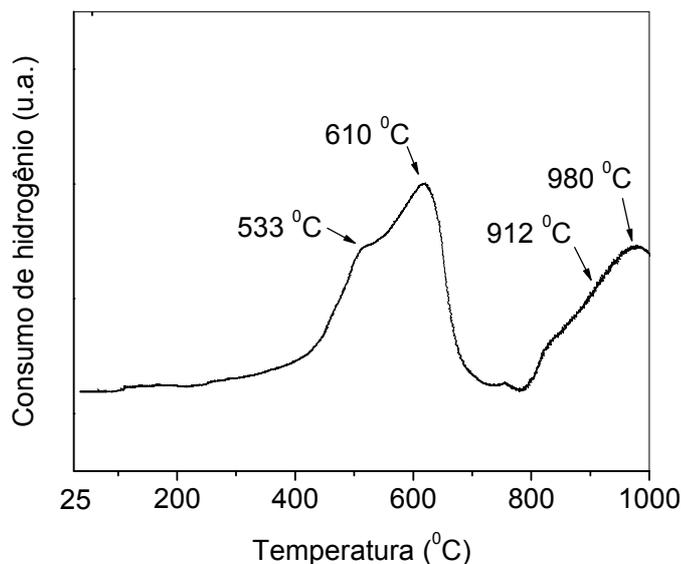
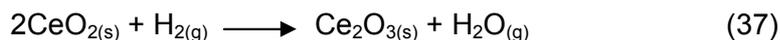


Figura 4.12. Curva de redução termoprogramada do óxido de cério puro.



O grau de redutibilidade do óxido de cério foi calculado a partir do consumo de hidrogênio e comparado com o valor teórico. De acordo com o cálculo teórico, a completa redução do material (100 mg) exigiria o consumo de $2,9 \cdot 10^{-4}$ mol de hidrogênio. O consumo de hidrogênio durante o experimento foi de $8,7 \cdot 10^{-5}$ mol, indicando que a redução foi limitada em cerca de 31%. Este resultado é semelhante ao encontrado anteriormente por ABREU, 2007 e MAIA, 2007.

A Figura 4.13 mostra os perfis de redução dos suportes promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Nota-se que a impregnação com magnésio (Amostra MC) e cálcio (Amostra CC), deslocou o máximo do primeiro pico de redução de 533 °C (Amostra C) para 505 °C (Amostra MC). Por outro lado, quando o cálcio estava presente (Amostra CC) não foi observado deslocamento significativo no posicionamento desse pico, 535 °C. Por outro lado, o início da redução do suporte quando o estrôncio (Amostra SC) e o bário (Amostra BC) foi dificultada, como pode ser observado pelos deslocamentos desse evento térmico para 551 °C e 561 °C, respectivamente. Considerando o segundo pico de redução, o deslocamento, em relação à Amostra C (610 °C), para temperaturas mais baixas, ou seja, 597 °C (Amostra MC) e 587 °C (Amostra CC), indica que os dopantes favorecem a redução do suporte, com a formação de óxidos não estequiométricos (RAO e MISHRA, 2003; LI et al., 2006; BINET et al., 1994). Os íons magnésio (0,65 Å) e cálcio (0,95 Å), por serem menores do que os íons cério ($\text{Ce}^{3+} = 1,14$ Å; $\text{Ce}^{4+} = 0,97$ Å), podem migrar para camadas adjacentes à superfície do suporte, criando modificações estruturais e facilitando a migração das espécies oxigênio para a superfície do suporte, facilitando a redução do suporte (BALDUCCI et al., 2000; BALDUCCI et al., 2003) e, conseqüentemente, a formação de vacâncias de oxigênio superficiais, como mostra a Equação 38 (BINET et al., 1997; TADOKORO e MUCILLO, 2007; FARIAS et al., 2007; ISTADI, 2006).

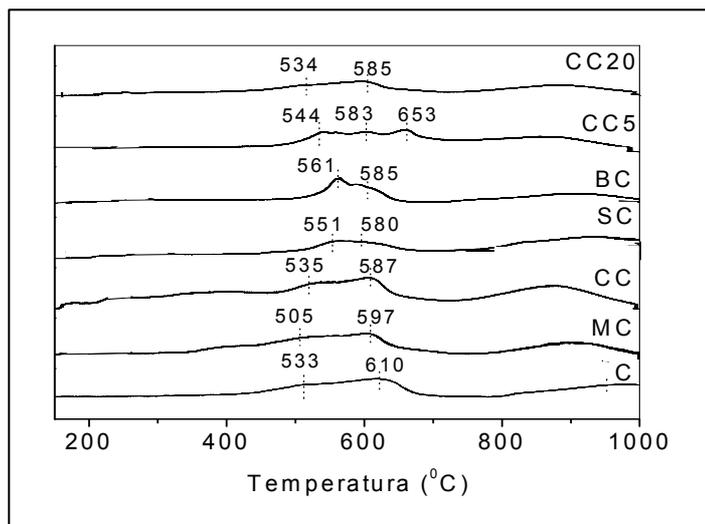
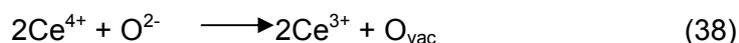


Figura 4.13. Curvas de redução termoprogramada dos suportes. Amostra C: óxido de cério puro. Amostras MC, CC, SC, BC: óxido de cério dopado com magnésio, cálcio, estrôncio ou bário. Amostras CC, CC5 e CC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relações atômicas Ni/Ca = 10, 5 e 20, respectivamente.



Quando o estrôncio foi utilizado como promotor (Amostra SC) foi observado um pico largo de redução, com máximo em cerca de 580 °C, associado a um consumo de hidrogênio inferior àquele correspondente às Amostras C, MC e CC. No caso do bário (Amostra BC), a curva apresentou um pico com máximo em 561 °C, seguido por um ombro em 585 °C. Observou-se, também, que esse promotor não promoveu a redução do suporte, o que pode estar, provavelmente, relacionado ao raio iônico dessa espécie (1,35 Å), em relação ao íon Ce^{4+} (0,97 Å), dificultando a migração do promotor para camadas adjacentes à superfície do suporte. Por outro lado, o aumento da quantidade de cálcio (Amostra CC5) promoveu um deslocamento do máximo de redução do pico em 587 °C para cerca de 653 °C. No entanto, na amostra como o teor mais baixo de cálcio (Amostra CC20), o perfil do termograma de redução não sofreu modificações significativas em relação àquele não promovido (Amostra C), cujo máximo de redução foi observado em cerca de 585 °C. A Tabela 4.7 mostra o consumo de hidrogênio para a redução dos suportes.

Tabela 4.7. Consumo de hidrogênio calculado a partir das curvas de redução à temperatura programada dos suportes preparados. Amostra C: óxido de cério; Amostras MC, CC, SC e BC: óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras CC5 e CC20: óxido de cério modificado com cálcio contendo Ni/Ca = 5 e 20, respectivamente.

Amostras	Quantidade de hidrogênio consumido 10 ⁵ (mol)		Total 10 ⁵ (mol)	Redutibilidade (%)
	Pico α (400 a 700 °C)	Pico β (700 a 1000°C)		
C	3,9	4,8	8,7	31
MC	5,1	6,3	11	41
CC	6,0	6,5	12	44
SC	2,9	4,7	7,6	27
BC	3,7	4,2	7,9	28
CC5	4,5	7,5	12	43
CC20	4,0	4,5	8,5	30

4.5.2 Redução à temperatura programada dos catalisadores

A Figura 4.14 mostra os perfis de redução dos catalisadores, promovidos, ou não, com magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Observa-se que a redutibilidade do níquel foi influenciada pela presença dos promotores básicos. A redução do óxido de níquel (NiO) está representada na Equação 40.

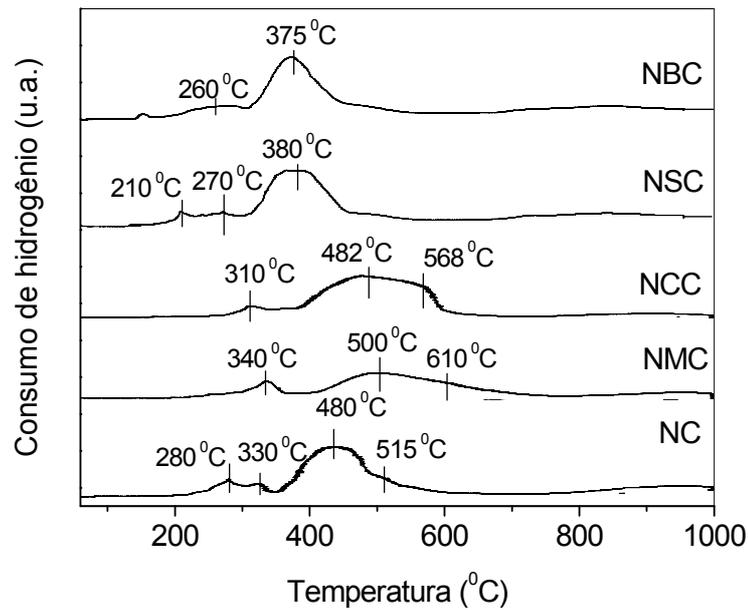
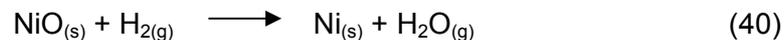
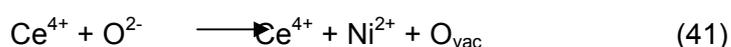


Figura 4.14. Curvas de redução termoprogramada dos catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.



No caso do catalisador baseado em níquel não promovido (Amostra NC), a curva obtida mostrou quatro eventos de redução. A presença do níquel provocou o deslocamento do pico de redução das espécies de oxigênio superficiais do óxido de cério de 533 °C (Amostra C) para cerca de 280 °C, em concordância com outros trabalhos (TAKEGUCHI et al., 2001; DUHAMEL-JALOWIECKI et al., 2010), além de um pico a 330 °C, relacionado à redução das espécies de óxido de níquel em baixa interação com o suporte. O deslocamento do primeiro pico pode ser explicado considerando que, durante o processo de calcinação das amostras, parte das espécies de Ni^{2+} , que possuem raio iônico de 0,69 Å, é incorporada na estrutura do óxido de cério ($\text{Ce}^{4+} = 0,97 \text{ \AA}$), criando um desbalanço de cargas e a formação de vacâncias de oxigênio, como mostra a Equação 41. Isto gera espécies de oxigênio superficiais altamente reativas, que podem ser reduzidas em

temperaturas mais baixas (WENJUAN et al., 2003; QIUJIE et al., 2009; JUNICHIRO et al., 2003; LI et al. 2006; WANG et al., 2006). Por outro lado, o pico intenso observado a 480 °C, com um ombro em 515 °C, está relacionado à redução de espécies do óxido de níquel em interação mais intensa com o suporte (DAMYANOVA et al., 2002; LISBOA, et al. 2005) e o último pico em cerca de 900 °C pode ser associado à formação de óxido de cério (III), Ce₂O₃ (QIUJIE et al., 2009; WANG et al., 2006).



A introdução dos dopantes magnésio, cálcio, estrôncio e bário causaram modificações nas curvas obtidas. No caso do sólido promovido com magnésio (Amostra NMC), o primeiro pico de redução foi deslocado, em relação ao primeiro pico da curva da Amostra NC, para cerca de 340 °C, acompanhado por um pico largo em cerca de 500 °C, seguido por um ombro em 610 °C; isto indica que, neste caso, as partículas de óxido de níquel estão em interação mais forte com o suporte do que o sólido não promovido (Amostra NC). Quando o promotor depositado sobre o material foi o cálcio (Amostra NCC), observou-se um evento em 310 e dois picos superpostos em 482 e 568 °C. Considerando esses resultados, pode-se concluir que os promotores aumentaram a interação do óxido de níquel com o suporte, uma vez que os picos foram deslocados para temperaturas mais altas, em relação à Amostra NC. Em concordância com esses resultados, estão os trabalhos de LI et al., 2006 e SANTOS et al., 2004 em que foi observado que, durante a calcinação do catalisador, podem ser formadas soluções sólidas entre o níquel e o suporte e/ou entre níquel, magnésio e cálcio, o que leva a um aumento da força de interação entre o suporte e o níquel, dificultando a sua redução.

Por outro lado, quando o estrôncio e o bário foram utilizados, houve o deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais baixas, em relação à Amostra NC, mostrando que as espécies de óxido de níquel formadas estão em interação mais fraca com o suporte, sugerindo agregados com tamanho maior. No caso do sólido contendo estrôncio (Amostra

NSC), dois eventos térmicos de redução foram observados em baixas temperaturas (210 e 270 °C), indicando a existência de partículas de níquel em interação mais fraca com o suporte. Observou-se, também, outro evento em 380 °C, referente à redução do óxido de níquel remanescente, interagindo mais fortemente com o suporte. No caso do catalisador contendo bário (Amostra NBC), a curva de redução apresentou um pico largo de redução com início a 200 °C e centrado em 260 °C, seguido pela redução de partículas de óxido de níquel em interação mais forte com o suporte, a 375 °C. Esses resultados mostraram que, durante as etapas de impregnação, secagem e calcinação, ocorre interação entre o níquel, o suporte e os promotores levando à formação de espécies com diferentes forças de interação com o suporte; o magnésio e o cálcio foram os promotores que levaram à formação de espécies de óxido de níquel com maior interação com o óxido de cério.

O efeito do teor de cálcio sobre a redutibilidade dos sólidos foi avaliado em materiais contendo relação atômica Ni/Ca = 5, 10 e 20. A partir da Figura 4.15, pode-se inferir que, entre os materiais preparados, o sólido com a relação Ni/Ca = 10 foi o menos redutível, seguido pelas Amostras NCC20 (Ni/Ca = 20) e NCC5 (Ni/Ca = 5); O aumento da quantidade de cálcio (Amostra NCC5) promoveu um deslocamento dos picos de redução da Amostra NCC5 para temperaturas mais baixas, em relação ao material contendo relação Ni/Ca = 10 (Amostra NCC), mostrando um pico em 308 °C, outro em 380 °C além de um pico largo a 500 °C; esses eventos são atribuídos à redução das partículas de níquel em diferentes interações com o suporte. A curva da Amostra NCC20 apresentou o início da redução do catalisador em 350 °C, um máximo a 415 °C, seguido pela redução do óxido de níquel, em forte interação com o suporte, a 500 °C.

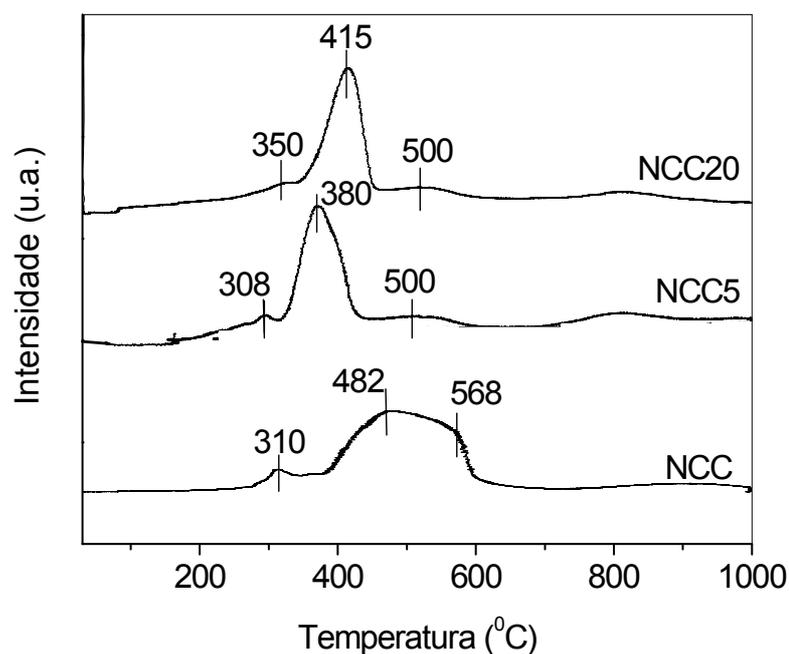


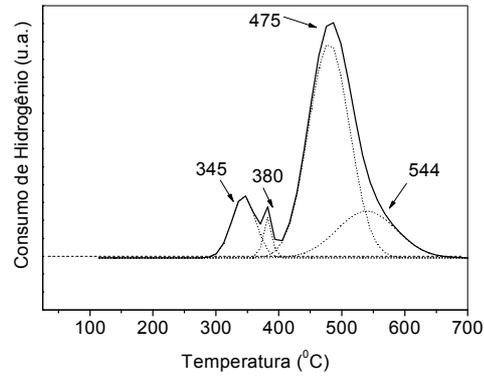
Figura 4.15. Curvas de redução termoprogramada dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio. Amostras NCC; NCC5 e NCC20, níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relação atômica Ni/Ca = 10; 5 e 20, respectivamente.

A quantidade de hidrogênio consumido pelos catalisadores é apresentada na Tabela 4.8 e as curvas de redução deconvoluídas são mostradas nas Figuras 4.16 e 4.17. Por motivos de clareza, os eventos térmicos foram divididos em três regiões de temperaturas: pico α (alfa), eventos ocorridos até 300 °C; pico β (beta), eventos ocorridos até 700 °C e pico γ (gama), em temperaturas superiores. Nota-se que a deposição do níquel aumentou acentuadamente o consumo de hidrogênio, em relação aos suportes puros, como esperado, devido ao alto conteúdo do metal presente nos catalisadores. Devido ao fato do óxido de cério ser um material redutível, não foi possível calcular o grau de redutibilidade do níquel presente nos catalisadores (GOODARZANIA e SMITH, 2010).

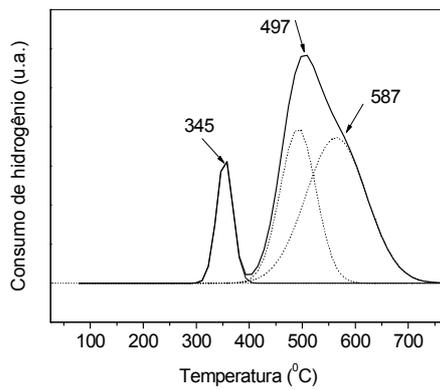
Tabela 4.8. Consumo de hidrogênio calculado a partir das curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores. Amostra C: óxido de cério puro; Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostras NCC, NCC05, e NCC20: níquel suportado em óxido de cério modificado com cálcio, com relação atômica Ni/Ca = 10; 5 e 20, respectivamente.

Amostras	Quantidade de hidrogênio consumido 10 ⁵ (mol)			Total 10 ⁵ (mol)	Redutibilidade (%)
	Pico α 25 a 300 °C	Pico β 300 a 700 °C	Pico γ 700 a 1000 °C		
C	-----	3,9 (45%)	4,8 (55%)	8,7	31
NC	3,7 (14 %)	16 (61 %)	6,1 (24 %)	26	61
NMC	4,3 (15 %)	19 (68 %)	6,8 (16 %)	30	71
NCC	1,8 (6,1 %)	24 (79 %)	6,9 (15 %)	33	77
NSC	5,5 (23 %)	14 (62 %)	5,1 (15 %)	23	56
NBC	6,2 (24 %)	17 (63 %)	5,4 (13 %)	26	62
NCC5	5,6 (20 %)	17 (63 %)	6,6 (17 %)	29	67
NCC20	3,2 (12 %)	17 (67 %)	5,9 (21 %)	26	62

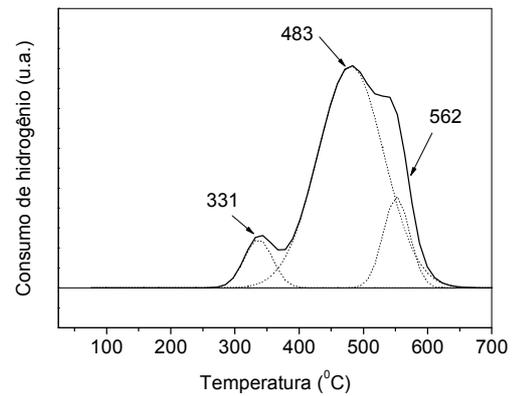
Pela Tabela 4.8, nota-se que os catalisadores promovidos com magnésio (Amostra NMC) e cálcio (Amostra NCC) foram mais redutíveis que o sólido não promovido (Amostra NC). Como observado pelos perfis de redução à temperatura programada (Figura 4.16), as partículas de níquel nas Amostras NMC e NCC encontram-se em maior interação com o suporte do que nas Amostras NC, NSC e NBC, indicando uma menor redutibilidade e conseqüentemente, um menor consumo de hidrogênio. Dessa forma, pode-se inferir que o



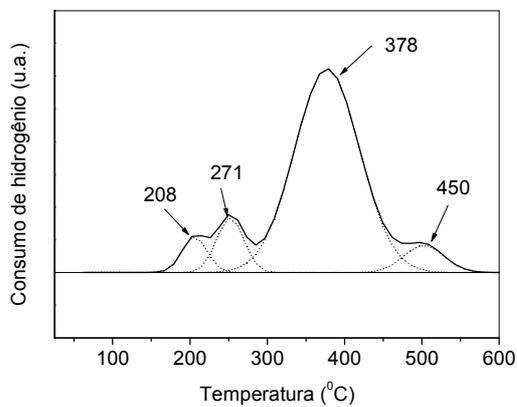
(a)



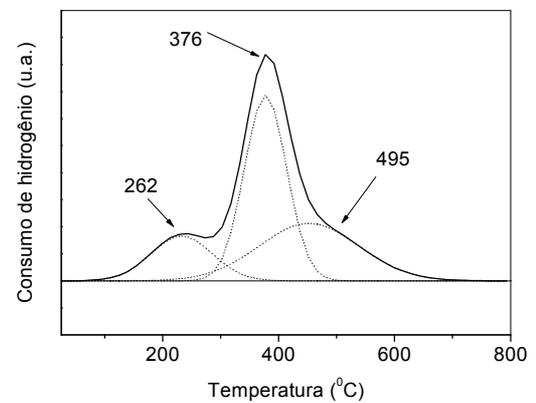
(b)



(c)



(d)



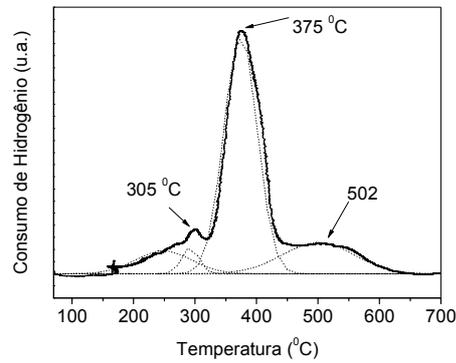
(e)

Figura 4.16. Curvas de redução termoprogramada deconvoluídas dos catalisadores. (a) Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; (b) a (e) Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

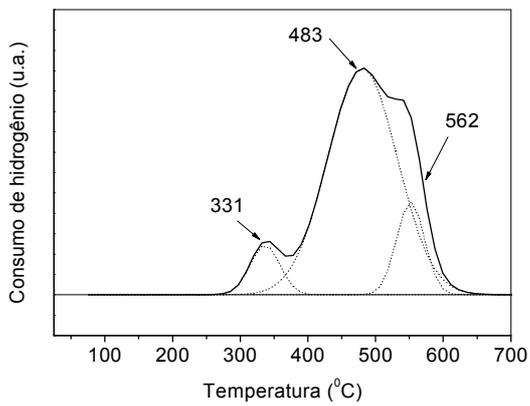
maior consumo de hidrogênio nas Amostras NCC e NMC deve-se à contribuição do suporte. A Amostra NSC foi a menos redutível, o que mostra que a co-impregnação do óxido de cério com estrôncio e níquel dificulta o processo de redução do suporte. Por outro lado, a percentagem reduzida da Amostra NBC foi próxima àquela do material não promovido (Amostra NC), indicando que o bário não afeta a redutibilidade do catalisador.

Considerando os sólidos contendo diferentes teores de cálcio, a amostra com relação atômica Ni/Ca = 20 (Amostra NCC20) apresentou redutibilidade próxima à do catalisador não promovido (Amostra NC), enquanto a Amostra NCC5 apresentou percentagem de redução superior à da Amostra NC e inferior àquela da Amostra NCC. Esses resultados indicam que a co-impregnação do óxido de cério, com soluções de nitrato de níquel e de cálcio, de forma a obter uma relação atômica Ni/Ca = 10, é a mais apropriada para a obtenção de um material mais redutível. Pela Tabela 4.8, nota-se que os catalisadores promovidos com magnésio (Amostra NMC) e cálcio (Amostra NCC) foram mais redutíveis que o sólido não promovido (Amostra NC). Como observado pelos perfis de redução à temperatura programada (Figura 4.16), as partículas de níquel nas Amostras NMC e NCC encontram-se em maior interação com o suporte do que nas Amostras NC, NSC e NBC, indicando uma menor redutibilidade e conseqüentemente, um menor consumo de hidrogênio. Dessa forma, pode-se inferir que o maior consumo de hidrogênio nas Amostras NCC e NMC deve-se à contribuição do suporte. A Amostra NSC foi a menos redutível, o que mostra que a co-impregnação do óxido de cério com estrôncio e níquel dificulta o processo de redução do suporte. Por outro lado, a percentagem reduzida da Amostra NBC foi próxima àquela do material não promovido (Amostra NC), indicando que o bário não afeta a redutibilidade do catalisador.

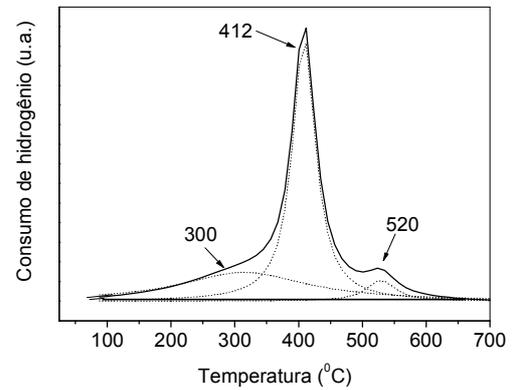
Considerando os sólidos contendo diferentes teores de cálcio, a amostra com relação atômica Ni/Ca = 20 (Amostra NCC20) apresentou redutibilidade próxima à do catalisador não promovido (Amostra NC), enquanto a Amostra NCC5 apresentou percentagem de redução superior à da Amostra NC e inferior àquela da Amostra NCC. Esses resultados indicam que a co-impregnação do óxido de cério, com soluções de nitrato de níquel e de



(a)



(b)



(c)

Figura 4.17. Curvas de redução termoprogramada deconvoluídas dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio. Amostra NCC5 (a), Amostra NCC10 (b) e Amostra NCC20 (c): níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio nas razões Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente.

cálcio, de forma a obter uma relação atômica Ni/Ca = 10, é a mais apropriada para a obtenção de um material mais redutível.

4.6 Dessorção termoprogramada de dióxido de carbono

O dióxido de carbono foi utilizado como molécula sonda e a sua dessorção dos materiais, em função da temperatura, foi usada para avaliar a força e a distribuição dos sítios básicos presentes nos catalisadores preparados. A molécula do dióxido de carbono pode funcionar como um ácido de Lewis, interagindo com as espécies O^{2-} superficiais, formando grupos carbonato mono e bidentados, interagir com grupos (OH^-) residuais, formando hidrogenocarbonatos ou interagir com os centros Ce^{4+}/Ce^{3+} , formando espécies carboxilato, como mostra a Figura 4.18 (DIEZ et al., 2003; BINET et al., 1999).

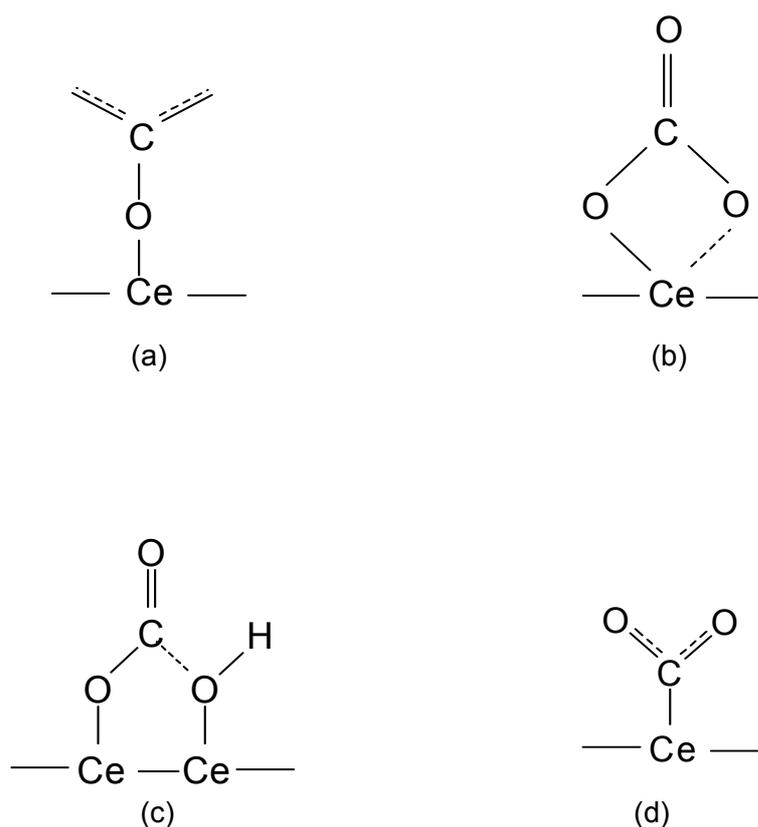


Figura 4.18. Tipos de espécies formadas na interação entre o dióxido de carbono e a superfície do óxido de cério. (a): carbonato monodentado; (b): carbonato bidentado; (c) hidrogenocarbonato monodentado e (d): carboxilato.

A quantidade total de dióxido de carbono desorvida foi calculada a partir da integração das áreas sob as curvas e os valores foram comparados às curvas analíticas contendo padrões. A proporção entre os sítios básicos de diferentes forças básicas foram calculadas por meio de deconvolução dos picos e os valores obtidos são mostrados na Figura 4.19 e na Tabela 4.9. A força dos sítios foi dividida em função da temperatura de desorção em: sítios fracos (S1, de 25 – 200 °C), sítios moderados (S2, de 200 – 600 °C) e sítios fortes (S3, acima de 600 °C). Os perfis de desorção obtidos indicam que a superfície dos materiais é heterogênea, no que se refere à força e distribuição dos sítios básicos formados. Os resultados obtidos mostraram que a basicidade total dos sólidos foi afetada pela natureza do promotor. O material contendo magnésio (Amostra NMC) foi o mais básico e aquele contendo estrôncio (Amostra NSC) foi o menos básico, de acordo com a seguinte sequência de força básica: Amostra NMC>NC>NCC>NBC>NSC. A quantidade de dióxido de carbono desorvida e a proporção entre os sítios básicos, no óxido de cério puro (Amostra C), mostrou que o suporte apresentou uma elevada capacidade quimissorviva ($187,9 \mu\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}^{-1}$) e uma distribuição homogênea de sítios básicos. O primeiro pico de desorção, centrado em 100 °C, está relacionado com as espécies de hidrogenocarbonato, oriundos da interação do dióxido de carbono e grupos OH⁻ (DIEZ et al., 2003). Os picos observados entre 200 e 600 °C estão relacionados a espécies carbonato bidentadas em interação com sítios básicos do tipo ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{O}^2$).

Tabela 4.9. Basicidade dos catalisadores expressa como a quantidade de dióxido de carbono desorvida dos sólidos em função da temperatura. Amostra C: óxido de cério puro; Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

Amostras	Basicidade ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2\cdot\text{g}^{-1}}$)			Total ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2\cdot\text{g}^{-1}}$)
	Sítios fracos (S1)	Sítios moderados (S2)	Sítios Fortes (S3)	
C	70,1 (37,3 %)	62,9 (33,5 %)	54,8 (29,2 %)	188
NC	52,8 (32,7 %)	81,9 (50,7 %)	26,8 (16,6 %)	161
NMC	60,5 (28,8 %)	101 (48,2 %)	48,3 (23,0 %)	210
NCC	25,9 (16,9 %)	99,7 (65,0%)	27,7 (18,1 %)	153
NSC	15,6 (22,6 %)	31,3 (45,3 %)	22,1 (32,1 %)	69,0
NBC	23,8 (21,7 %)	52,2 (47,7 %)	33,5 (30,6 %)	109

Os eventos em temperaturas mais altas estão relacionados às espécies carbonato monodentados e às espécies carboxilato, geradas provavelmente pela redução superficial do suporte, criando vacâncias de oxigênio e expondo os sítios metálicos $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ à quimissorção de moléculas do dióxido de carbono (BINET et al., 1999; XU et al., 2008).

A impregnação do níquel nos materiais, promovidos ou não, gerou uma diminuição na força dos sítios mais fracos (S1) nos catalisadores em relação ao valor observado na Amostra C, fato que pode estar relacionado à substituição parcial de alguns íons H^+ , dos grupos hidroxila superficiais, formados pelo processo de eliminação de água, durante os processos de secagem e calcinação do óxido de cério, por íons Ni^{2+} e pelos metais alcalinos terrosos (magnésio, cálcio, estrôncio e bário).

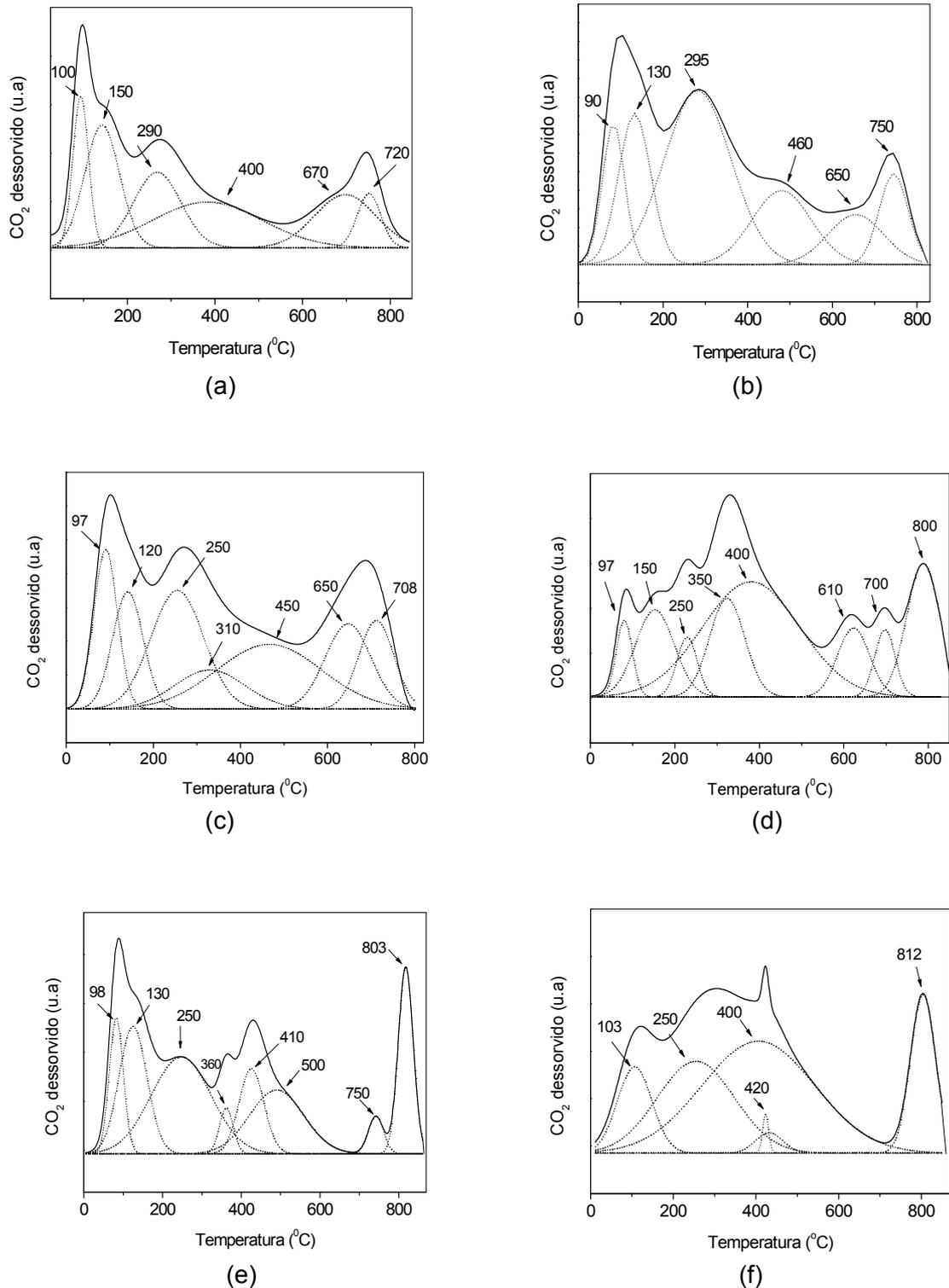


Figura 4.19. Curvas de dessorção termoprogramada de dióxido de carbono deconvoluídas dos catalisadores. (a) Amostra C: óxido de cério puro; (b) Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; (c) a (f) Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

Foi observado, no entanto, que a adição do níquel e dos metais alcalinos terrosos levou ao aumento da força básica de sítios com força moderada (S2), em detrimento dos sítios de acidez forte exceto nas Amostras NSC e NBC, que apresentaram uma diminuição da força básica moderada em relação ao suporte puro (Amostra C). Esse comportamento está provavelmente relacionado ao enriquecimento eletrônico das espécies oxigênio, geradas pela transferência de carga dos íons Ni(II) e ao aumento da quantidade de íons O²⁻, gerada pela deposição dos promotores básicos, como observado em trabalho anterior (GOODARZANIA et al., 2010). As amostras NC, NMC e NCC apresentaram basicidade moderada na seguinte ordem NMC≈NCC>NC. Essa sequência observada é a mesma da basicidade total, com exceção da Amostra NC que apresentou maior força básica total do que a Amostra NCC. Esse comportamento pode ser explicado considerando que a Amostra NC apresentou maior força de sítios básicos fracos, enquanto a deposição do cálcio (Amostra NCC) gerou sítios básicos com força moderada mais forte do que aqueles presentes no material não promovido (Amostra NC).

Considerando a força dos sítios fortes, foi observada a mesma tendência que àquela dos sítios moderados. Levando em consideração de que as espécies carboxilato são formadas pela quimissorção da molécula do dióxido de carbono com os sítios ácidos de Lewis, gerados a partir das vacâncias durante a redução do óxido de cério, a impregnação do suporte com níquel pode levar a um recobrimento parcial da superfície, levando a uma quantidade menor de moléculas de dióxido de carbono quimissorvidas e, conseqüentemente, uma menor basicidade total de sítios fortes.

A distribuição entre os sítios de diferentes forças também foi afetada. As curvas de dessorção (Figura 4.19) e os valores percentuais de basicidade, apresentados na Tabela 4.9, mostraram que, de forma geral, a força total dos sítios estava distribuída entre sítios fracos e moderados, com exceção da Amostra C (suporte puro), em que a distribuição foi mais homogênea. Nos sólidos contendo magnésio (Amostra NMC), cálcio (NCC) e o sólido não promovido (Amostra NC), a força básica total estava relacionada predominantemente

aos sítios básicos de força moderada. No caso dos catalisadores contendo estrôncio (Amostra NSC) e bário (Amostra NBC), a quantidade de sítios de força moderada diminuiu em detrimento dos sítios básicos fortes.

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores das basicidades intrínsecas. Nota-se que as Amostras, NC, NMC e NCC apresentaram os valores mais elevados de basicidade intrínseca. Apesar do óxido de cério puro (Amostra C) ter apresentado um valor alto da basicidade total, a sua basicidade intrínseca foi mais baixa, em relação às Amostras NC, NCC e NMC, devido à sua elevada área superficial específica. Dentre os materiais preparados, o sólido promovido com estrôncio (Amostra NSC) apresentou a basicidade intrínseca mais baixa. O valor mais baixo desse parâmetro está relacionado ao valor da basicidade total do sólido, visto que a sua área superficial específica é da mesma ordem de grandeza que a dos demais materiais, com exceção à Amostra NBC. Os resultados mostraram que a utilização do magnésio (Amostra NMC) e do cálcio (Amostra NCC) foi mais apropriada para a obtenção de sólidos com maior densidade de sítios básicos na superfície dos catalisadores, seguido pelo material não promovido (Amostra NC), pela Amostra NBC e, por último, pelo catalisador contendo estrôncio.

4.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono quimissorvido

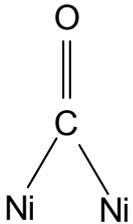
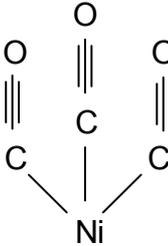
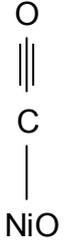
A molécula do monóxido de carbono tem sido bastante utilizada no estudo das propriedades eletrônicas de espécies metálicas suportadas em uma grande variedade de materiais (RYCZKOWSKI, 2001). A Tabela 4.11 apresenta as principais bandas observadas e as suas relações com as espécies formadas durante a quimissorção de monóxido de carbono sobre espécies de níquel, à temperatura ambiente (PONCELET et al., 2005).

Tabela 4.10. Basicidade intrínseca dos catalisadores preparados. Amostra C: óxido de cério puro; Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

Amostras	Basicidade intrínseca ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{m}^{-2}$)			Total ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{m}^{-2}$)	Sg ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	Sítios fracos	Sítios moderados	Sítios Fortes		
C	1,00 (37,3 %)	0,90 (33,5%)	0,78 (29,2%)	2,50	75
NC	1,03 (32,7 %)	1,54 (50,7%)	0,58 (16,6%)	3,15	50
NMC	1,24 (28,8 %)	2,08 (48,2%)	1,01 (23,0%)	4,33	49
NCC	0,61 (16,9 %)	2,24 (65,0%)	0,64 (18,1%)	3,57	45
NSC	0,32 (22,6 %)	0,65 (45,3%)	0,46 (32,1%)	1,44	48
NBC	0,59 (21,7 %)	1,29 (47,7%)	0,83 (30,6%)	2,71	41

O espectro de monóxido de carbono quimissorvido, à temperatura ambiente, da Amostra NC é mostrado na Figura 4.20. Nota-se um conjunto de bandas de absorção compreendidas entre 2210 e 1990 cm^{-1} , típicas de quimissorção de moléculas de monóxido de carbono em sítios metálicos (XU et al., 2008). O conjunto de quatro bandas de absorção, observadas na região de alta frequência no espectro da Amostra NC (2137, 2162, 2187 e 2210 cm^{-1}), estão relacionadas à interação das moléculas de monóxido de carbono com sítios redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, em diferentes coordenações (TABAKOVA et al., 2003; JACOBS et al., 2003). A banda intensa em 2078 cm^{-1} está relacionada à vibração da molécula de monóxido de carbono linearmente quimissorvida sobre sítios metálicos de níquel (XU et al., 2008; DIAS E ASSAF, 2004), enquanto as bandas de absorção em frequências mais baixas (2020 e 1990 cm^{-1}), podem ser relacionadas à interação de moléculas de monóxido de carbono bidentadas e poli-dentadas quimissorvidas sobre sítios metálicos com diferentes

Tabela 4.11. Bandas de absorção na região do infravermelho e espécies correspondentes ao monóxido de carbono quimissorvido sobre o níquel à temperatura ambiente (MIHAILOV et al., 2001; PONCELET et al., 2005; HADJIIVANOV et al., 2001).

Espécie	Tipo de sítio	Intervalo observado (cm ⁻¹)
	Níquel metálico cristalino com alta densidade eletrônica ou baixa dispersão	2000 - 1900
	Níquel metálico cristalino	2100 - 1990
	Níquel metálico cristalino coordenado com duas ou mais moléculas de monóxido de carbono	2150 - 2050
	Óxido de níquel cristalino ou espécies de níquel metálico Eeletrodeficientes ou com alta dispersão	2200 - 2100
CO _(g)	Monóxido de carbono em fase gasosa	2230 - 2080

coordenações ou em diferentes planos cristalinos (DIAS e ASSAF, 2004; Xu et. al., 2008;

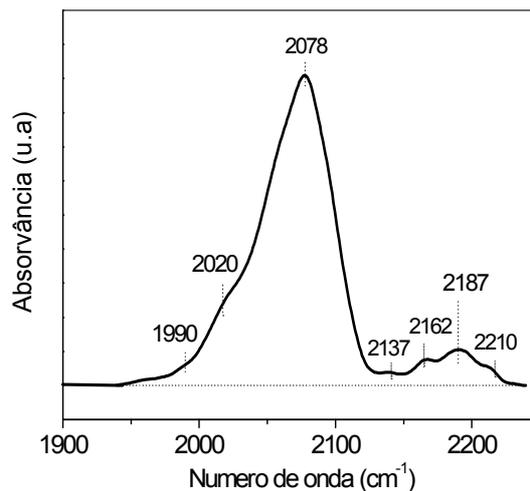


Figura 4.20. Espectro de FTIR do monóxido de carbono quimissorvido sobre o catalisador baseado em níquel não promovido (Amostra NC).

RESINI et al., 2009).

Os perfis dos espectros de absorção dos sólidos promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário mostraram diferenças significativas em relação ao material não promovido (Amostra NC), como mostram as Figuras 4.20 e 4.21. Os espectros dos materiais promovidos com magnésio (Amostra NMC) e cálcio (Amostra NCC) apresentaram um deslocamento da banda de absorção mais intensa em 2078 cm^{-1} (Amostra NC) para 2097 e 2100 cm^{-1} (Amostras NMC e NCC respectivamente). Esses resultados sugerem que, nesses catalisadores, os sítios metálicos de níquel são eletrodeficientes, devido a uma forte interação com o suporte, como detectado por redução a temperatura programada (KONDARIDES e PANAGIOTOPOULOU, 2008; TAKEGUCHI et al., 2001). Nesses dois espectros, não foi possível observar as bandas relativas à quimissorção do monóxido de carbono e os íons cério (III)/(IV), na região de alta frequência do espectro (2100 – 2200 cm^{-1}), devido à presença de uma banda larga e intensa, gerada pela interação da molécula sonda e os sítios ativos do níquel, se superpondo a essas bandas menos intensas. Foram observadas também bandas na região de baixa frequência no espectro e outros autores (TAKEGUCHI et al.; 2001; ALEXEEV e CHIN, 2005) sugeriram que essas absorções são características de interações da molécula sonda com sítios metálicos ricos em elétrons

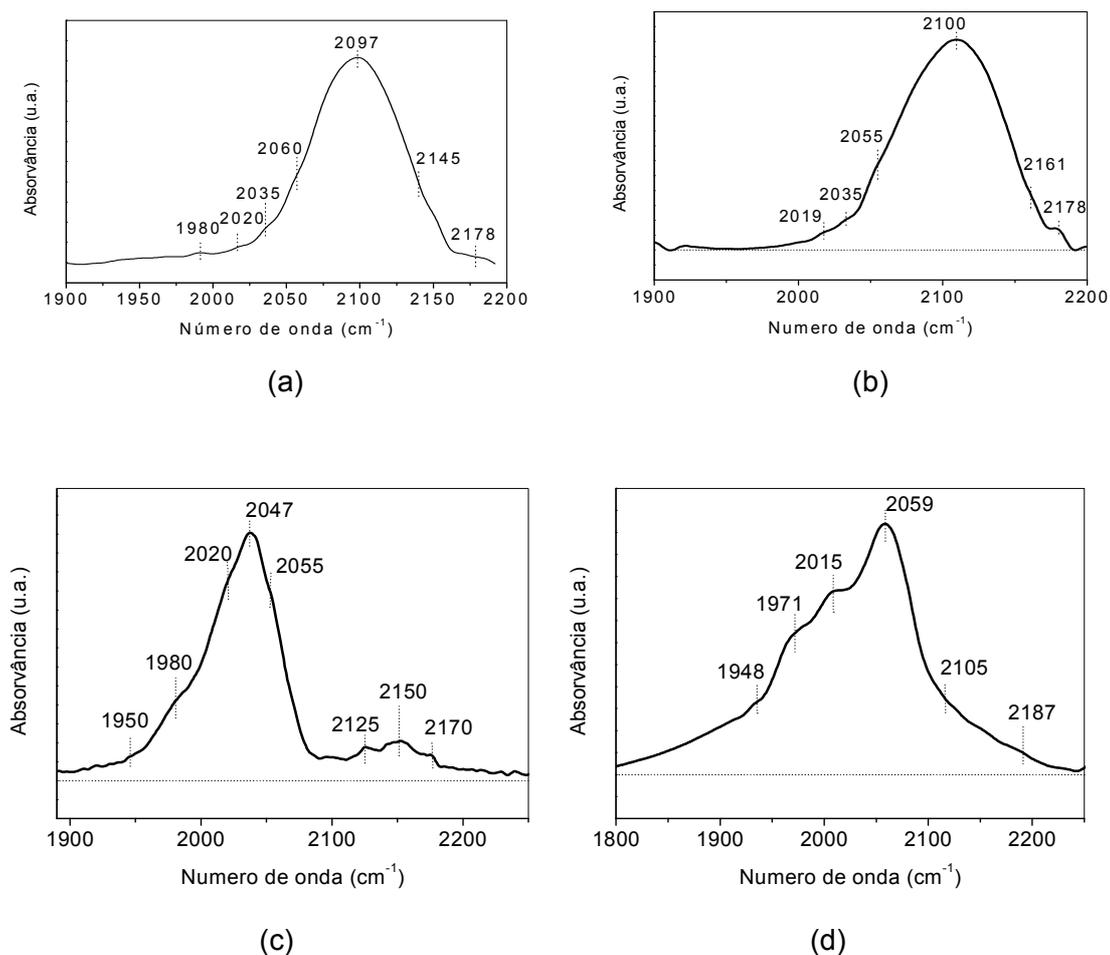


Figura 4.21. Espectros de FTIR de monóxido de carbono quimissorvido sobre catalisadores baseados em níquel suportado em óxido de cério promovidos com magnésio (a), cálcio (b), estrôncio (c) e bário (d), obtidos à temperatura ambiente.

ou com agregados com áreas metálicas mais elevadas e, conseqüentemente, em fraca interação com o suporte.

Os espectros dos materiais promovidos com estrôncio, Amostra NSC, e bário, Amostra NBC, apresentaram um deslocamento dos máximos de absorção para regiões de baixa frequência (para 2047 cm⁻¹ (Amostra NSC) e 2059 cm⁻¹ (Amostra NBC)). No caso do material contendo estrôncio, foram observadas bandas adicionais em 1980 e 1950 cm⁻¹, bem como absorções em alta frequência relativas aos sítios ácidos de Lewis do suporte (Ce⁴⁺/Ce³⁺), em 2125, 2150 e 2170 cm⁻¹ (TABAKOVA et al., 2003; JACOBS et al., 2003). O

perfil do espectro do catalisador contendo bário (Amostra NBC) apresentou bandas em baixa frequência mais intensas com ombros bem definidos em 2015, 1971 e 1948 cm^{-1} . No entanto, as bandas relativas à interação da molécula sonda com o suporte foram sobrepostas pela banda de absorção do níquel, em 2059 cm^{-1} . O deslocamento dos máximos de absorção para regiões de baixa frequência está relacionado à transferência de elétrons dos metais alcalinos terrosos ao níquel, por efeito indutivo, aumentando a sua densidade eletrônica. Esse efeito modifica a força de ligação entre a molécula do monóxido de carbono e o níquel, diminuindo a energia necessária para promover a vibração da ligação C = O, deslocando, dessa forma, a posição das bandas (GRAU et al., 2005; KONDARIDES e PANAGIOTOPOULOU, 2008; PIGOS et al., 2007). Nos materiais contendo níquel, esse deslocamento dos máximos de absorção para regiões de menor frequência pode ser relacionado à espécies metálicas ricas em elétrons, características de partículas metálicas agregadas com dispersões metálicas mais baixas (KONDARIDES e PANAGIOTOPOULOU, 2008; PIGOS et al., 2007).

4.8 Avaliação da atividade dos catalisadores na reforma a vapor do etanol

4.8.1 Influência da temperatura de reação no desempenho do catalisador baseado em céria

A Tabela 4.12 mostra a conversão de etanol e de vapor d'água em função da temperatura de reação sobre o catalisador de níquel suportado em óxido de cério, após 6 h de reação. Nota-se que a conversão de etanol aumentou com a temperatura de reação, desde 91 % a 400 °C, alcançando conversão total a 600 °C (99 %). A conversão de água também aumentou com a temperatura de reação até atingir 61 %, a 700 °C.

A Figura 4.22 ilustra a distribuição dos produtos gasosos em diferentes temperaturas

Tabela 4.12. Conversão do etanol e do vapor d'água sobre o catalisador de níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em função da temperatura, usando uma razão molar água/etanol = 3 e fluxo de reagentes de 2,5 mL.h⁻¹, após 6 h de reação em cada temperatura.

Temperatura de reação (°C)	Conversão do etanol (%)	Conversão do vapor d'água (%)
400	91	13
500	94	41
600	99	57
700	100	61

de reação. Os valores foram calculados pela média dos valores de seletividade após 2 h de reação sistema ter atingido o estado estacionário (2 h de reação). Os valores de seletividade

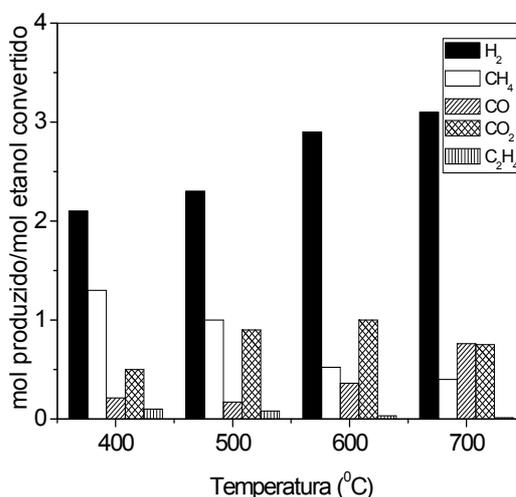


Figura 4.22. Quantidade de matéria de produtos gasosos obtidos na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes temperaturas de operação (400, 500, 600 e 700 °C), empregando um razão água/etanol = 3 e fluxo de reagente de 2,5 mL.h⁻¹.

a produtos gasosos do catalisador de níquel suportado em céria (Amostra NC), em função do tempo de reação, entre 400 e 700 °C, são apresentados na Figura 4.23. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos por ZHANG et al. (2006).

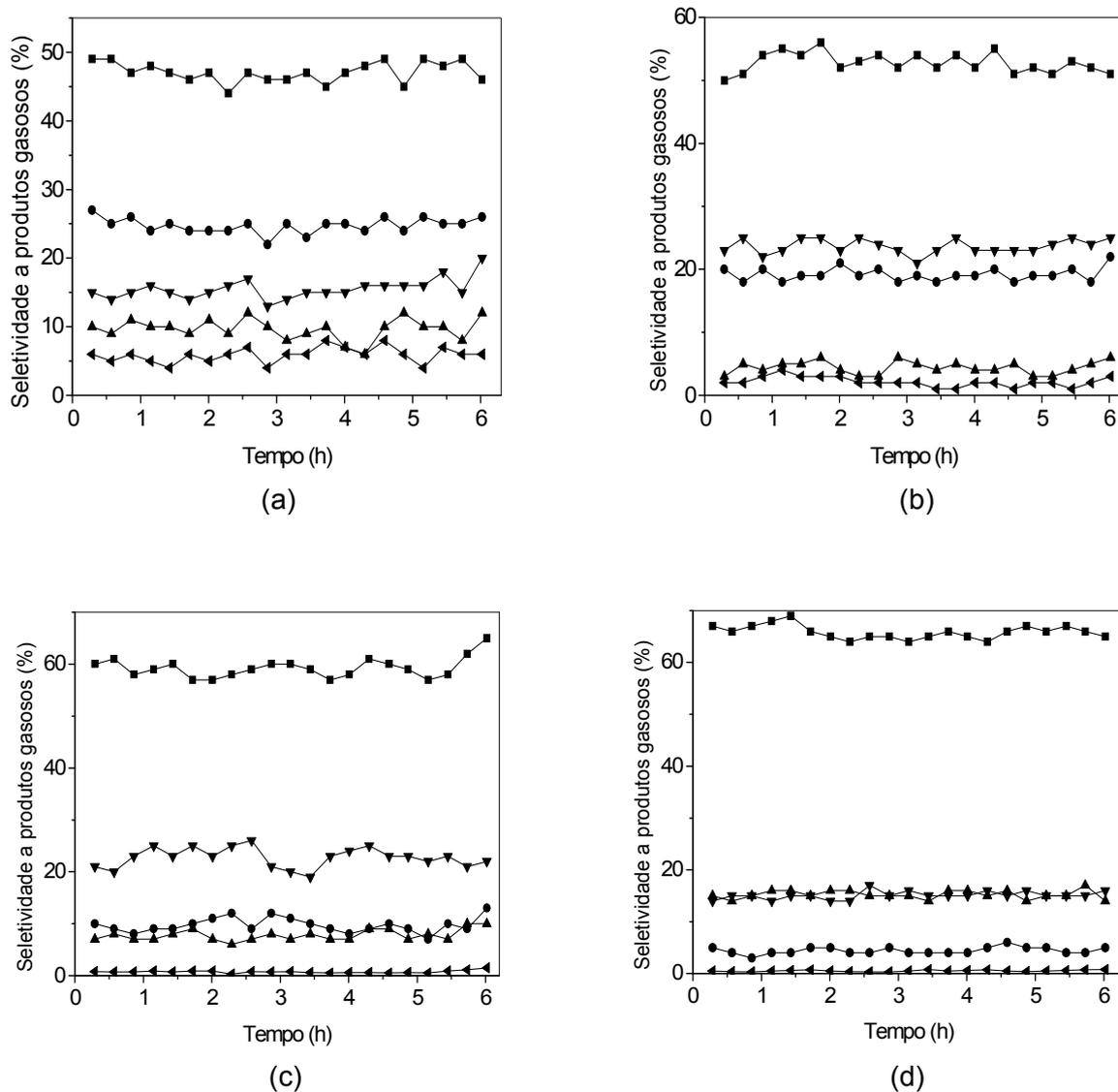
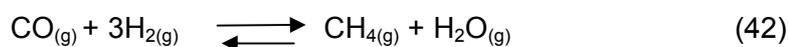


Figura 4.23. Seletividades a produtos gasosos do catalisador de níquel suportado em óxido de céria (Amostra NC) em função do tempo, na reforma a vapor do etanol em diferentes temperaturas, usando uma razão água/etanol = 3 e fluxo de reagentes de 2,5 mL.h⁻¹. (a) 400, (b) 500, (c) 600 e (d) 700 °C. (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ e (◄) C₂H₄.

Foi observado que a seletividade a hidrogênio aumentou com a temperatura de reação, atingindo o valor máximo de 66 %, a 700 °C. Por outro lado, a seletividade a metano diminuiu com a temperatura, principalmente em temperaturas mais altas. A seletividade a metano mais alta, a 400 °C, pode ser explicada considerando a reação entre o hidrogênio e o monóxido de carbono, formando metano e vapor d' água (Equação 42) que é termodinamicamente favorecida em baixas temperaturas (Anexo 1), o que pode, também, explicar a baixa conversão de vapor d' água nessa temperatura.



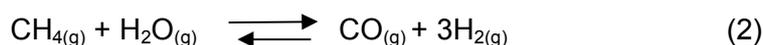
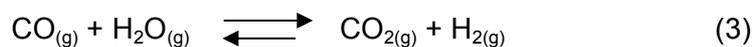
A diminuição da seletividade a metano, com o aumento da temperatura, está relacionada à reação entre o metano e as espécies oxigênio (O_x) na superfície do óxido de cério, formando vacâncias de oxigênio (O_{vac}), hidrogênio e elétrons livres, como mostra a Equação 43 (LAOSIRIPOJANA et al., 2008).



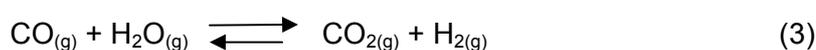
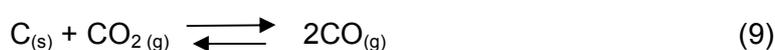
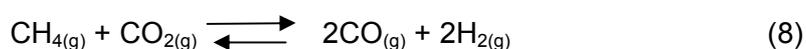
Além disso, com o aumento da temperatura de reação (600 e 700 °C), a reação de reforma a vapor do metano passa a ser cinética e termodinamicamente favorecida, levando a uma diminuição significativa na produção desse componente.

Considerando a seletividade aos óxidos de carbono, esse parâmetro variou de forma distinta em função da temperatura. No caso do monóxido de carbono, a seletividade inicialmente diminuiu com o aumento da temperatura de reação, alcançando um valor mínimo a 500 °C (4 %) e posteriormente aumentando até 700 °C (14 %). As baixas seletividades a monóxido de carbono a 400 e 500 °C está relacionada à reação de deslocamento do monóxido de carbono pelo vapor d' água (Equação 03), promovida pelo suporte (COMAS et al., 2004) e favorecida em baixas temperaturas (DIAGNE et al., 2004;

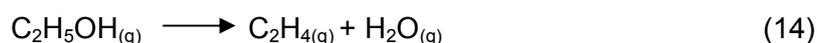
ZHANG et al., 2008; WANG et al., 2008). Por outro lado, o posterior aumento da seletividade a monóxido de carbono a 600 e 700 °C se deve à reação de reforma a vapor do metano (Equação 2).



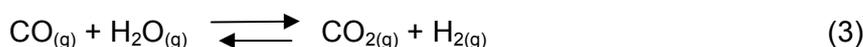
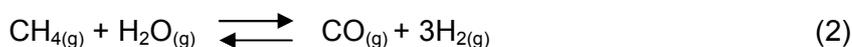
Notou-se que a seletividade a dióxido de carbono aumentou com a temperatura até 500 °C (24 %), diminuindo para 16 % a 700 °C. O aumento da seletividade ao dióxido de carbono com a temperatura de reação pode ser explicado considerando que o aumento da temperatura promove cineticamente a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, produzindo hidrogênio e dióxido de carbono (Equação 3). Por outro lado, em temperaturas mais altas, a diminuição da seletividade a dióxido de carbono pode estar relacionada ao favorecimento termodinâmico das reações de reforma a vapor com dióxido de carbono (Equação 8) ou à reação do dióxido de carbono com os depósitos carbonáceos produzidos, gerando monóxido de carbono, como representado pela Equação 9 (BOUARAB, et al., 2004; PING et al., 2006; GUERRERO-RUIZ et al., 1994). Foi observado também um pequeno aumento da conversão do vapor d'água quando a reação aumentou de 600 °C (57 %) para 61 %, a 700 °C. Esse pequeno aumento na conversão de água, comparado às outras temperaturas de reação, pode estar relacionado ao favorecimento termodinâmico, a altas temperaturas, da reação entre o hidrogênio e o dióxido de carbono (reversa da Equação 3), produzindo monóxido de carbono e vapor d'água, que desloca o equilíbrio da reação no sentido da produção desses componentes.



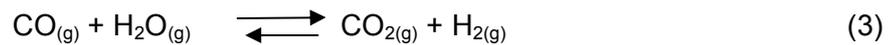
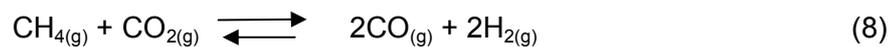
Por outro lado, a seletividade a eteno, importante precursor para a formação de coque, diminuiu quando a temperatura de reação foi aumentada, em concordância com trabalhos anteriores (MOURA, 2007; FRENI 2001). A 400 °C, a seletividade foi de 5 %, e, em temperaturas mais altas, somente traços desse componente foram detectados. É conhecido (FRENI, 2001; MARIÑO et al., 1998) que o eteno é formado, na reforma a vapor do etanol, a partir da desidratação do etanol sobre sítios ácidos de Brønsted,. Outros trabalhos (TROVARELLI et al., 2001; BINET et al., 1994; WANG et al., 2006) mostraram que sítios ácidos de Lewis, Ce^{3+}/Ce^{4+} , como aqueles formados pelo processo de redução do óxido de cério, também podem catalisar a reação de desidratação de alcoóis, por meio de um mecanismo de eliminação (DIEZ et al., 2003; GERVASINI et al., 1997).



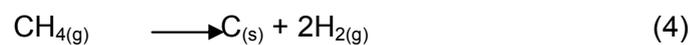
Observou-se que a quantidade de matéria de hidrogênio pela quantidade de matéria de etanol convertido aumentou com a temperatura de reação, como mostra a Tabela 4.13. Por outro lado, o número de mols de dióxido de carbono, por mol de etanol convertido, aumentou até 600 °C, diminuindo para 0,75 a 700 °C. A relação molar hidrogênio/dióxido de carbono apresentou um comportamento inverso, decrescendo até 600 °C e aumentando para 4,2 a 700 °C. O aumento da quantidade de hidrogênio está relacionada ao favorecimento das reações de reforma a vapor do metano (Equação 2) e deslocamento do monóxido de hidrogênio por vapor d'água (Equação 3), que a baixas temperaturas, promove a formação de hidrogênio e dióxido de carbono e, por outro lado, a altas temperaturas, leva à retirada do dióxido de carbono.



Com relação à quantidade de dióxido de carbono formado, as principais reações participantes são a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, que produz dióxido de carbono, e conseqüentemente, promove uma diminuição da relação H_2/CO_2 até cerca de 600 °C. Acima dessa temperatura, o aumento da relação H_2/CO_2 pode estar relacionado com as reações que são termodinamicamente favorecidas a altas temperaturas e promovem o consumo desse composto como a reforma do metano com dióxido de carbono (Equação 8), a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água no sentido inverso (Equação 3) e a reação entre o dióxido de carbono e depósitos carbonáceos, produzindo monóxido de carbono (Equação 5, inversa).



Pode-se notar, também, que a quantidade de coque formado aumentou com a temperatura até 600 °C, diminuindo a partir desta temperatura, conforme observado em trabalho anterior (WANG et al., 2008). Dentre as reações que ocorrem na reforma a vapor do etanol, o desproporcionamento do monóxido de carbono (Equação 5) e a reação de decomposição do metano (Equação 4), são as mais importantes na formação de carbono.



Os dados termodinâmicos apresentados no Anexo 1 mostram que a reação de Boudouard é favorecida em baixas temperaturas, enquanto a decomposição do metano é favorecida em temperaturas superiores a 600 °C, como mostra a Figura 4.24. Esses dados sugerem que o carbono gerado, durante os experimentos entre 400 e 600 °C, originou-se

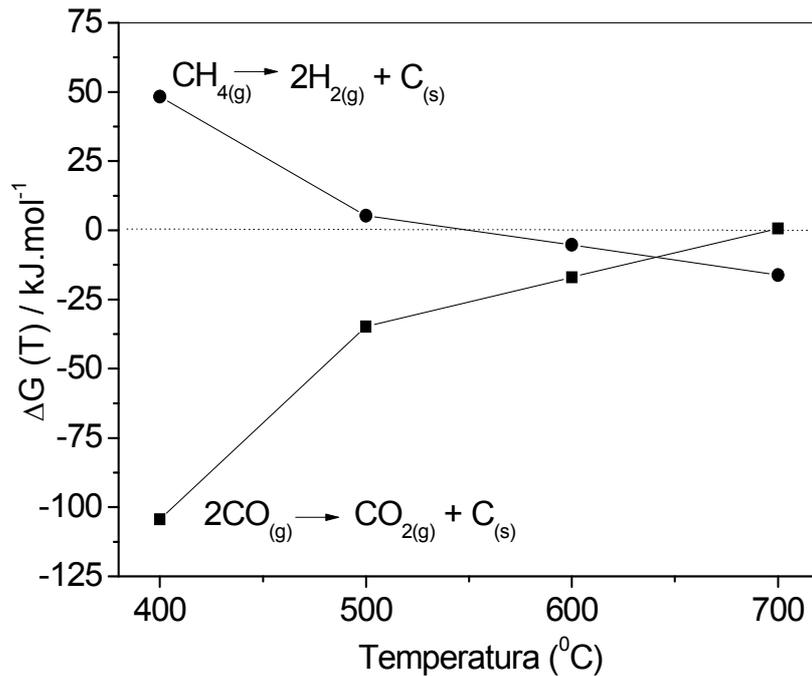


Figura 4.24. Energia livre de Gibbs (ΔG) em função da temperatura das reações de Boudouard (■) e de decomposição do metano (●) (TERRON, 2010).

provavelmente da reação de desproporcionamento do monóxido de carbono, sendo que a quantidade de carbono aumentou quando a temperatura de reação passou de 400 a 600 °C.

A 600 °C, os critérios de espontaneidade das duas reações sugerem que essas duas reações devem estar atuando como fontes na deposição de carbono, sendo que nessa temperatura foi observado a maior deposição de carbono durante a reforma a vapor do etanol. Por outro lado, a 700 °C o mecanismo de formação do carbono deve ser, principalmente, oriundo da decomposição do metano, pois a reação de desproporcionamento do monóxido de carbono possui baixa espontaneidade.

Tabela 4.13. Quantidade de matéria de hidrogênio e dióxido de carbono formado, por mol de etanol convertido (relação H_2/CO_2) e a quantidade de carbono formada após 6 h de reação, na reforma a vapor do etanol sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes temperaturas de operação, empregando uma razão molar água/etanol = 3 e fluxo de reagentes de reação $2,5 \text{ mL.h}^{-1}$. Valores percentuais calculados em relação à massa de catalisador usado durante o teste catalítico (0,150 g).

Temperatura de reação (°C)	$n_{H_2}/n_{\text{etanol}}$	$n_{CO_2}/n_{\text{etanol}}$	H_2/CO_2	Coque (g)	mmolCh^{-1}
400	2,1	0,50	4,2	0,045	0,62
500	2,3	0,90	2,5	0,085	1,18
600	2,9	1,1	2,3	0,20	2,85
700	3,1	0,75	4,2	0,075	1,04

A Tabela 4.14 apresenta a composição do efluente líquido coletado durante as reações de reforma a vapor do etanol conduzidas em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que somente o acetaldeído e acetona foram subprodutos da reforma a vapor do etanol, que foram detectados apenas quando a reação foi conduzida entre 400 e 500 °C. O acetaldeído é formado a partir da desidrogenação do etanol (Equação 13), enquanto a acetona é formada a partir de um mecanismo, envolvendo a condensação aldólica, seguida pela rápida desidrogenação e decarboxilação, como mostra a Equação 24 (NISHIGUCHI et al., 2005; WEIQING et al., 2009; ZHANG et al., 2006).

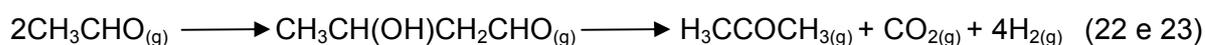
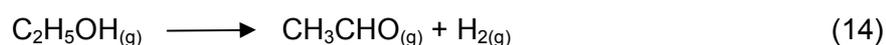


Tabela 4.14. Quantidade de matéria de produtos líquidos por quantidade de matéria de etanol alimentado na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes temperaturas, usando uma razão molar água/etanol de 3 e fluxo de reagentes de 2,5 mL.h⁻¹.

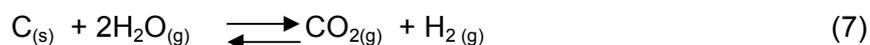
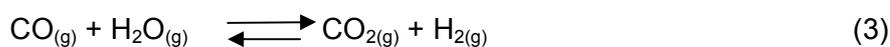
Temperatura de reação (°C)	mol produzido/mol de etanol alimentado				
	Acetaldeído	Acetona	Éter etílico	Acetato de etila	Ácido Acético
400	0,009	0,002	0,000	0,000	0,000
500	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
600	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
700	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

4.8.2 Influência do conteúdo de vapor d'água no desempenho do catalisador de níquel suportado em céria.

O efeito da quantidade de vapor d'água sobre o desempenho do catalisador de níquel suportado em céria (Amostra NC), na reação de reforma a vapor do etanol, foi avaliado conduzindo-se a reação a 500 e 600 °C, usando um excesso de vapor d'água (razão vapor d'água/etanol = 5) e comparando-se esses resultados com aqueles obtidos com a razão estequiométrica (3); os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26, respectivamente.

Os resultados da Figura 4.25 mostraram que, a 500 °C, a utilização de vapor d'água em excesso aumentou a seletividade a hidrogênio de 55 para 61 %, como consequência do aumento do consumo de monóxido de carbono e/ou do carbono elementar segundo as

Equações 3 e 7



A reação de deslocamento de monóxido de carbono pelo vapor d'água ocorre através de um ciclo redox (LI et al., 2000). De acordo com esse mecanismo, a molécula de água sofre uma decomposição sobre as vacâncias de oxigênio superficiais do óxido de cério (Equação 45), formando hidrogênio e um átomo de oxigênio quimissorvido (O-cat). Em

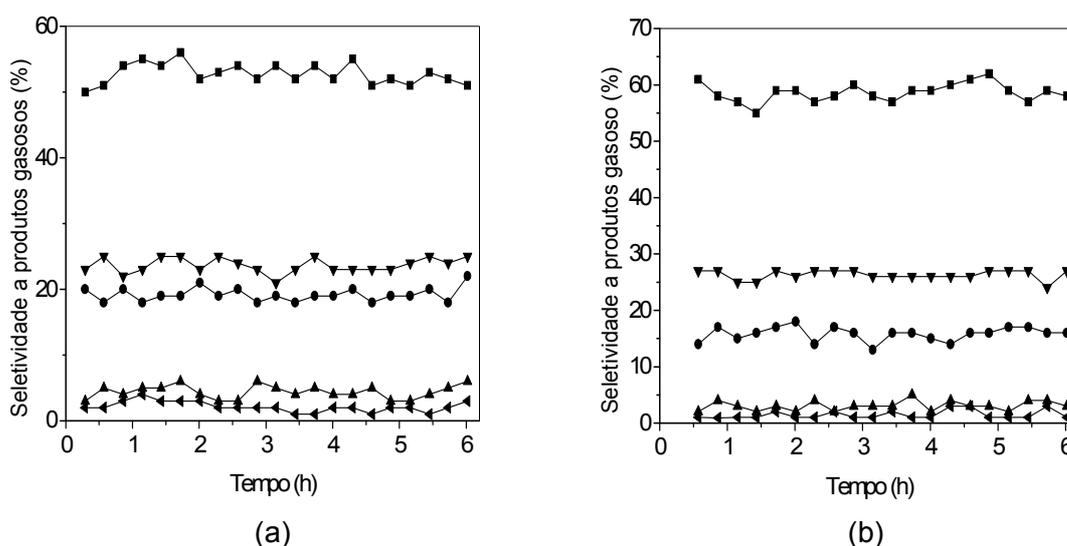
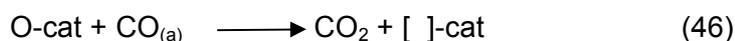
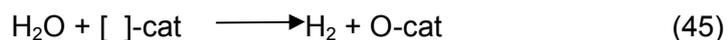


Figura 4.25. Seletividade a produtos gasosos na reforma a vapor do etanol, durante 6 h de reação, do catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes relações $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$ (a) e 5 (b): a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de reagentes de 2,5 e $3,2\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$. (■) H_2 (●) CH_4 (▲) CO (▼) CO_2 e (◄) C_2H_4 .

uma etapa posterior, a molécula do monóxido de carbono quimissorvida sobre os sítios metálicos ou sobre uma outra vacância de oxigênio, $\text{CO}_{(a)}$, adjacente, reage com o átomo de oxigênio, formando dióxido de carbono, restaurando a vacância de oxigênio (Equação 46).



Dessa forma, o maior número de moléculas de água seria responsável por aumentar a velocidade de formação de espécies ativadas de oxigênio superficiais, que reagiriam com mais moléculas de monóxido de carbono aumento, dessa forma, as seletividade a dióxido de carbono e hidrogênio, quando a relação vapor d'água/etanol aumentou de 3 para 5.

A Figura 4.26 mostra a seletividade aos produtos gasosos, em função do tempo de reação, e a Figura 4.27 mostra os valores médios, calculados após 2 h de reação, da quantidade de matéria de cada produto, em relação à quantidade de etanol convertida nas temperaturas de 500 e 600 °C, usando a relação vapor/etanol estequiométrica e de 5. Os resultados evidenciaram que a seletividade a hidrogênio aumentou de 63 para 70 %, com o aumento da quantidade de vapor d'água no meio reacional, a 600 °C. Por outro lado, a seletividade a monóxido de carbono aumentou de 7 para cerca de 12 %, concomitante à diminuição na seletividade ao dióxido de carbono de 22 para 15 %. Esses resultados podem ser explicados considerando que, nessa temperatura, o aumento da quantidade de vapor d'água pode estar promovendo a reação de reforma a vapor do metano, produzindo hidrogênio e monóxido e dióxido de carbono (Equações 2 e 47), como observado pela diminuição da seletividade a metano e o aumento das seletividades a monóxido e dióxido de carbono (LAOSIRIPOJANA et al., 2008). A seletividade a eteno não sofreu modificação com o aumento do teor de vapor, mantendo-se em cerca de 1 %.

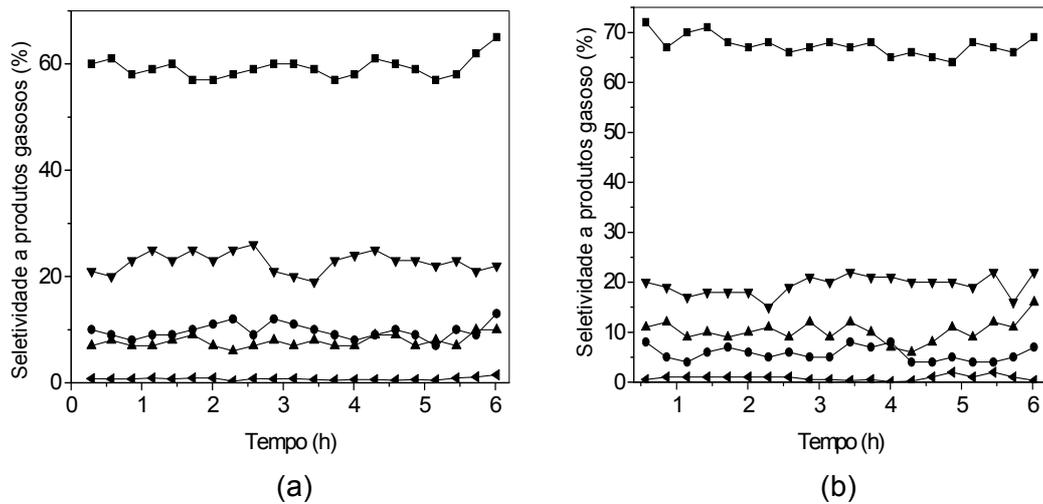


Figura 4.26. Seletividade a produtos gasosos na reforma a vapor do etanol, durante 6 h de reação, do catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) em diferentes relações $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$ (a) e 5 (b), a 600 °C e fluxo de reagentes de 2,5 e 3,2 $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$. (■) H_2 (●) CH_4 (▲) CO (▼) CO_2 e (◄) C_2H_4 .

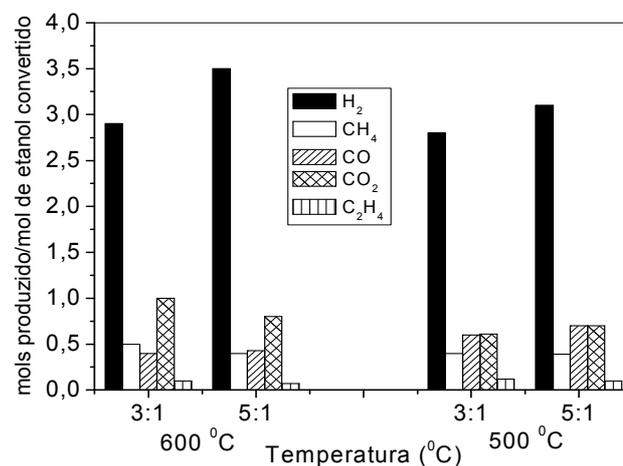
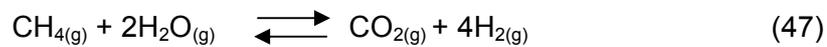
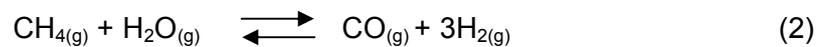


Figura 4.27. Quantidade de matéria de produtos gasosos obtidos na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, sobre o catalisador de níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) 500 e 600 °C, empregando razões água/etanol 3 e 5 fluxo de reagente de 2,5 e 3,2 $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$.

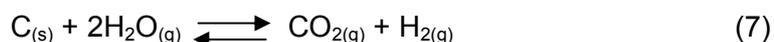
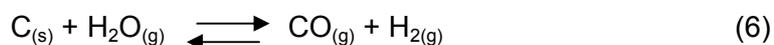
A Tabela 4.15 mostra o teor de carbono depositado sobre o catalisador de níquel suportada em céria, durante a reforma a vapor do etanol, conduzida em 500 e 600 °C, utilizando relações vapor d'água/etanol de 3 e 5. Nota-se que, independente da temperatura, o aumento da quantidade de vapor d'água promove uma maior resistência à formação de coque, em concordância com trabalho anterior (AMADEO et al., 2004). Quando a reação foi conduzida a 500 °C, o teor de coque diminuiu de 57 % para 37 % (cerca de 20%), quando a relação aumentou de 3 para 5. A 600 °C, a quantidade de carbono diminuiu de forma mais acentuada, de 133 % para 93 % (cerca de 40%). Esses resultados estão

Tabela 4.15. Quantidade de matéria de hidrogênio e dióxido de carbono formado, por mol de etanol convertido (relação H_2/CO_2) e quantidade de carbono formada durante 6 h de reação, na reforma a vapor do etanol sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) conduzida a 500 e 600 °C, empregando vapor d'água em proporção estequiométrica (3) e excesso de vapor (5) e fluxo de reagentes de 2,5 e 3,2 $ml.h^{-1}$. Valores percentuais calculados a partir da relação entre a massa de coque formado e a massa de catalisador usado durante o teste catalítico.

Temperatura de reação (°C)	n_{H_2}/n_{etanol}	n_{CO_2}/n_{etanol}	H_2/CO_2	Coque (g)	$mmolC.h^{-1}$
500 (3)	2,5	1,3	1,9	0,085	1,2
500 (5)	2,8	1,2	2,3	0,056	0,78
600 (3)	2,9	1,1	2,6	0,20	2,8
600 (5)	3,1	1,4	2,2	0,14	1,9

relacionados às reações de oxidação do coque pelo vapor d'água, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono, como representado pelas Equações 6 e 7 e estão de acordo com trabalho anterior (COMAS et al., 2004). A maior eficiência da eliminação do carbono a

600 °C está relacionada a fatores cinéticos e termodinâmicos, visto que essas reações vão se tornando mais espontâneas com o aumento da temperatura, como mostram os cálculos apresentados no Anexo 1.



A Tabela 4.16 apresenta os resultados da análise dos efluentes condensáveis. Os resultados mostraram que, somente a 500 °C, foram observados traços de acetaldeído e acetona. Não foram observadas quantidades detectáveis de éter etílico, acetato de etila e ácido acético no efluente condensado.

Tabela 4.16. Quantidade de matéria dos produtos líquidos por mol de etanol alimentado na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, sobre o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC) conduzida a 500 e 600 °C e empregando quantidade estequiométrica (3) e excesso de vapor (5) e fluxo de reagentes de 2,5 e 3,2 mL.h⁻¹.

Temperatura de reação, °C (razão água/etanol)	mol produzido/mol de etanol alimentado				
	Acetaldeído	Acetona	Éter etílico	Acetato de etila	Ácido Acético
500 (3)	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
500 (5)	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
600 (3)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
600 (5)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

4.8.3 Influência da natureza dos promotores básicos na reforma a vapor do etanol

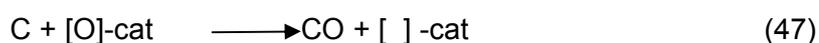
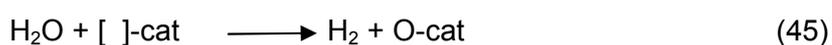
Os valores da conversão do etanol e do vapor d'água, obtidos sobre os catalisadores promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, na reforma a vapor do etanol conduzida a 600 °C, com uma relação vapor/etanol = 3, são apresentados na Tabela 4.17. A análise do efluente condensado mostrou que a conversão de etanol foi quantitativa, ou seja, obteve-se aproximadamente 100 % sobre todos os catalisadores. Dessa forma, os promotores básicos não exerceram efeito nesse parâmetro, o que deve estar relacionado, provavelmente, a alta temperatura de reação e/ou ao elevado teor de níquel presente nos catalisadores.

Tabela 4.17. Conversão do etanol e do vapor d'água na reforma a vapor do etanol conduzida a 600 °C sobre os catalisadores: Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

Amostras	Conversão do etanol (%)	Conversão do vapor d' água (%)
NC	99	57
NMC	100	66
NCC	99	69
NSC	100	52
NBC	100	60
C	80	70

Por outro lado, os valores de conversão de água apresentaram diferenças, quando se comparou a reação conduzida sobre catalisadores, promovidos ou não. O suporte de óxido de cério e o catalisador contendo cálcio apresentaram as conversões mais elevadas, enquanto aquele contendo estrôncio (Amostra NSC) foi o menos ativo. As diferenças de

conversão de vapor d' água, sobre os catalisadores promovidos, podem ser correlacionadas com as diferentes capacidades desses materiais em ativar a molécula de água, que participa de um mecanismo oxi-redox na superfície do catalisador, como mostra a Equação 45. Trabalhos anteriores (LI et al., 2000; JACOBS et al., 2003; FARIAS et al., 2007) mostraram que a molécula de água é decomposta sobre as vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador, formando hidrogênio e um átomo de oxigênio ativado (Equação 45). Posteriormente, o átomo de oxigênio ativado reage com espécies de carbono ativadas, adsorvidas na superfície, gerando monóxido ou dióxido de carbono, como mostra a Equação 47. Neste contexto, a conversão mais elevada de vapor d' água observada nos sólidos contendo magnésio (Amostra NMC) e cálcio (Amostra NCC), pode explicar a menor quantidade de carbono formado. Esses resultados podem ser correlacionados com os dados obtidos a partir do consumo de hidrogênio pela redução termoprogramada que mostrou que esses dois materiais eram os mais redutíveis e, dessa forma, o processo de redução gera um maior número de vacâncias de oxigênio, que irão aumentar a velocidade de ativação das moléculas de água, e conseqüentemente, a conversão de vapor d' água.



A análise dos produtos de reação condensáveis mostrou que, em todos os casos, não foram encontradas quantidades mensuráveis de acetaldeído, acetona, éter etílico e ácido acético, o que pode estar relacionado à alta temperatura de reação que pode levar à decomposição dos compostos intermediários (ZHANG et al., 2006; NISHIGUCHI et al., 2005).

A Figura 4.28 ilustra a distribuição dos produtos gasosos obtida sobre os catalisadores, usando uma relação vapor/etanol = 3 a 600 °C. Os valores médios foram calculados após o sistema ter atingido o estado estacionário (2 h de reação). Na Figura 4.29 são mostrados os

valores de seletividade, em função do tempo de reação, desses sólidos. Nota-se que a seletividade a hidrogênio do catalisador promovido com cálcio (Amostra NCC) foi mais elevada, seguido pelos sólidos contendo magnésio (Amostra NMC) e não promovido (Amostra NC). Por outro lado, a seletividade a hidrogênio mais baixa foi observada com os sólidos contendo estrôncio (Amostra NSC) e bário (Amostra NBC). Foi observado, também, que a seletividade a metano de todos os catalisadores não apresentou diferenças significativas. Esses resultados indicam que, nas condições de reação utilizadas, a reação de reforma a vapor do metano não deve ser a principal rota na produção de hidrogênio, o que é devido, provavelmente, ao fato de que, somente em temperaturas acima de 700 °C, essa reação é termodinamicamente favorecida, como mostram os cálculos presentes no Anexo 1.

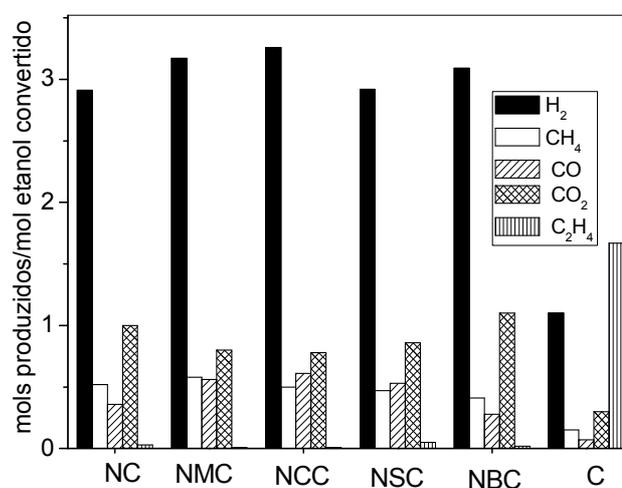


Figura 4.28. Quantidade de matéria de produtos gasosos obtidos sobre os catalisadores, na reforma a vapor do etanol, valores médios durante 6 h, conduzida a 600 °C, usando uma razão água/etanol = 3, fluxo de reagentes de 2,5 mL.h⁻¹. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostra C: óxido de cério puro.

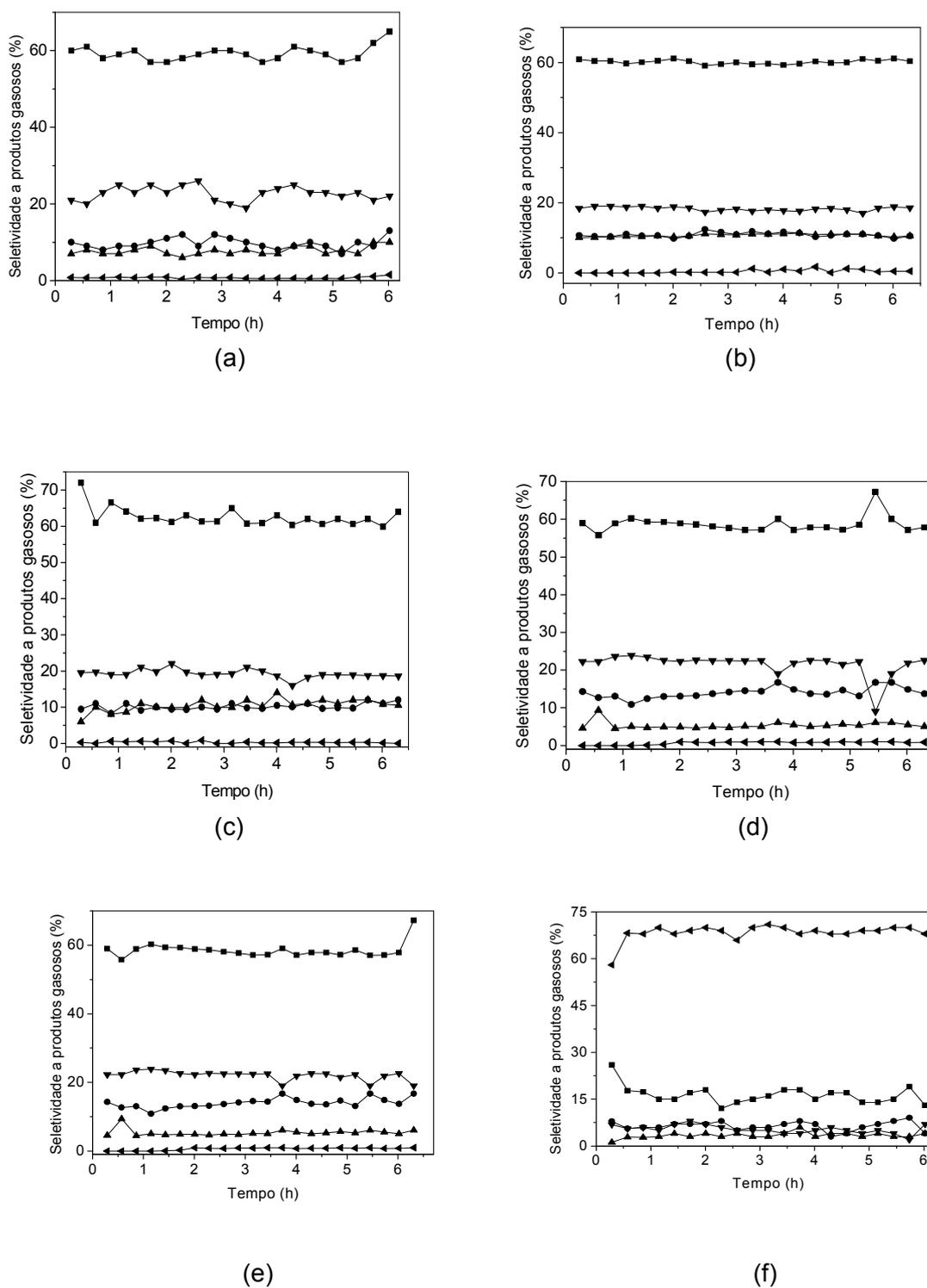
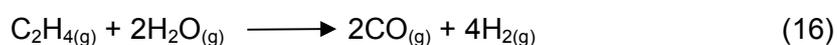


Figura 4.29. Seletividade a produtos gasosos dos catalisadores dopados, na reforma a vapor do etanol, durante 6 h de reação. (a): níquel suportado em óxido de cério (Amostra NC); (b) a (e): Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: sólidos promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (f): óxido de cério puro (Amostra C). (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ (◄) C₂H₄.

Considerando a seletividade a monóxido de carbono, os sólidos contendo magnésio, cálcio e bário apresentaram as seletividades mais altas, enquanto o catalisador não promovido e aquele contendo estrôncio (Amostra NSC) apresentaram os valores mais baixos. Um comportamento inverso foi observado com relação à seletividade a dióxido de carbono. As seletividade a eteno, de todos os catalisadores foram inferiores a 1 %, como foi observado no catalisador não promovido. A seletividade mais alta a monóxido de carbono deve estar relacionada às reações oxidação de depósitos carbonáceos pelo vapor d'água (Equação 6) ou pelo dióxido de carbono (Equação 5, inversa), as quais produzem monóxido de carbono e hidrogênio.

Para fins de comparação, a reação de reforma a vapor do etanol foi realizada também sobre o suporte puro (Amostra C). Observou-se que o catalisador apresentou baixa seletividade a hidrogênio (15 %), metano (7 %), monóxido de carbono (5 %) e dióxido de carbono (5 %). No entanto, foi observada elevada seletividade a eteno (68 %), que pode ser explicado por duas suposições: (i) que o material apresenta grande quantidade de sítios ácidos de Lewis, que promovem a reação de desidratação do etanol (COMAS et al. 2004; FRENI et al. 2000) e/ou (ii) que as vacâncias de oxigênio geradas durante a redução do material expõem os sítios ácidos de Lewis que também podem catalisar reações de desidratação de álcoois (DIEZ et al., 2003; GERVASINI et al., 1997). É conhecido na literatura que o óxido de cério pode possuir caráter ácido ou básico (LAVALLEY et al., 1999; DOLCETTI et al., 1999).

A quantidade de eteno formada sobre os catalisadores foi mais elevada no caso do suporte, indicando que o níquel desempenha um papel importante na reforma a vapor do etanol, promovendo a reação de reforma do eteno com vapor d'água (Equação 16), como observado anteriormente em outro trabalho (LIMA et al., 2009).



A Tabela 4.18 mostra a quantidade de coque formada bem como a relação

hidrogênio/dióxido de carbono durante a reforma a vapor do etanol, a 600 °C. Os resultados mostraram que, devido às baixas seletividades a dióxido de carbono observada nas Amostras NMC e NCC, esses materiais apresentaram os valores mais elevados desse parâmetro. Por outro lado, os outros sólidos apresentaram razões que variaram entre 2,6 e 3,4, próximo ao valor estequiométrico esperado (3). Os resultados do teor de carbono mostraram que os materiais promovidos com magnésio e cálcio foram mais resistentes à formação de carbono.

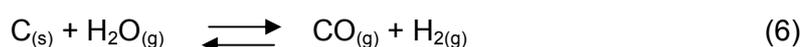
Tabela 4.18. Quantidade de matéria de hidrogênio e dióxido de carbono formado sobre os catalisadores obtidos, por mol de etanol convertido, relação H_2/CO_2 e quantidade de carbono formado após 6 h de reação, a 600 °C e fluxo de reagentes de 2,5 mL.h⁻¹. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. Amostra C: óxido de cério puro. Valores percentuais calculados em relação à massa de catalisador usado durante o teste catalítico (0,150 g).

Amostra	$n_{H_2}/n_{\text{etanol}}$	$n_{CO_2}/n_{\text{etanol}}$	H_2/CO_2	Coque (g)	mmolC.h ⁻¹
NC	2,9	1,10	2,64	0,20	2,8
NMC	3,2	0,80	3,96	0,14	1,9
NCC	3,3	0,78	4,18	0,11	1,5
NSC	2,9	1,10	2,65	0,25	3,5
NBC	3,1	0,91	3,39	0,27	3,7
C	1,1	0,30	3,83	0,36	4,9

Por outro lado, o estrôncio e o bário não exerceram efeito promotor, no que se refere à resistência à formação de coque, sendo observado um aumento da sua produção. A maior resistência à formação de coque, nas amostras promovidas com magnésio e cálcio, pode

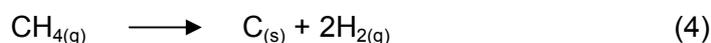
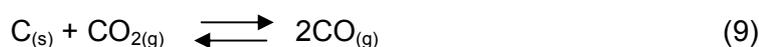
ser explicada considerando, como foi observado a partir dos resultados de redução à temperatura programada, que as partículas de níquel formadas nos sólidos promovidos com cálcio (Amostra NCC) e magnésio (Amostra NMC) estão em interação mais forte com o suporte.

Com relação à formação de carbono, outros autores (PING et al., 2005; BOUARAB et al., 2004; FATSIKOSTAS et al., 2002; GUERRERO-RUIZ et al., 1994) mostraram que os sítios básicos e as vacâncias de oxigênio (LI et al., 2000; JACOBS et al., 2003; FARIAS et al., 2007), desempenham um papel importante na ativação das moléculas de dióxido de carbono e água, respectivamente. Dessa forma, os resultados de redução à temperatura programada que mostraram que os sólidos contendo magnésio e cálcio são mais redutíveis e, pelos resultados de termodessorção programada de dióxido de carbono, que mostraram que os mesmos possuíam elevada força básica, sendo capazes, dessa forma, de quimissorver e ativar uma grande quantidade de moléculas de dióxido de carbono, promovendo a remoção de carbono da superfície dos materiais, como representado pelas Equações 5 e 6.

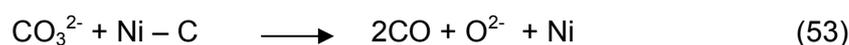
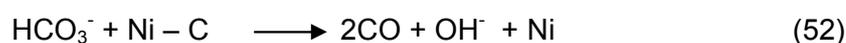
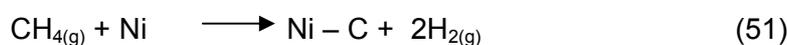
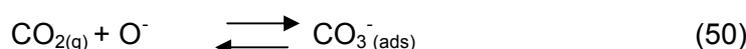
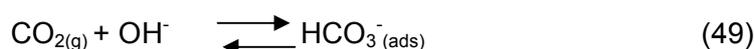
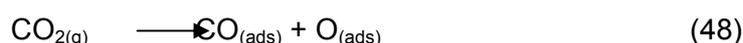
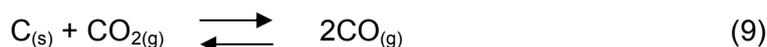


Diversos estudos (FRENI et al., 2002; PING et al., 2005; CHRISTENSEN et al., 2006; VIZCAINO et al., 2009) mostraram que partículas metálicas pequenas são menos susceptíveis às reações precursoras da formação de coque, tais como a reação de Boudouard e a decomposição do metano (Equações 9 e 4). Os valores do tamanho de partícula, obtidos por difração de raios X, dos catalisadores promovidos com magnésio (Amostra NMC) e cálcio (Amostra NCC) foram menores, justificando sua maior resistência à formação de carbono. Por outro lado, os sólidos promovidos com estrôncio e bário apresentaram partículas de óxido de níquel maiores, favorecendo o aumento da velocidade de formação de coque, de acordo com trabalhos anteriores (CHRISTENSEN et al., 2006;

FRENI et al., 2002; PING et al., 2005).



Os resultados de termodessorção programada de dióxido de carbono também são úteis para a explicação da maior resistência à deposição do coque pelos sólidos promovidos com magnésio (Amostra NMC) e cálcio (NCC), pois a grande quantidade de sítios básicos presentes nesses sólidos desempenham um papel importante na eliminação do coque pela reação inversa do desproporcionamento do monóxido de carbono (Equação 9). Esses resultados encontram-se em concordância com trabalhos anteriores (PING et al., 2005; BOUARAB et al., 2004; FATSIKOSTAS et al., 2002; GUERRERO-RUIZ et al., 1994) que mostraram que os sítios básicos podem promover a ativação, e conseqüentemente, a decomposição da molécula de dióxido de carbono, como mostra a Equação 48. Posteriormente, pode ocorrer a formação de espécies hidrogenocarbonato (HCO_3^-) ou carbonato (CO_3^-), como mostram as Equações 49 e 50, respectivamente (BOUARAB et al., 2004). Dessa forma, o coque gerado pela decomposição do metano, sobre os sítios de níquel metálico, interage com as espécies carbonato e hidrogenocarbonato formando duas moléculas de monóxido de carbono e restaurando, dessa forma, os sítios básicos e a partícula de níquel metálico (Equações 52 e 53).



A Tabela 4.19 mostra os valores de conversão de etanol e de vapor d'água sobre os catalisadores com diferentes teores de cálcio. As Figuras 4.30 e 4.31 mostram os valores de seletividade média aos diferentes produtos gasosos bem como os valores, em função do tempo de reação, a 600 °C, durante 6 h, respectivamente. As conversões de etanol foram totais, independente da quantidade de cálcio nos catalisadores. Dessa forma, os diferentes teores de cálcio não exerceram efeito nesse parâmetro, o que deve estar relacionado, provavelmente, a alta temperatura de reação e/ou ao elevado teor de níquel presente nos catalisadores. Por outro lado, a conversão de água apresentou diferenças, quando se comparou a reação conduzida sobre esses materiais. Como discutido anteriormente para os catalisadores contendo diferentes promotores básicos, as diferenças de conversão de vapor d'água, sobre os catalisadores contendo diferentes teores de cálcio, podem ser correlacionadas com as diferentes capacidades desses materiais em ativar a molécula de água, que participa de um mecanismo oxi-redox na superfície do catalisador (LI et al., 2000; JACOBS et al., 2003; FARIAS et al., 2007). Dessa forma, como a ativação da molécula de água se dá a partir de uma interação com uma vacância de oxigênio, a conversão mais elevada de vapor d'água observada no sólido contendo relação Ni/Ca = 10 (Amostra NCC), seguida pelos materiais contendo relação Ni/Ca= 5 (Amostra NCC5) e pela Amostra NCC20 (Ni/Ca = 20), pode ser explicada considerando a maior redutibilidade desses materiais, que estão em concordância com resultados de redução à temperatura programada, que mostram que durante a ativação do catalisador, a um maior consumo de hidrogênio e que, conseqüentemente, irá gerar um maior número de vacâncias de oxigênio durante a redução dos mesmos, promovendo, com isso, uma maior velocidade de ativação das moléculas de água e, dessa forma, um valor maior de conversão desse componente. De modo similar ao que ocorreu com os catalisadores contendo diferentes promotores, não foram detectadas quantidades mensuráveis de produtos condensáveis nos efluentes líquidos.

Tabela 4.19. Conversão do etanol e do vapor d'água na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação e conduzida a 600 °C, sobre os catalisadores contendo diferentes teores de cálcio. Amostras NCC5, NCC10 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio nas razões molares Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente.

Amostras	Conversão do etanol (%)	Conversão do vapor d' água (%)
NCC5	98	65
NCC	99	69
NCC20	100	60

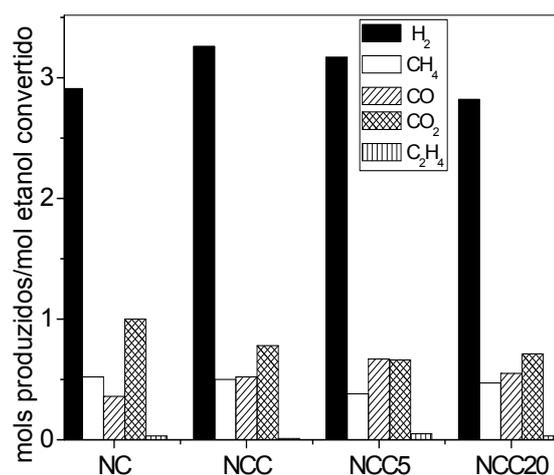


Figura 4.30. Quantidade de matéria de produtos gasosos produzidos sobre os catalisadores contendo diferentes teores de cálcio na reforma a vapor do etanol, após 6 h de reação, conduzida a 600 °C, usando uma razão água/etanol = 3 e fluxo de reagentes de 2,5 mL.h⁻¹,. Amostras NCC5, NCC e NCC20: níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio nas razões molares Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério.

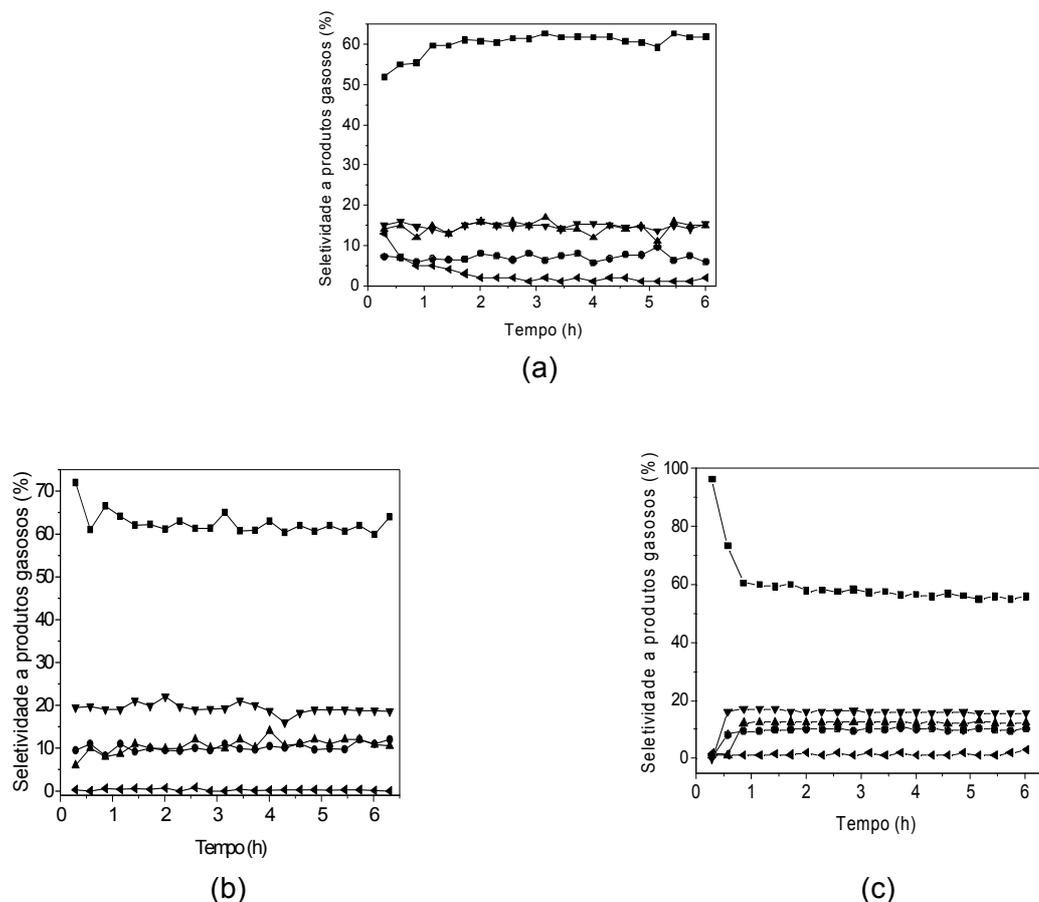
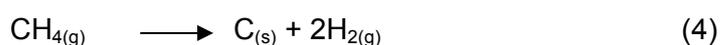


Figura 4.31 (a) a (c). Seletividade a produtos gasosos dos catalisadores contendo diferentes teores de cálcio na reforma a vapor do etanol, durante 6 h de reação. Amostras NCC5, NCC10 e NCC20: níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio nas razões molares Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente. (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ (◄) C₂H₄.

Notou-se que o aumento da quantidade de cálcio nos sólidos favoreceu a produção de hidrogênio, de modo que as Amostras NCC e NCC5 foram as mais seletivas a esse produto, seguidas pela Amostra NCC20, que apresentou o valor mais baixo. Foi observado que o sólido contendo o teor mais elevado de cálcio (Amostra NCC5) apresentou a seletividade a metano mais baixa, seguida pelas Amostras NCC e NCC20, que não apresentaram diferenças significativas nesse parâmetro. O catalisador contendo relação Ni/Ca = 5 (Amostra NCC5) apresentou a seletividade mais alta a dióxido de carbono, quando comparada às Amostras NCC (Ni/Ca = 10) e NCC20 (Ni/Ca = 20). Esse resultado pode ser

explicado considerando-se a Amostra NCC5, que possui a maior quantidade de cálcio, provavelmente ela irá apresentar também a basicidade mais elevada. É conhecido (GUERRERO-RUIZ, et al., 1994) que a força básica mais elevada da superfície é capaz de ativar uma maior quantidade de moléculas de dióxido de carbono, que reagiriam com o coque depositado na superfície, formando monóxido de carbono, que estaria de acordo com a menor seletividade a dióxido de carbono observada.

As seletividades a eteno de todos os catalisadores, no estado estacionário, foi de cerca de 1 %, independente do teor de cálcio, fato que deve estar relacionada à basicidade dos mesmos, geradas pela deposição de cálcio, que inibe a reação de desidratação do etanol que é uma importante rota para a formação de eteno (COMAS et al. 2004; FRENI et al. 2000) . A menor seletividade ao metano observada no caso da Amostra NCC5 pode estar relacionada, provavelmente, à maior velocidade da reação de decomposição do metano produzindo hidrogênio e coque, como mostra a Equação 4. Diversos autores (XU et al., 2001; PINILLA et al., 2009; LI et al., 2006; LISBOA et al., 2005; BENGAARD et al., 2002; CHRISTENSEN et al., 2006; FRENI et al., 2002) discutem que a velocidade da reação de decomposição do metano é proporcional ao tamanho das partículas metálicas e dessa forma, o valor de seletividade a metano observado está de acordo com os resultados de redução à temperatura programada que mostraram que, nesse catalisador, há espécies de níquel com menor interação com o suporte e com maiores dimensões, como mostrado pelos resultados de difração de raios X, sendo dessa forma, mais suscetível à reação de decomposição do metano, bem como a alta seletividade a hidrogênio observada para esse sólido.



As relações entre o número de mols de hidrogênio e dióxido de carbono formados, em relação ao número de mols de etanol convertido e a quantidade de carbono formada durante a reação sobre os catalisadores contendo diferentes relações molares Ni/Ca são

apresentadas na Tabela 4.20. Nota-se que o aumento da quantidade de cálcio nos sólidos favoreceu o aumento da relação H_2/CO_2 . Esses resultados estão de acordo com os valores de seletividade a hidrogênio e dióxido de carbono observado para os materiais contendo diferentes quantidades de cálcio. Como pode ser visto na Tabela 4.19, a relação H_2/CO_2 mais elevada observada da Amostra NCC5 se deve ao fato desse sólido, apesar de possuir seletividade a hidrogênio mais baixa, inferior somente à Amostra NCC, possui a seletividade a dióxido de carbono mais baixa, o que leva a um aumento da relação H_2/CO_2 .

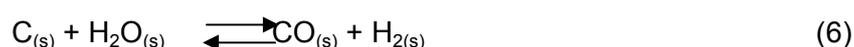
Tabela 4.20. Relação H_2/CO_2 , quantidade matéria de hidrogênio e dióxido de carbono formados, em relação ao número de mols de etanol convertido e a quantidade de carbono formada durante a reação sobre os catalisadores preparados, contendo diferentes teores de cálcio. Amostra NCC5, NCC e NCC20: níquel suportado em óxido de cério promovido com cálcio com relações molares Ni/Ca = 5, 10 e 20, respectivamente.

Amostra	n_{H_2}/n_{etanol}	n_{CO_2}/n_{etanol}	H_2/CO_2	Coque (g)	$mmolCh^{-1}$
NCC5	3,17	0,67	4,73	0,175	2,43
NCC	3,26	0,78	4,18	0,142	1,97
NCC20	2,80	0,71	3,94	0,195	2,71

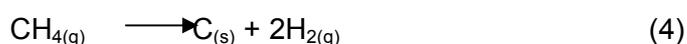
A quantidade de carbono formada durante a reação foi mais baixa sobre a Amostra NCC, seguida pelas Amostras NCC5 e NCC20. Essas diferenças na quantidade de carbono formada estão relacionadas às diferentes forças de interação entre os sítios ativos e o suporte, que podem diminuir a velocidade das reações precursoras da formação de coque tais como a decomposição do metano (Equação 4) e o desproporcionamento do monóxido de carbono (Equação 5), respectivamente (PINILLA et al., 2009; FRENI et al., 2002). Os resultados de redução à temperatura programada mostraram que, entre esses materiais, a Amostra NCC apresentou espécies de óxido de níquel em maior interação com o suporte, indicando que os sítios metálicos formados possuem tamanhos menores em relação às

Amostras NCC5 e NCC20, que apresentaram espécies de óxido de níquel mais redutíveis, e conseqüentemente, em menor interação com o suporte. Esses resultados são corroborados com as estimativas do tamanho de partícula do óxido de níquel nesses materiais que mostraram que o sólido com relação atômica Ni/Ca = 10 possui agregados com menores dimensões, seguido pela Amostra NCC20 e pela Amostra NCC5.

A menor quantidade de coque formada na Amostra NCC está relacionada também com a conversão mais elevada de vapor d'água observada nesse catalisador. A conversão de vapor d'água na reforma a vapor do etanol está relacionada com as propriedades de oxirredução do óxido de cério, pois a velocidade de ativação da molécula de água é função da quantidade de sítios ou vacâncias de oxigênio. Dessa forma, a presença do cálcio na relação atômica com o níquel (Ni/Ca = 10) foi a mais apropriada para favorecer a formação de um sólido com uma superfície mais reduzida, como foi observado pelo maior consumo de hidrogênio nas curvas de TPR, em relação às Amostras NCC5 e NCC20, fato que aumenta a densidade superficial das vacâncias de oxigênio formadas, que seriam responsáveis pelo aumento da velocidade da etapa de ativação da molécula de água e, conseqüentemente, promove a reação de oxidação do coque formado (Equação 6).



Esse efeito da eliminação do coque foi mais acentuado nas Amostras NCC e NCC5, em relação ao sólido não promovido (Amostra NC). Por outro lado, a diferença na quantidade de coque formado na Amostra NCC20 não foi significativa em relação ao valor observado no sólido não promovido (Amostra NC).



4.8.4 Reação de decomposição do etanol

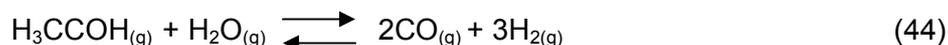
A Tabela 4.21 apresenta os valores das conversões de etanol obtidas na reação de decomposição do etanol, a 600 °C, durante 5 h. Observa-se que, na ausência de vapor d'água, os valores de conversão do etanol foram mais baixos em relação ao que foi observado na reação conduzida em presença de vapor d'água. Notou-se, também, que o vapor d'água desempenha um papel importante na diminuição da velocidade de formação de coque, sendo observado um aumento de três ou quatro vezes em relação à quantidade depositada na reforma a vapor do etanol, na mesma temperatura. Dentre os catalisadores preparados, as Amostras NBC, NSC e NC sofreram a maior deposição de carbono. Por outro lado, os materiais promovidos com magnésio (Amostra NMC) e cálcio (Amostra NCC) foram menos seletivos ao coque.

Tabela 4.21. Conversão do etanol, quantidade de acetaldeído e de carbono formado durante a decomposição do etanol conduzida a 600 °C, por 5 h, sobre os catalisadores: Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.

Amostras	Conversão do etanol (%)	Acetaldeído (mol)	Coque (g)
NC	---	----	0,457
NMC	91	0,008	0,433
NCC	92	0,007	0,386
NSC	---	----	0,512
NBC	97	0,004	0,524

Os resultados mostraram também que, no efluente líquido, só foi detectado acetaldeído como produto secundário da reação de decomposição do etanol. Foi observada uma

quantidade maior de acetaldeído quando comparado ao valor observado na reforma a vapor do etanol. Isto sugere que a reação de reforma a vapor do acetaldeído (Equação 44) pode estar ocorrendo na reação de reforma a vapor do etanol (FATSIKOSTAS et al., 2004) .



A Figura 4.32 ilustra a distribuição dos produtos gasosos para o catalisador baseado em níquel suportado em óxido de cério, os catalisadores promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, na decomposição do etanol. Os valores médios foram calculados após o sistema ter atingido o estado estacionário (2 h de reação). Na Figura 4.33 são mostrados os valores de seletividade, em função do tempo de reação, para esses mesmos sólidos.

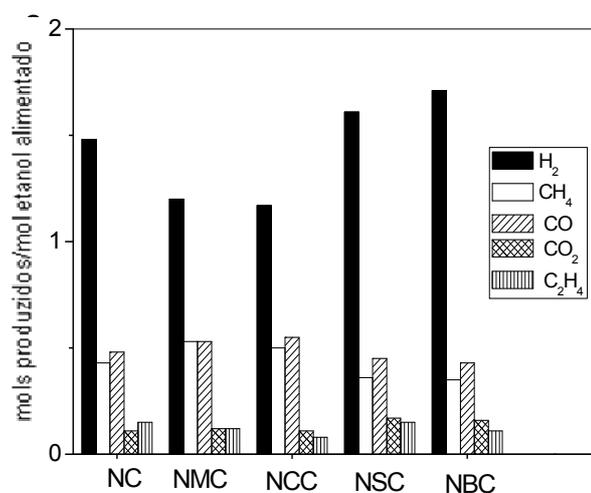
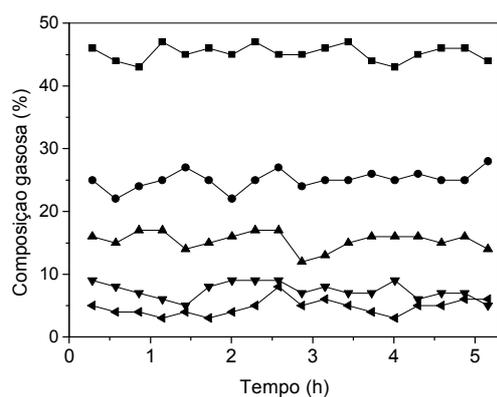
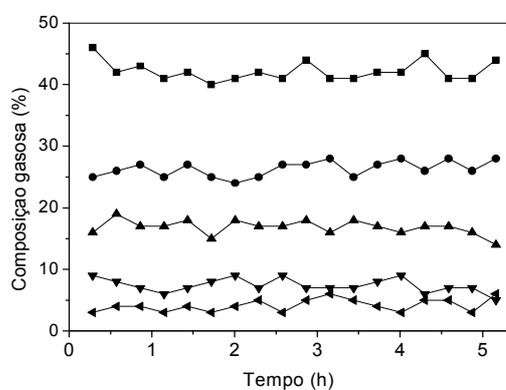


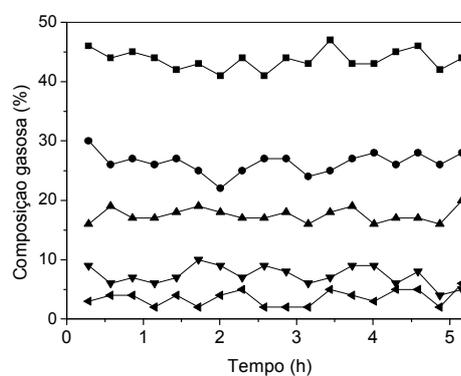
Figura 4.32. Quantidade de matéria de produtos gasosos obtidos na decomposição do etanol, valores médios durante 5 h, conduzida a 600 °C e fluxo de etanol de 2,5 mL.h⁻¹, sobre os catalisadores. Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério, promovidos com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.



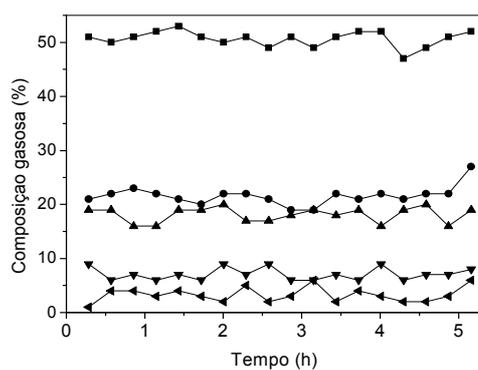
(a)



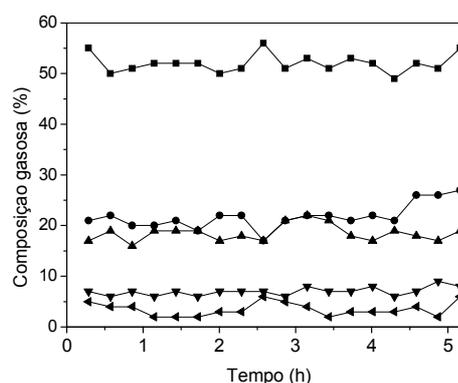
(b)



(c)



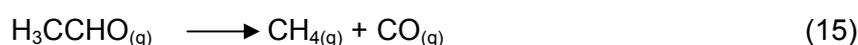
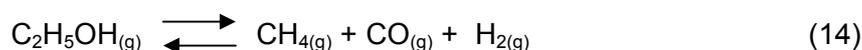
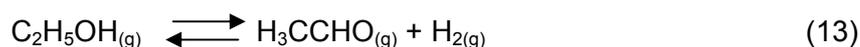
(d)



(e)

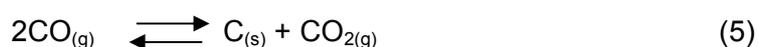
Figura 4.33. Composição gasosa dos produtos gasosos durante a decomposição do etanol, conduzida a 600 °C, por 5 h. (a) Amostra NC: níquel suportado em óxido de cério; (b) a (e) Amostras NMC, NCC, NSC e NBC: níquel suportado em óxido de cério promovido com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente. (■) H₂ (●) CH₄ (▲) CO (▼) CO₂ (◄) C₂H₄.

Assim como é observado na reforma a vapor do etanol, o processo deve ser iniciado pelas reações de desidrogenação do etanol a acetaldeído e/ou decomposição do etanol (Equações 13 e 14). Em outra etapa, o produto de desidrogenação sofre decomposição a metano e monóxido de carbono (Equação 15) e /ou o etanol pode sofrer decomposição direta a metano, monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 14).



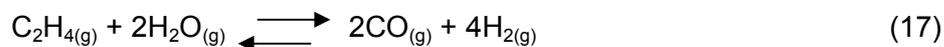
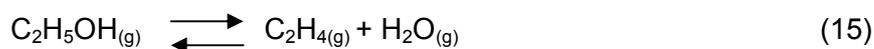
A seletividade a hidrogênio seguiu a mesma tendência observada na formação de carbono. Foi observado, também, que a seletividade a metano acompanhou uma tendência inversa à seletividade a hidrogênio, sugerindo que, na ausência do vapor d'água, a reação de decomposição do metano (Equação 4) é uma fonte importante para a produção de hidrogênio, em concordância com trabalhos anteriores (GAC et al., 2009; BARTHOS et al., 2007).

A seletividade dos catalisadores a monóxido de carbono foi praticamente a mesma, independente do catalisador e a seletividade da Amostra NC a dióxido de carbono foi mais elevada, não apresentando diferenças significativas em relação aos demais catalisadores. Como a quantidade de vapor d'água presente no meio reacional foi muito pequena, pode-se inferir que o dióxido de carbono formado foi oriundo da reação de desproporcionamento do monóxido de carbono (Equação 5).



Foi observado, também, um valor de 5 % na seletividade a eteno em todos os catalisadores. Esses resultados mostram que o vapor d'água desempenha um papel importante na inibição e/ou eliminação do eteno pela reforma a vapor (Equação 17) ou pelo

deslocamento do equilíbrio da Equação 15, no sentido da formação de etanol.



Esses resultados mostraram que as partículas de níquel com tamanhos maiores apresentam atividade mais elevada na reação de decomposição do metano (Equação 4), em concordância com diversos trabalhos (PINILLA et al., 2009; LI et al., 2006; LISBOA et al., 2005; BENGAARD et al., 2002; XU et al., 2001; CHRISTENSEN et al., 2006; FRENI et al., 2002). Dessa forma, os resultados de atividade catalítica encontram-se em concordância com os resultados da estimativa do tamanho de partículas – obtidos por difração de raios X – bem como, com os obtidos por redução à temperatura programada e espectroscopia na região do infravermelho usando o monóxido de carbono como molécula sonda, que mostraram que as espécies de níquel possuem diferentes níveis de interação com o suporte e propriedades eletrônicas, em função do tipo de precursor básico co-impregnado com a fase ativa, sendo que o magnésio e o cálcio foram os precursores que levaram à formação de espécies ativas menos redutíveis e com deficiência eletrônica, propriedades essas que favorecem uma maior resistência à deposição de coque.

5.0 CONCLUSÕES

5.1 A impregnação de óxido de cério, preparado na forma cúbica, com soluções de nitrato de magnésio, de cálcio, de estrôncio e de bário, numa razão molar níquel/metal dopante de 10, não alterou a fase cristalina ou a área superficial específica do sólido. A co-impregnação da solução do dopante com uma solução de nitrato de níquel, para obter catalisadores contendo 15 % (m/m) do metal, levou à formação da fase cúbica do óxido de níquel e a uma acentuada diminuição da área superficial específica. No entanto, a co-impregnação dos promotores básicos e do níquel não levou à diferenças significativas em relação ao material não promovido.

5.2 A adição de promotores, na razão Ni/M= 10 (M=magnésio, cálcio, estrôncio e bário), a catalisadores de níquel (15 %) suportado em óxido de cério, levou à formação de espécies de níquel em diferentes interações com o suporte. O magnésio e o cálcio conduziram à formação de partículas de níquel em interação mais forte com o suporte, enquanto o estrôncio e o bário produziram partículas em fraca interação. Entretanto, observou-se um comportamento inverso, em relação à redutibilidade dos catalisadores, o que pode ser associado à redução do suporte, em detrimento da redução do níquel. Diminuindo-se o teor de cálcio nos sólidos (Ni/Ca= 20), obtém-se um sólido com partículas em interação mais forte com o suporte, enquanto o aumento do teor leva à formação de um sólido (Ni/Ca= 5) com interação similar àquele contendo um teor de cálcio na razão Ni/Ca= 10.

5.3. A introdução de níquel no óxido de cério conduz a uma diminuição da basicidade desse sólido. A co-impregnação do níquel com magnésio, cálcio, estrôncio e bário modifica a basicidade dos materiais, gerando sítios com diferentes forças básicas, em função da natureza do promotor. O magnésio gerou o sólido mais básico, seguido do cálcio, bário e estrôncio. Em todos os casos, foram obtidos catalisadores dopados com uma distribuição

heterogênea de sítios básicos.

5.4 As propriedades eletrônicas das partículas de níquel são afetadas pela adição dos promotores, tais como magnésio, cálcio, bário e estrôncio. A co-impregnação do magnésio e do cálcio com níquel leva à formação de partículas eletrodeficientes, enquanto a presença do estrôncio e o bário favorecem a geração de partículas ricas em elétrons.

5.5. Catalisadores baseados em níquel (15 % m/m), suportado em óxido de cério promovido, ou não, com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, obtidos por impregnação dos sais metálicos precursores, no suporte previamente preparado por precipitação, são ativos e seletivos na reforma a vapor do etanol para produzir hidrogênio. Todos os catalisadores conduziram a conversões próximas a 100 %, não se observando influência da natureza do promotor. Por outro lado, o magnésio e cálcio conduziram a conversões mais altas de água, devido à maior redutibilidade do suporte, que aumentou a sua capacidade de ativar a molécula de água; este efeito aumentou com o teor de cálcio nos sólidos.

5.6. Adicionando-se magnésio e cálcio ($Ni/M = 10$; $M =$ magnésio, cálcio), a catalisadores de níquel suportado em óxido de cério, obtém-se sólidos mais seletivos a hidrogênio e a monóxido de carbono, devido à predominância das reações de oxidação do coque pelo vapor d'água e pelo dióxido de carbono. A basicidade causada pela introdução dos dopantes inibiu a reação de desidratação do etanol, diminuindo a produção de eteno. Variando-se o teor de cálcio nos sólidos, verifica-se quando a razão Ni/Ca é de 5 ou 20, a seletividade a hidrogênio e a monóxido de carbono é diminuída.

5.7. A quantidade de coque depositado sobre catalisadores de níquel (15 %) suportado em óxido de cério, durante a reforma a vapor do etanol, é influenciada pelo efeito dos promotores, na razão molar $Ni/M = 10$ ($M =$ magnésio, cálcio, bário e estrôncio). A presença do magnésio e do cálcio conduziu a uma diminuição significativa da quantidade de carbono

depositado, em relação ao sólido não promovido, enquanto o estrôncio e o bário conduziram a um aumento. O melhor desempenho dos sólidos contendo magnésio e cálcio foi relacionado (i) à forte interação metal-suporte, gerando partículas metálicas mais resistentes à deposição do coque; (ii) à maior redutibilidade do suporte promovido, promovendo a ativação da molécula de água, que oxida os depósitos carbonáceos e (iii) à maior força dos sítios básicos moderados e fortes, que ativam a molécula de dióxido de carbono, promovendo a oxidação do coque. Variando-se o teor de cálcio nos sólidos (Ni/Ca= 5, 10 e 20), observou-se que a relação de 10 é a única que conduziu à obtenção de catalisadores mais resistente à deposição de carbono, em relação ao sólido sem dopantes. Isto pode se atribuído à obtenção de partículas de níquel com maior interação com o suporte e, conseqüentemente, mais resistentes ao coque.

5.8. Catalisadores de níquel (15 %) suportado em óxido de cério promovidos, ou não, com magnésio, cálcio, estrôncio ou bário, na razão níquel/metal dopante de 10, são ativos na decomposição do etanol. A seletividade a hidrogênio e o teor de coque depositado no catalisador é influenciada pela natureza do promotor; o estrôncio e bário conduzem a um aumento, o que foi relacionado a partículas de níquel metálico ricas em elétrons e em fraca interação com o suporte, que são mais suscetíveis à decomposição do metano. Os sólidos promovidos com cálcio e magnésio são mais estáveis à deposição do carbono, devido à interação metal-suporte mais forte, o que os torna mais resistentes à formação de carbono.

5.9. O cálcio é o promotor mais adequado para obter catalisadores de níquel (15 %) suportado em óxido de cério contendo promotores, na razão molar Ni/M= 10 (M= magnésio, bário, cálcio e estrôncio), ativos na reforma a vapor do etanol e seletivos a hidrogênio, pois esse promotor leva à formação de espécies de níquel com menores dimensões e maior interação com o suporte, o que leva a materiais mais resistentes a deposição de carbono.

6.0 PERSPECTIVAS

Visando a dar continuidade ao desenvolvimento de materiais alternativos, que possam ser empregados na produção de hidrogênio pela reforma a vapor do etanol, sugerem-se os seguintes estudos:

6.1 Realizar experimentos de estabilidade do catalisador mais promissor, quanto à atividade e seletividade a hidrogênio e quanto à sua resistência à deposição de coque, visando a avaliar a possibilidade de uma aplicação comercial.

6.2 Avaliar a atividade, seletividade e resistência a deposição de carbono dos catalisadores em condições da reforma oxidativa do etanol.

6.3 Avaliar a atividade, seletividade e resistência a deposição de carbono de catalisadores baseados em níquel, promovidos com magnésio e cálcio, obtidos por técnicas de co-precipitação.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A.J. **Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado às reações de reforma a vapor e com CO₂ do metano.** 2007, 106p. Dissertação de mestrado (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, **2007**.

ACRES, G.J.K. *Application of Catalysis Thecnology to Poluttion Control.*, **Perspectives in Catalysis**, 1994.

ALBERTON, A.L., **Reforma a Vapor do Etanol sobre Catalisadores Ni/Al₂O₃.** 2006. 221p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2006**.

ALBERTON, A. L.; SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M. *Carbon Formation and its Influence on Ethanol Steam Reforming over Ni/Al₂O₃ Catalysts.* **Catalysis Today**, v. 123, p. 1-4, **2007**.

ALDABÓ, R. *Célula Combustível a Hidrogênio: fonte de energia da nova era.* Ed. Artliber, São Paulo, **2004**.

ALEXEEV, O.S.; CHIN, S.Y., *Preferential oxidation of CO under excess H₂ conditions over Ru catalysts,* **Applied Catalysis A: General**, v. 286, p. 157-166, **2005**.

AMADEO,N.; LABORDE, M.; MARIÑO, F.; COMAS, J., *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts,* **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 61-68, **2004**.

ANDERSON, J.A.; PATERSON, A.J.; ROSENBERG, D.J., *Possible role spillover prcess in the operation of NO_x storage and reduction catalysts.* **Studies and Surface Science and Catalysis**, v. 138, p. 429-436, **2001**.

ARMOR, J.N. *The Multiples Roles for Catalysis in the Production of H₂*, **Applied Catalysis A: General**, v. 176, p. 159-176, **1999**.

AUPETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*. **Catalysis Communications**, v. 3, p. 263-267, **2002**.

AUPETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D.; CASANAVE, D. UZIO, D. *Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 233, p. 464-477, **2005**.

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; EGUCHI, K. *Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 161-169, **2002**.

BAIRD, C. *Environmental Chemistry*, 2nd edition. New York: W.H. Freeman Company, **1999**.

BALDUCCI, G.; ISLAM, M.S.; KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANNI, M., *Bulk Reduction and Oxygen Migration in the Ceria-Based Oxides*, **Chemical Materials**, v. 12, p. 677-681, **2000**.

BALDUCCI, G.; ISLAM, M.S.; KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANNI, M., *Reduction Process in CeO₂-MO and CeO₂-M₂O₃ Mixed Oxides: A Computer Simulation Study*, **Chemical Materials**, v. 15, p. 3781-3785, **2003**.

BALTHASAR, W. *Hydrogen Production and Technology: Today, Tomorrow and Beyond*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, p. 649-668, **1984**.

BARTHOS, R.; SOLYMOSI, F., *Hydrogen production in the decomposition and steam reforming of methanol on Mo₂C/carbon catalysts*, **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 289-299, **2007**.

BENGAARD, H.S.; NORSKOV, J.K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B.S.; NIELSEN, L.P.; MOLENBROEK, A.M.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R., *Steam Reforming and Grafite Formation on Ni Catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 365-384, **2002**.

BELLIDO, J.D.A. **Estudo de catalisadores de Níquel suportados em ZrO₂ modificados aplicados em reações de reforma**. 2008, 203p. Tese (Doutorado em Físico-Química)-Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, **2008**.

BELLIDO, J.D.A.; SOUZA, J.E.; ASSAF, E.M. *Effect of Adding CaO to ZrO₂ Support on Nickel Catalyst Activity in Dry Reforming of Methane*, **Applied Catalysis A: General**, v. 358, p. 215-223, **2009a**.

BELLIDO, J.D.A.; TANABE, E.Y.; ASSAF, E.M. *Carbon Dioxide Reforming of Ethanol over Ni/Y₂O₃-ZrO₂ Catalysts*, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 485-488, **2009b**.

BENITO, M.; SANZ, J.L.; ISABEL, R.; PADILLA, R.; ARJONA, R.; DAZA, L. *Bio-ethanol steam reforming: insights on the mechanism for hydrogen production*. **Journal of the Power Sources**, v. 151, p. 11-17, **2005**.

BERROCAL, G.P., **Desenvolvimento de catalisadores baseados em Ni e Ru para a reforma do metano**. 2009, Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, **2009**.

BREEN, J.P.; BURCH, R.; COLEMAN, H.M. *Metal-catalysed steam reforming of ethanol in*

the production of hydrogen for fuel cell applications. Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, p. 65-74, **2002**.

BINET, C.; BADRI, A.; LAVALLEY, J.C., *A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects*, **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 6392-6398, **1994**.

BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J-C. *IR Study of Polycrystalline Ceria Properties in Oxidised and Reduced States*. **Catalysis Today**, v. 50, p. 207-225, **1999**.

BISHAS, P.; KUNZRU, B. *Steam Reforming of Ethanol for Production of Hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalyst: Effect of Support and Metal Loading*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 969-980, **2007**.

BOUARAB, R.; AKDIM, O.; AUROUX, A.; CHERIFI, O.; MIRODATOS, C. *Effect of MgO additive on catalytic properties of Co/SiO₂ in the reforming of methane*, **Applied Catalysis A: General**, v. 264, p. 161-168, **2004**.

BOUKHA, Z.; KACINI, M.; PEREIRA, M.F.R.; FARIA, J.L. *Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluorapatite*, **Applied Catalysis A: General**, v. 317, p. 299-309, **2007**.

BURCHARDT, T.; GOUEREC, P.; KARICHEV, Z.; MINERS, J.H. *Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitations*, **Fuel**, v. 81, p. 2151, **2001**.

CHAMBERS, A., *Distributed Generation: a Nontechnical Guide*, PENWELL, **2001**.

CAVALLARO, S.; FRENI, S., *Ethanol Steam Reforming in a Molten Carbonate Fuel Cell*. A

Preliminary Kinetic Investigation, **International Journal of Hydrogen Energy**, v, 21, p. 465-469, **1996**.

CAVALLARO, S.; Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts. **Energy and Fuels**, v. 14, p. 1195-1199, **2000**.

CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 198-204, **2001**.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; FRENI, S.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, F. *Performance of Rh/Al₂O₃ Catalyst in the Steam Reforming of Ethanol: H₂ Production for MCFC*, **Applied Catalysis A: General**, v. 249, p. 119-128, **2003**.

CRAWLEY, G. Fuel Cell Today, p. 1, March, **2006**.

COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N., *Bio-ethanol Steam Reforming on Ni/Al₂O₃ Catalysts*, **Chemical Engineering Journal**, v.98, p. 61-68, **2004**.

COOK, B. *Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology*. **Eng. Sci. and Education Journal**, p. 205, **2002**.

CHEN, P.; HOU, Z.Y.; ZHENG, X.M., *Production of Synthesis Gas via Methane Reforming with CO₂ on Ni/SiO₂ Catalysts Promoted by Alkali and Alkaline Earth Metals*. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 23, p. 847-851, **2005**.

CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J.; ZHU, Q., *Effects of Promoters and Preparation Procedures on Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Ni/Al₂O₃ Catalyst*, **Catalysis Today**, v. 30,

p. 147-155, **1996**.

FINNERT, C.M.; CHEEKATAMARLA, P.K., *Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cells applications*. **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 490-499, **2006**.

CHOI, J.S.; MOON, K.; KIM, Y.G.; LEE, J.S.; TRIMM, D.L., *Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane over Modified Ni/Al₂O₃ Catalysts*, **Catalysis Letters**, v. 52, p. 43-47, **1998**.

CHOUDHARY, V.R.; UPHADE, B.S.; MAMMAN, A.S., *Oxidative Conversion of Methane to Syngas over Nickel Supported on Commercial Low Surface Area Porous Catalysts Carriers Precoated with Alkaline and Rare Earth Oxides*, **Journal of Catalysis**, v. 172, p. 281-193, **2006**.

CHRISTENSEN, K.O.; CHEN, D.; LODENG, R.; HOLMEN, A. *Effect of Supports and Ni Crystal Size on Carbon Formation and Sintering During Steam Methane Reforming*. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, p. 9-22, **2006**.

DAMYANOVA, S.; PEREZ, C.A.; SCHMAL, M.; BUENO, J.M.C., *Characterization of ceria-coated alumina Carrier*. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p.271-282, **2002**.

DANTAS, S.C.; ESCRITORI, J.C.; SOARES, R.R.; HORI, C.E., *Ni/CeZrO₂-based catalysts for H₂ production*, **Studies in Surface Science and catalysis**, v. 167, p. 487-492, **2007**.

DIAGNE, C.; IDRIS, J.; PEARSON, K.; GOMES-GARCIA, M.A., *Efficient Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming over Rh Catalysts: Effect of Addition of Zr to CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂*. **C. R. Chimie**, v. 7, p. 617-622, **2004**.

DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M., *Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals*. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 106-110, **2004**.

DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M., *Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ promoted with Pd: The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition*, **Applied Catalysis A: General**, v. 334, p.243-250, **2008**.

DIEZ, V.K.; APESTEGUIA, C.R.; COSIMO, J.I.; *Effect of the Chemical Composition on the Catalytic Performance of Mg_yAlO_x Catalysts for Alcohol Elimination Reactions*. **Journal of Catalysis**, v. 215, p. 220-233, **2003**.

DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M., *The utilization of ceria in industrial catalysis*, **Catalysis Today**, v. 50, p. 353-367, **1999**.

DUFFY, J.A., *Bonding, energy levels and bands in inorganic solids*, Hong Kong:Longman Group, **1990**.

DUHAMEL-JALOWIECKI, L.; PIREZ, C.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F.; PAYEN, E., *Hydrogen production from ethanol steam reforming over cerium and nickel based oxyhydrides*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12741-12750, **2010**.

EDWARDS, J.H.; MAITRA, A.M., *The Chemistry of Methane Reforming with Carbon Dioxide and its Current and Potencial Applications*, **Fuel Processing Technology**, v. 42, p. 269-289, **1995**.

ERDOHELYI, A.; RASKO, J.; KECSKÉS, T.; TÓTH, M.; DÖMOK, M.; BÁAN, K. *Hydrogen*

Formation in Ethanol Reforming on Supported Noble Metal Catalysts. Catalysis Today, v. 116, p. 367-376, **2006**.

ERIKSSON, S.; BOUTONNET, M.; ROJAS, S.; FIERRO, J.L.G., *Effect of Ce-doping on Rh/ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane*, **Applied Catalysis A: General**, v. 326, p. 8-16, **2007**.

FAPESP, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, Relatório Técnico 75/2007, **2007**.

FARIAS, A.D.; BARANDAS, A.P.M.G.; PEREZ, R.F.; FRAGA, M.A., *Water-gas Shift Reaction Over Magnesia-modified Pt/CeO₂ Catalysts*, **Journal of Power Sources**, v. 165, p. 854-860, **2007**.

FATSIKOSTAS, A.N.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 75, p. 145-155, **2002**.

FATSIKOSTAS, A.N.; VERIKIOS, X., *Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-based Catalysts*, **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 439-453, **2004**.

FEIO, L.S.F.; HORI, C.E.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C., *The Effect of Ceria Content on the Properties of Pd/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts for Steam Reforming of Methane*. **Applied Catalysis. A: General**, v. 316, p. 107-116, **2007**.

FRENI, S.; MONDELLO, N.; CAVALLARO, S.; CACCIOLA, G.; PARMON, V.N.; SOBYANIN, V.A., *Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol: a two step process*, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 71, p. 143-152, **2000**.

FRENI, S. Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 94, p. 14-19, **2001**.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. *Production of Hydrogen for MC Fuel Cell by Steam Reforming of Ethanol over MgO Supported Ni and Co Catalysts*, v. 4. p. 253-268, **2002**.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L., FRUSTERI, F., *Steam Reforming of Ethanol on Ni/MgO Catalysts: H₂ production for MCFC*. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 53-57, **2002b**.

FIERRO, V.; AKDIM, O; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. *Ethanol Oxidative Steam Reforming over Ni-based Catalysts*. **Journal of Power Sources**, **2005**.

FORNASIERO, P.; KASPAR, J.; GRAZIANI, M., *On the rate determining step in the reduction of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides*, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. 11-14, **1999**.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. *Catalyst Deactivation*. **Catalysis Today**, v. 52, p. 165-181, **1999**.

FOGLER, H.S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 3^a ed., Nova York, Prentice Hall, **1999**.

FURTADO, A.C.; ALONSO, C.G.; CANTÃO, M.P.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. *Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: influence of support materials*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7189-27186, **2009**.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; DONATO, S.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. *Steam and Auto-thermal Reforming of Bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni Supported Catalysts*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 2193-2199, **2006**.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L. *Steam Reforming of bio-Ethanol on Alkali-Doped Ni/MgO Catalysts: Hydrogen Production for MC Fuel Cells*. **Applied Catalysis A: General**, v. 270, p. 1-9, **2004**.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. *Potassium Improved Stability of Ni/MgO in the Steam Reforming of Ethanol for the Production of Hydrogen for MCFC*. **Journal of Power Sources**, v. 132, p. 139-144, **2004b**.

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANA, D., *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions* **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 31, **2000**.

FURTADO, A.C.; ALONSO, C.G.; CANTÃO, M.P.; CAMARGO, N.R. *Bimetallic Catalysts Performance During Ethanol Steam Reforming: Influence of Support Materials*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7189-7186. **2009**.

GAC, W.; DENIS, A.; BOROWIECKI, T.; KEPINSKI, L., *Methane Decomposition over Ni-MgO/Al₂O₃ Catalysts*, **Applied Catalysis A: General**, v. 357, p. 236-243, **2009**.

GARCIA, E.Y.; LABORDE, M.A., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, p. 307-312, **1991**.

GERVASINI, A; FENYVESI, J.; AUROUX, A., *Study of the Character of Modified Metal*

Oxide Surfaces using the Test of Isopropanol Decomposition. Catalysis Letters, v. 43, p. 219-228, **1997**.

GUARRIDO, C.E.M.; CESAR, D.V.; SOUZA, M.V.M.; SCHMAL, M. *Ethanol Reforming and Partial Oxidation with Cu/Nb₂O₅ Catalyst. Catalysis Today*, v. 142, p. 252-257, **2008**.

GUERRERO-RUIZ, A.; ESCRIBANO, A.S.; RAMOS, I.R. *Cooperative Action of Cobalt and MgO for the Catalysed Reforming of CH₄ with CO₂. Catalysis Today*, v. 21, p. 545-550, **1994**.

GRAU, J.M.; SOUZA, M.O.; MARCHETTI, G.; FARO, A.; RANGEL, M.C.; ALVAREZ, M.; ALBUQUERQUE, R.V.T., *Obtención de Etilbenceno a partir de N-octano com Catalizadores de Pt/Zeolita Modificados com Bario, Magnésio e Cesio, In: Anais do XIV Congresso Argentino de Catálise*, Santa Fé, Argentina, p. 167, **2005**.

GOMES, L.B. **Desenvolvimento de Catalisadores de Rutênio suportado em CeO₂/Al₂O₃ para a Reação de Reforma a Vapor e Oxidativa do etanol**. 2006, 116 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, **2006**.

GOU, X.; YUAN, R.Z. *CO₂-CH₄ reforming over Ni/La₂O₃: na Investigation on carbon deposition and reaction steps. Journal of Catalysis*, v. 194, p. 198-210, **2006**.

GOULA, M.A.; KONTOU, S.K.; TSIKARAS, P.E.; FIGUEIREDO, J.L.; ZIYAD, M. *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 135-144, **2004**.

GOODARZANIA, S.; SMITH, K.J. *Properties of Alkali-promoted Cu-MgO Catalysts and Their*

Activity for Methanol Decomposition and C2-oxygenate Formation, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 320, p. 1-13, **2010**.

GULIA, V.; VEDESHWAR, A.G.; MEHRA, N.C., *Quantum dot-like behavior of ultrathin PbI₂ films*, **Acta Materialia**, v. 54, p. 3899-3905, **2006**.

GUNN, D.J.; BOUSIFFI, M.A. *A Dynamic Study of Steam Metane Reforming*. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v. 50, p. 723-733, **2007**.

HADJIIVANOV, K.; IVANOVA, E.; KLISSURSKI, D., *Site-specified and complex-specified formation of germinal species during adsorption of small molecules on cationic sites*, **Catalysis Today**, v. 70, p. 73-82, **2001**.

HARYANTO, A.; SANDUN, D.F.; ADHIKARI, S. *Hydrogen Production from Glycerol: an update*. **Energy Conversion and Management**. v. 50, p. 2600-2607, **2009**.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol*. **Energy and Fuels**, v. 19, p. 2098-2106, **2005**.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; YAMASHITA, K.; MISHIMA, S. *Effect of Particle on Steam Reforming of Ethanol over Alumina-Supported Catalysts*. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 63, p. 253-260, **1998**.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; YAMASHITA, K.; MISHIMA, S. *Effect of Particle on Steam Reforming of Ethanol over Alumina-Supported Catalysts*. **Journal of Chemical Society of Japan**, v. 11, p. 758-762, **1997**.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; K.; MISHIMA, S. *Catalytic Properties of Supported Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Ethanol*. **Catalysis Letters**, v. 48, p. 223-227, **1997b**.

HOFFMANN, P.; *Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells and the prospects for a cleaner planet*. CAMBRIDGE: the MIT PRESS, **2001**.

HOLLADAY, J.D.; HU, J.; WANG, K.Y. *An Overview of Hydrogen Technologies*, **Catalysis Today**, v. 139, p. 244-260, **2009**.

HOLLAND, B.J.; ZHU, J.G.; JAMET, L., *Fuel Cell Technology and Application*, MIT PRESS, **2007**.

HONS, N.; LLORCA, J.; DE LA PISCINA, P. *Low-Temperature Steam Reforming of Ethanol over ZnO-Supported Ni and Cu Catalysts*. **Catalysis Today**, v. 116, p. 361-366, **2006**.

ISTADI, N.A.S.A., *Synergistic Effect of Catalyst Basicity and Reducibility on Performance of Ternary CeO₂-based Catalyst for CO₂ OCM to C₂ Hydrocarbons*, **Journal of Molecular Catalysis A: General**, v. 259, p. 61-66, **2006**.

JACOBS, G.; WILLIAMS, L.; GRAHAM, U.; SPARKS, D.; DAVIS, B.H. *Low Temperature Water-Gas Shift: In situ Drifts-Reaction Study of a Pt/CeO₂ Catalysts for Fuel Cell Reformer Applications*, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 10398-10404, **2003**.

JEN, Y.T.; CHEN, Y.W. *Effects of Alkaline-Earth Oxide Additives on Silica-Supported Copper Catalysts in Ethanol Dehydrogenation*, **Industry Engineering Chemical Research**, v. 37, p. 2618-2622, **1998**.

JEONG, H.; KIM, K.; KIM, D.; SONG, I.K. *Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 43-48, **2006**.

JONES, A.; McNICOL, B. *Temperature-Programed Reduction for Solid Materials Characterization*, New York, Marcel Dekker, **1986**.

JOON, K. *Fuel cells – a 21st century power system*, **Journal of Power Sources**, v. 71, p. 12-18, **1998**.

JUNICHIRO, K.; VELU, S.; CHUNSHANG, S. *Effect of Nanocrystalline CeO₂ Supports on the Properties and Performance of Ni-Rh Bimetallic Catalysts for Oxidative Steam Reforming of Ethanol*. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 430, **2003**.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, International Center of Diffraction Data (JCPDS). 1994.

KRAEMER, J.T.; BAGLEY, D.M. *Improving the Yield from Fermentative Hydrogen Production*. **Biotechnology Letters** . v. 29, p. 685-695, **2007**.

KROLL, V.C.H.; SWANN, H.M.; LACOMBE, S.; MIRODATOS, C., *Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalysts II: a mechanistic study*, **Journal of Catalysis**, v. 164, p. 387-398, **1996**.

LARMINIE, J.; DICKS, A. *Fuel Cells Systems Explained*, John Wiley & Sons, **2000**.

LAOSIRIPOJA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. *Catalytic Steam Reforming of Ethanol over High Surface Area CeO₂ as an Internal Pre-reforming Catalyst*. **Applied Catalysis B:**

Environmental, v. 66, p. 29-39, **2006**.

LAOSIRIPOJANA, N.; CHADWICK, D.; ASSABUMRUNGRAT, S., *Effect of High Surface Area CeO₂ and Ce-ZrO₂ Supports over Ni Catalysts on CH₄ reforming with H₂O in the Presence of O₂, H₂ and CO₂*. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, p. 264-273, **2008**.

LAVALLEY, J-C.; DATURI, M.; BINET, C., *IR study of polycrystalline ceria properties in the oxidized and reduced states*, **Catalysis Today**, v. 50, p. 207-225, **1999**.

LEE, J.D. *Química Inorgânica não-tão concisa*, São Paulo, Ed. Edgard Blucher , **1999**.

LI, Y.; ZHANG, B.; TANG, X.; XU, Y.; SHEN, W. *Hydrogen Production from Methane Decomposition over Ni/CeO₂ Catalysts*. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 380-386, **2006**.

LIBERATORI, J.W.C. **Reforma a vapor do Etanol sobre Catalisadores de Ni e Co Suportados**. 2004, 109 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Químicos)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, **2004**.

LIBERATORI, J.W.C.; RIBEIRO, R.U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C. *Steam Reforming of Ethanol on Supported Nickel Catalysis*, v. 327, p. 197-204, **2007**.

LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., *Low-temperature water-gas shift over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts*, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, p. 179-191, **2000**.

LI, Y.; ZHANG, B.; TANG, X.; XU, Y., SHEN, W., *Hydrogen production from methane*

decomposition over Ni/CeO₂ catalysts. Catalysis Communications, v. 7, p. 380-386, **2006**.

LI, C.L.; FANG, H.H.P., *Fermentative Hydrogen Production from Wastewater and Solid Wastes by Mixed Cultures, Critical Reviews Environmental Science Technology*, v. 37, p. 1-39, **2007**.

LISBOA, J.S.; SANTOS, D.C.R.; PASSOS, F.B.; NORONHA, F.B. *Influence of the Addition of Promoters to Steam Reforming Catalysts. Catalysis Today*, v. 101, p. 15-21, **2005**.

LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D.I.; VERIKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, p. 345-354, **2003**.

LIMA, S.M.; SILVA, A.M.; GRAHAM, U.M.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B., *Ethanol Decomposition and Steam Reforming of Ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ Catalysts: Reaction Mechanism and Deactivation. Applied Catalysis A: General*, v. 352, p. 95-113, **2009**.

LOGLI, M.A. **Desenvolvimento de Metodologia da Avaliação da Resistência ao Coqueamento em Catalisadores de Reforma a Vapor por Análise Térmica**. 2008. 190 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2008**.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; DE LA PISCINA, P.R., *Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. Journal of Catalysis*, v. 209, p. 306-317, **2002**.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; DE LA PISCINA, P.R., *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**.

LUCREDIO, A.F., **Aplicação de Catalisadores de Ni e Co Preparados via Precursores do Tipo Hidrotalcita nas Reações de Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e Reforma Oxidativa do Metano**. 2007. 130 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, **2007**.

MAGGIO, G.; FRENI, S.; CAVALLARO, S., *Light alcohols/methane fuelled molten carbonate fuel cells: a comparative study*, **Journal of Power Sources**, v. 74, p. 17-23, **1998**.

MAIA, T.A. **Desenvolvimento de Catalisadores de Cobalto Suportados em Matrizes de Al_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 para a Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor e Oxidativa do Etanol**. 2007, 175p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidades de São Paulo, São Carlos, **2007**.

MALUF, S.S.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M., *Catalisadores promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano*. **Química Nova**, v. 26 (2), p. 181-187, **2003**.

MARIÑO, F.; CERRELLA, E.G.; DUHALDE, S.; JOBBAGY, M.; LABORDE. Hydrogen from steam reforming of ethanol: characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. **Internation Journal of Hydrogen Energy**, v. 23 (12), p. 1095-1101, **1998**.

MARIÑO, F.; BARONETTI, G.; JOBBAGY, M.; LABORDE, M. *Cu-Ni-K/Al₂O₃ Supported Catalysts for Ethanol Steam Reforming: formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal support interaction*. **Applied Catalysis A: General**, v. 238, p. 41-54, **2003**.

MAS, V.; KIPREOS, R.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, p. 21-28, **2006**.

MAIA, T.A.; BELLIDO, J.D.A; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. *Produção de Hidrogênio a Partir da Reforma a Vapor do Etanol Utilizando Catalisadores Cu-Ni/Al₂O₃*. **Química Nova**, v. 30(2), p. 339-345, **2007**.

MIHAYLOV, M.; HADJIVANOV, K.; KNÖZINGER, H., *Formation of Ni(CO)₄ during the interaction between CO and Silica -supported Nickel Catalysts: and FTIR Spectroscopy Study*. **Catalysis Letters**, v. 76, p. 59-63, **2001**.

MISHRA, B.G.; RAO, G.R. *Promotion effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 243, p. 204-213, **2006**.

MILLER, G.Q.; PENNER, D.W. *Possibilities and Challenges for a Transition to a Hydrogen Economy*. Technical Program, PISA-ITALY, **2004**.

MORMILAN, M.; VERIZOGLU, T.N. *The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.30, p. 795-802, **2005**.

MOURA, J.S. **Desenvolvimento de Catalisadores de Ródio e Cobalto para a Reforma a Vapor do Etanol**. 2007. 98 p. Dissertação (Mestrado em Físico-química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Bahia, **2007**.

MOURA, J.; SOUZA, M.O.G.; BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M.; RANGEL, M.C. *Efeito do suporte sobre a atividade e seletividade de catalisadores de ródio na reforma a vapor do etanol*. In: **Anais do 14^o Congresso Brasileiro de Catálise**, Porto de Galinhas, p. 408, 2007b.

MOURA, J.S.; SOUZA, M.O.G.; RANGEL, M.C. *Effect of Magnesium on the Properties of Nickel and Lanthanum-based Catalysts in Steam Reforming*, **Fuel**, v. 87, p. 3627-3630, **2008**.

NANDINI, A.; PANT, K.K.; DHINGA, S.C. *K-, CeO₂-, and Mn-promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for Stable CO₂ reforming of Methane*, **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p. 166-174, **2005**.

NAVARRO, R.M.; ALVAREZ-GALVAN, M.C.; ROSA, F.; FIERRO, J.L.G. *Hydrogen Production by Oxidative Reforming of Hexadecane over Ni and Pt Catalysis Supported on Ce-La-doped Al₂O₃*. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, p. 60-72, **2006**.

NEBOJSA, N., *Freeing Energy from Carbon*, **DAEDALUS**, v. 125(3), **1996**.

NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H., *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3238-3247, **2009**.

NISHIGUSHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; SHEN, W.; IMAMURA, S. *Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone*. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p. 273-277, **2005**.

NISHIJIMA, A.; MORRIS, D.E., *Zeolite-supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments: I. Catalytic activity and Spectroscopy*, **Journal of Catalysts**, v. 182, p. 339-348, **1999**.

OMER, A.M., *Energy, environment and sustainable development. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 2265-2300, **2008**.

PARIZOTTO, N.V.; ROCHA, K.O.; MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C. *Catalisadores de Ni/Al₂O₃ Promovidos com Ag para Reforma a Vapor do CH₄: o efeito da compensação*. In: **Anais do 13^o Congresso Brasileiro de Catálise**, v. 1, p. 82-87, **2005**.

PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D., *Effects of alkali additives on the physicochemical characteristics and chemisorptive properties of Pt/TiO₂ catalysts*, **Journal of Catalysis**, v. 260, p. 141-149, **2008**.

PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21(6), p. 744-754, **1998**.

PIGOS, J.M.; BROOKS, C.J.; JACOBS, G.; DAVIS, B., *Low temperature water-gas shift: the effect of alkali doping on the C-H bond of formate over Pt/ZrO₂ catalysts*, **Applied Catalysis A: General**, v. 328, p. 14-26, **2007**.

PING, C.; ZHAO-YIN, H.; XIAO-MING, Z. *Production of Synthesis Gas via Methane Reforming with CO₂ on Ni/SiO₂ Catalysts Promoted by Alkali and Alkaline Earth Metals*. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 23, p. 847-851, **2006**.

PINILLA, J.L.; SUELVE, I.; LÁZARO, M.J.; MOLINER, R.; PALACIOS, J.M., *Influence of nickel crystal domain size on the behavior on Ni and NiCu catalysts for the methane decomposition reaction*, **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 199-207, **2009**.

POMPEO, F.; NICHIO, N.N.; SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M., *Study of Ni and Pt catalysts*

supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming of CO₂, **Applied Catalysis A: General**, v. 316, p. 175-183, **2007**.

PONCELET, G.; CENTENO, M.A.; MOLINA, R., *Characterization of Reduced α -Al₂O₃ Supported Catalysts by Spectroscopic and Chemisorption Measurements*, **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 199-207, **2009**.

POUR, A.N.; SHARI, S.M.K.; ZAMANI, Y.; TAVASOLI, A.; MARVAST, M.A. *Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis*. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 201-208, **2008**.

QUERINO, P.S.; BISPO, J.R.C.; RANGEL, M.C. *The Effect of Cerium on the Properties of Pt/ZrO₂ Catalysts in the WGS*. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 920-927, **2005**.

QIUJIE, S.; CHENGWEI, C.; WEIGING, C. *Hydrogen Production from Steam Reforming of Ethanol over Ni/MgO-CeO₂ Catalysts at Low Temperature*. **Journal of Rare Earths**, v. 27, p. 948, **2009**.

RAYMENT, C.; SHERWIN, S. *Introduction to Fuel Cell Technology*, INDIANA, **2003**.

RAO, G.R.; MISHRA, B. G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 2, p. 122-134, **2003**.

RECHE, T.V. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Cu-Co/Al₂O₃ e Co-Ni/Al₂O₃ para a geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. 2004. 106 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, **2004**.

RESINI, C.; VENKOV, T.; PRESTO, S.; RIANI, P.; MARAZZA, R.; RAMIS, G.; BUSCA, G. *Na FTIR study of the dispersed Ni species on Ni-YSZ catalysts*, **Applied Catalysis A: General**, v. 353, p. 137-143, **2009**.

RIFKIN, J.; *A Economia do Hidrogênio*. São Paulo, M. Books do Brasil, **2003**.

RYCZKOWSKI, J. *IR spectroscopy in catalysis*, **Catalysis Today**, v. 68, p.263-381, **2001**.

ROSEN, M. A., *Advances in Hydrogen Production by Thermochemical Water Decomposition: a review*, **Energy**, v. 35, p. 1068-1076, **2010**.

SANTOS, D.C.R.M.; LISBOA, J.S.; PASSOS, F.B.; NORONHA, F.B. *Characterization of Steam-Reforming Catalysts*, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 203-209, **2004**.

SANTOS, A.C.S.F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G.N.R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B.; BUENO, J.M.C. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, p. 123-132, **2005**.

SANTOS, R.; BATISTA, M.S.; ASSAF, E.M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reforma a vapor do etanol. **Química Nova**, v. 28, p. 587-590, **2005**.

SAMPAIO, M.R.; ROSA, L.P.; D'AGOSTO, M.A. *Ethanol-electric Propulsion as a Sustainable Technological Alternative for Urban Buses in Brazil*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1514-1529, **2007**.

SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R.M.; FIERRO, J.L.G. *Ethanol Steam Reforming*

over Ni-La/Al₂O₃ Catalysts: Influence of Lanthanum Loading, **CatalysisToday**, v. 129, p. 336-345, **2007**.

SEHESTED, J.; GELTEN, J.A.P.; HELVEG, S., *Sintering of nickel catalysts: effects of atmosphere, temperature, nickel Carrier interactions and dopants*. **Applied Catalysis A: General**, v. 309, p. 237-246, **2006**.

SILVA, A.V.; SARTORATTO, P.P.C.; RANGEL, M.C. *Preparation of Ni/SiO₂, Ni/SiO₂-CaO and Ni/SiO₂-MgO catalysts for methane steam reforming* **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, 2007, p. 475-480, **2007**.

SHAOBIN, W.; LU, G.Q. *Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane*. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 19, p. 267-277, **1998**.

SHACKELFORD, J.F. *Ciência dos Materiais*, Pearson, São Paulo, **2008**.

SATERFIELD, C.N., ***Heterogenous Catalysis in Industrial Practice***. McGraw-Hill, New York, **1991**.

SILVEIRA, J.L.; BRAGA, L.B.; SOUZA, A.C.C.; ANTUNES, J.S.; ZANZI, R. *The Benefits use for Hydrogen Production in Urban Transportation*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2525-2534, **2009**.

SORDI, A.; SILVA, E.P.; LOPES, D.G.; SOUZA, S.M., *Análise Termodinâmica de um Ciclo de Potência com Célula Combustível SOFC e Turbina a Vapor*. **Acta Science Technology**, v. 28 (1), p. 65-71, **2006**.

SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; RATNASAMY, P. *Structural Studies on Ni-CeO₂-*

ZrO₂ Catalysts for Steam Reforming of Ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 323-334, **2003**.

SIRISIWAT, N.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A., *Oxidative Steam Reforming of Ethanol over Ni/Al₂O₃ Catalysts Promoted by CeO₂, ZrO₂, and CeO₂-ZrO₂*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 2224-2234, **2009**.

SILVA, A.L.; MALFATI, C.F.; MÜLLER, I.L. *Thermodynamics Analysis of Ethanol Steam Reforming Using Energy minimization Method*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p. 4321-4330, **2009**.

SOUZA, M.V.M.; CLAVE, L.; DUBOIS, V.; PEREZ, C.A.C.; SCHMAL, M. *Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, p. 133-139, **2004**.

SOUZA, M.V.M.; SCHMAL, M., *Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts*, **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 19-24, **2005**.

SOUZA, M.V.M.; RIBEIRO, N.F.P.; MACEDO, O.R.; CRUZ, I.O.; SCHMAL, M. *Autothermal reforming of methane over nickel catalysts from hydrotalcite-like compounds*, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, p. 451-456, **2007**.

SPECCHIA, V.; HERNÁNDEZ, S.; SOLARINO, L.; ORSELLO, G.; RUSSO, N.; FINO, D.; SARACCO, G. *Desulfurization Process for Fuel Cells Systems*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3209-3214, **2008**.

TABAKOVA, T.; BOCUZZI, F.; MANZOLI, M.; ANDREEVA, D., *FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold-ceria catalyst*, **Applied Catalysis A: General**,

v. 252, p. 385-397, **2003**.

TADOKORO, S.K.; MUCILLO, E.N.S., *Microestrutura e condutividade elétrica em $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-y}$ ($R=Pr, Tb$)*, **Cerâmica**, v. 53, p. 89-98, **2007**.

TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S.N.; INOUE, M. *Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions and Activity of the NiO/CeO₂-ZrO₂ Catalysts for Partial Oxidation of Methane*. **Journal of Catalysis**, v. 202, p. 14-24, **2001**.

TERRON, L.R., *Termodinâmica Química Aplicada*, Ed. Manole, São Paulo, **2009**.

TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C.; DOLCELI, G., *Some Recent Developments in the Characterization of Ceria-based Catalysts*, **Journal of Alloy and Compounds**, v. 323-324, p. 584-591, **2001**.

TIMPLE, R.C.; HAUSERMANN, W.B.; KULAS, R.W.; YOUNG, B.C. In: *Hydrogen Production from Fossil and Other Regionally Available Feedstocks, 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, June 23 – 28*, p. 489, **1996**.

TOMCZYK, P.; *MCFC versus other fuel cells: Characteristics, technologies and prospects*, **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 858, **2006**.

THOMSON, W.; CHEEKATAMARLA, P., *Poisoning effect of Thiophene on the Catalytic of Molybdenum Carbide during Tri-methyl Pentane Reforming for Hydrogen Generation*, **Applied Catalysis A: general**, v. 287, p. 176-182, **2005**.

TRIMM, D.L. *Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming*. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3-10, **1999**.

VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E. *Insight into Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells*. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, p. 39-49, **2006**.

VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S.C. *Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis*, **Internation Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, p. 13-18, **1996**.

VIZCAINO, A. J.; CARRERO, A.; CALLES, J.A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. **Internation Journal of Hydrogen Energy**, v. 32 (10-11), p. 1450-1461, **2007**.

VIZCAÍNO, A.J.; ARENA, P.; BARONETTI, G.; CARRERO, A; CALLES, J.A. *Ethanol Steam Reforming on Ni/Al₂O₃ Catalysts: effect of Mg Addition*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p. 3489-3492, **2008**.

VIZCAÍNO, A.J.; CARRERO, A.; CALLES, J.A. *Ethanol Steam Reforming on Mg and Ca-modified Cu-Ni/SBA-15 Catalysts*, **2009**.

VEZIROGLU, T.N., *Advances in Biological Hydrogen Production Process*, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p. 6046-6057, **2008**.

VOGEL. A., *Química Analítica Qualitativa*, São Paulo, Ed. Mestre Jou, **1981**.

WANG, S.; LU, G.Q. *Role of CeO₂ in Ni/Ce-Al₂O₃ Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane*, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 267-277, **1998**.

WANG, J.; DONG, L.; HU, Y.; ZHENG, G.; CHEN, Y. *Dispersion of NiO Supported on γ -*

Al₂O₃ and TiO-Al₂O₃ Supports. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 157, p. 274-282, **2001**.

WANG, X.; RODRIGUES, J.A.; HANSON, J.C.; GAMARRA, D.; FERNANDEZ-GARCIA, M., *In Situ Studies of the Active Sites for the Water Gas Shift Reaction over Cu-CeO₂ Catalysts: Complex Interaction Between Metallic Copper and Oxygen Vacancies of Ceria*, **J. Phys.Chem. B**, v. 110, p. 428-434, **2006**.

WANG, H.; LI, X.; JI, S.; HUANG, B.; LI, C., *Effect of Ni loading and Ce_xZr_{1-x}O₂ promoter on Ni-based catalysts for steam reforming of methane*, **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 16, p. 139-147, **2007**.

WANG, H.; LIU, Y.; WANG, L.; QIN, Y.N., *Study of Carbon Deposition in Steam Reforming of Ethanol over Co/CeO₂ Catalysts.* **Chemical Engineering Journal**, v. 145, p. 25-31, **2008**.

WANG, G.; WANG, H.; TANG, Z.; LI, W.; BAI, J., *Simultaneous Production of Hydrogen and Multi-walled Carbon Nanotubes by Ethanol Decomposition over Ni/Al₂O₃ Catalysts*, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 142-151, **2009**.

WEIGING, C; CHENGWEI, C.; QIUJIE, S., *Hydrogen Production from Steam Reforming of Ethanol over Ni/MgO-CeO₂ Catalysts at Low Temperature.* **Journal of Rare Earths**, v. 27, p. 948, **2009**.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. *Tecnologia de Células a Combustível.* **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, **2000**.

WENDT, H.; LINARD, M.; ARICÓ, E.M. *Células a combustível de baixa potência para*

aplicações estacionárias, **Química Nova**, v. 25, p. 470-476, **2002**.

WENJUAN, S.; MENGFEI, L.; PINLIANG, Y.; CAN, Li. *Reduction Property and Catalytic Activity of $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ Mixed Oxide Catalysts for CH_4 Oxidation*. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 1-10, **2003**.

YUSHENG, S.; LEI, L.; YINGYING, Z.; QI, Z., *Effect of Yttrium Addition on Water-gas Shift Reaction over $CuO-CeO_2$ Catalysts*. **Journal of Rare Earths**, v. 27, p. 411-417, 2009.

XU, Z.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R.; DUAN, Z., *Bound-state Ni species: a superior form in Ni-based catalyst for CH_4/CO_2 reforming*, **Applied Catalysis A: General**, v. 210, p. 45-53, **2001**.

XU, J.; YEUNG, C.M.Y.; MEUNIER, F.; ACERBI, N.; FOWLES, M.; TSANG, S.C., *Methane Steam Reforming for Hydrogen Production using Low Water-Ratios without Carbon Formation over Ceria Coated Ni Catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v. 345, p. 119-127, **2008**.

YAN, A.; MARAGOU, V.; ARICO, A.; CHENG, M., *Investigation of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ based cathode SOFC: II. The effect of CO_2 on the chemical stability*, **Appl. Catal. B: Environmental**, v.76, p. 320-328, **2007**.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; CAI, W.; XU, Y.; SHEN, W. *Steam Reforming of Bio-ethanol for the Production of Hydrogen over Ceria-supported Co, Ir and Ni Catalysts*. **Catalysis Communications**, v. 7, p.367-372, **2006**.

ZHANG, B.; CAI, W.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. *Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol over an Ir/CeO_2 Catalyst: Reaction Mechanism and Stability of the Catalyst*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p. 4377-4386, **2008**.

ANEXOS

ANEXO 1

Tabela 1. Propriedades Termodinâmicas

Reação Química	Energia Livre de Gibbs em função da Temperatura (kJ.mol ⁻¹)			
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 3CO_2$	+26,10	- 121,0	- 162,7	- 247,1
$C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CH_4 + CO$	- 35,45	- 137,40	- 159,20	- 186,20
$C_2H_5OH \rightarrow H_2O + C_2H_4$	- 12,11	- 55,04	- 68,30	- 81,49
$C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CH_3COH$	+ 18,81	- 21,79	- 34,10	- 46,45
$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	+ 122,40	+ 31,30	+ 6,60	- 18,28
$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$	+ 92,03	+ 22,52	+ 15,40	- 19,74
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$	+ 152,80	+ 40,08	+ 11,76	- 16,78
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	- 30,37	- 8,78	- 5,06	- 1,46
$2CO \rightarrow C + CO_2$	- 104,50	- 34,80	- 17,01	+ 0,68
$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	+ 48,30	+ 5,28	- 5,34	- 16,13
$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	- 136,80	- 216,30	- 268,10	- 320,60
$C + 2H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	- 157,22	- 270,11	- 303,45	- 377,50
$CH_3COH + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO$	+ 68,14	- 81,65	- 118,50	- 155,40
$CH_3COH \rightarrow CO + CH_4$	- 54,62	- 112,90	- 125,10	- 137,70
$2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$	+ 68,14	- 81,65	- 118,50	- 155,40

Dados: TERRON, 2009.

Foram utilizadas as relações:

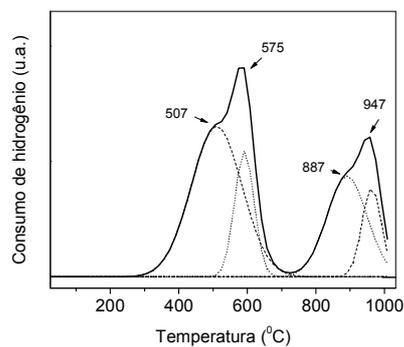
$$dH_2 = dH_1 + \int_1^2 \Delta C_p(T) dT$$

$$C_p(T) = \alpha + \beta T + \delta T^2$$

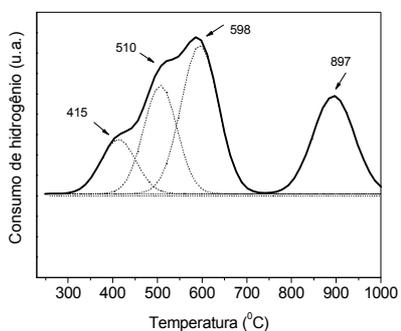
$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{\int_1^2 C_p(T) dT}{T}$$

Tabela 2. Coeficientes térmicos para variação da capacidade calorífica de algumas substâncias com a temperatura

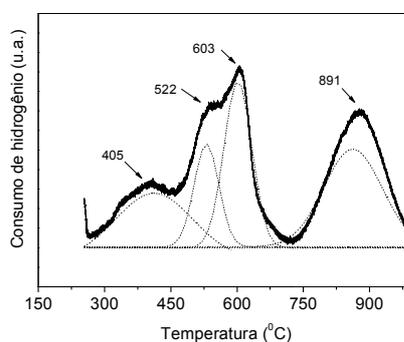
Composto	Cp (T) = $\alpha + \beta T + \gamma T^2$		
	α (J.mol ⁻¹)	β (J.mol ⁻¹)	γ (J.mol ⁻¹)
H ₃ CCH ₂ OH	9,010	0,21	- 0,000084
H ₃ CCHO	7,720	0,18	- 0,00010
H ₃ CCOH ₃ C	6,130	0,26	- 0,000125
CH ₄	19,25	0,05	0,000012
CO	30,87	- 0,01	0,000028
CO ₂	19,80	0,07	- 0,000056
H ₂	27,14	0,01	0,000011
C ₂ H ₄	3,180	0,16	- 0,000083
H ₂ O	32,24	0,0019	0,000011



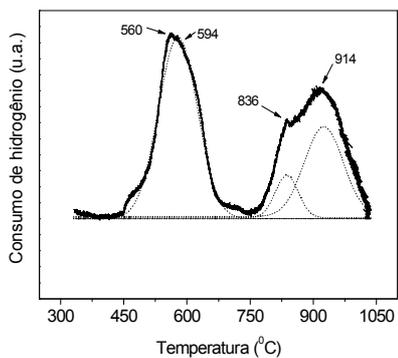
(a)



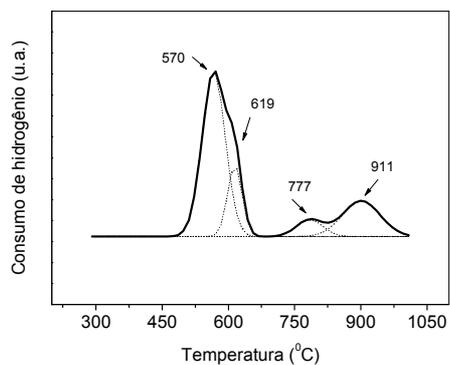
(b)



(c)

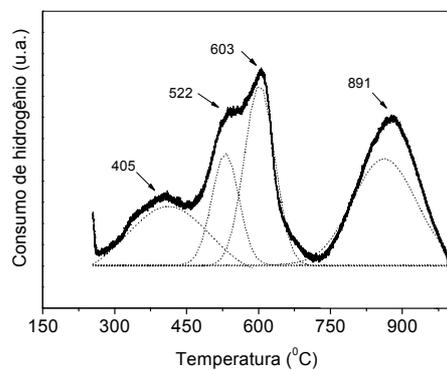


(d)

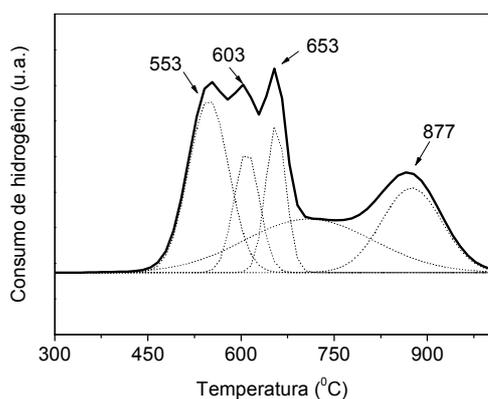


(e)

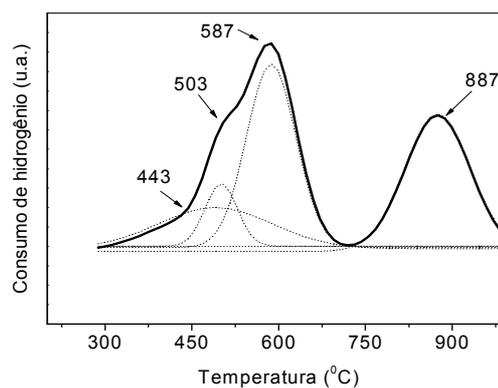
Anexo 2. Curvas de redução termoprogramada dos suportes após deconvolução. (a) Amostra C: óxido de cério puro; (b) a (e): óxido de cério modificado com magnésio, cálcio, estrôncio e bário, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Anexo 3. Curvas de redução termoprogramada dos suportes modificados com diferentes teores de cálcio após deconvolução. (a) Amostra CC: óxido de cério modificado com cálcio na razão Ni/Ca = 10; (b) e (c): Amostra CC5: óxido de cério modificado com cálcio na razão Ni/Ca = 5 e 20, respectivamente.