

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SOBRE A ESTABILIDADE DE CATALISADORES DE COBALTO
SUPORTADOS DURANTE A REFORMA DO ETANOL**

CÍCERO NAVES DE ÁVILA NETO

SÃO CARLOS (SP)

2012

**SOBRE A ESTABILIDADE DE CATALISADORES DE COBALTO
SUPORTADOS DURANTE A REFORMA DO ETANOL**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SOBRE A ESTABILIDADE DE CATALISADORES DE COBALTO
SUPPORTADOS DURANTE A REFORMA DO ETANOL**

CÍCERO NAVES DE ÁVILA NETO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química na área de concentração Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

SÃO CARLOS (SP)

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A958ec Ávila Neto, Cícero Naves de.
Sobre a estabilidade de catalisadores de cobalto suportados durante a reforma do etanol / Cícero Naves de Ávila Neto. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
169 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Catálise. 2. Produção de hidrogênio. 3. Reforma do etanol. 4. Catalisadores de cobalto. 5. Mecanismos de desativação. 6. XAS in situ. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CÍCERO NAVES DE ÁVILA NETO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 11 DE JUNHO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Correa Bueno
Orientador / UFSCar



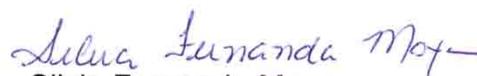
Carla Eponina Hori
UFU



Daniela Zanchet
UNICAMP



Fabio Barboza Passos
UFF



Silvia Fernanda Moya
CTBE

*A minha companheira e amiga
Kátia Dionísio de Oliveira.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os membros integrantes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos pelo compromisso com a qualidade da formação de seus alunos, com o qual foi possível alcançar um nível de excelência internacional em pós-graduação. Agradeço também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado concedida (processo 143547/2009-7), sem a qual não seria possível ter alcançado os resultados deste trabalho.

Agradeço particularmente meu orientador Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno pelo empenho, dedicação e, principalmente, pela responsabilidade em executar sua função de orientador, preocupando-se não apenas em multiplicar o número de publicações, mas em contribuir qualitativamente e verdadeiramente para a ciência do país. O Prof. José Maria participou ativamente deste trabalho e esteve frequentemente envolvido nas decisões que tomei durante esta etapa de minha vida, sempre se preocupando em me guiar com o intuito de obter o melhor de mim. Seu empenho como orientador é um modelo que deveria ser praticado por todos os membros participantes deste programa de pós-graduação.

Agradeço igualmente a todos os meus colegas de pós-graduação, entre eles Dr^a. Renata Uema Ribeiro, Dr. André Gustavo Sato, Me. Adriano Henrique Braga, Me. Isabel Cristina de Freitas, Me. Débora Motta Meira, Paula Cristina de Paula Caldas, Me. Renata Bessa Duarte, Prof^a. Dr^a. Adriana Paula Ferreira e Dr. Wellington Henrique Cassinelli. Apesar de realizarmos individualmente nosso trabalho, teria sido muito difícil alcançar os resultados desta tese sem a cooperação de todo o grupo. A confiança que depositamos um no outro foi essencial para que eu pudesse gerar resultados de maior qualidade, focar minhas atenções no que era de fato necessário, trabalhar em um ambiente agradável, criar relações profissionais futuras e até mesmo boas relações de amizade. Gostaria de agradecer também ao técnico Oscar da Silva pelo apoio fornecido na manutenção mecânica da linha de reação n^o 2 do Laboratório de Reatores Catalíticos do Laboratório de Catálise (LabCat), ao técnico em fluorescência e difração de raios X do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar, Manoel Carlos Denari, pela grande apoio nas análises de difração de raios X, ao Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos, pelo acompanhamento da etapa final deste trabalho, a toda a equipe das Faculdades Logatti de Araraquara pelo bom ambiente de

trabalho que me forneceram desde o ano de 2010, quando ingressei como professor na Faculdade de Engenharia Ambiental, e à Prof^a. Dr^a. Clélia Mara de Paula Marques, pela utilização da infraestrutura do Laboratório de Preparação de Catalisadores Heterogêneos do Departamento de Química da UFSCar, onde as sínteses dos catalisadores foram realizadas.

Gostaria de agradecer toda a equipe técnica de apoio aos usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Mais particularmente, gostaria de agradecer à Simone Bau Betim, responsável pelo Laboratório de Apoio aos Usuários, pela atenção que me dedicou ao utilizar o laboratório e pela grande paciência ao modificar em diversas ocasiões a disposição dos equipamentos utilizados para realizar as reações nas linhas de luz. Ao Fabio Zambello, “grande Fabio”, pelo grande e indispensável apoio que me forneceu na montagem de todos os tipos de equipamentos dentro do LNLS, o que foi vital para a realização dos experimentos dentro e fora das linhas de luz e para a obtenção de dados de qualidade. À secretária do Serviço de Apoio aos Usuários, Waldenice Silveira, à pesquisadora Dr^a. Daniela Coelho, pela disponibilização do equipamento de XPS e ajuda na montagem dos equipamentos e discussão dos resultados obtidos nas linhas de luz, a todos os técnicos que passaram pelas linhas de luz D04B-XAFS1, D08B-XAFS2 e D06A-DXAS durante o período de 2009 a 2012, ao técnico Pablo Pereira, responsável pelos cilindros e controladores de vazão de gases. Gostaria de agradecer à Prof^a. Dr^a. Daniela Zanchet pela passagem do conhecimento que deu origem a grande parte do escopo deste trabalho. O desenvolvimento deste trabalho não teria sido possível sem o apoio das pessoas que fizeram parte da concepção da infraestrutura hoje disponível no LNLS para a condução de experimentos de catálise. Enfim, agradeço sinceramente a todas as pessoas que trabalharam e continuam trabalhando no LNLS e que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Algumas das pessoas a quem eu gostaria de agradecer fazem parte de minha vida desde os tempos de meu mestrado realizado na Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), onde também sou graduado Engenheiro Químico. Desta forma, eu agradeço à Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori pelo apoio técnico na realização de algumas etapas deste trabalho, mas sobretudo pela amizade que permaneceu intacta até hoje. Agradeço também à minha antiga colega de laboratório e colega de profissão, Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina Dantas, com a qual também estabeleci uma grande amizade e que continua a colaborar diretamente em minhas publicações atuais. Ao Dr. Ricardo Pires, aluno de pós-doutorado orientado pela Prof^a. Carla, pela prontidão na realização dos testes de termogravimetria.

Agradeço também minha amiga Alice Gussoni e meus amigos Vinício Coeli, Guilherme Marra Magalhães e Thiago Jacinto simplesmente por continuarem a serem meus amigos depois de tantos anos de convivência. Agradeço à família Dionísio por me recepcionarem tão bem em minhas estadias em Belo Horizonte. Gostaria de agradecer imensamente a todos os membros de minha família, sem os quais certamente eu não estaria finalizando mais esta etapa de minha vida. À minha irmã, Flaviana Franco Naves, e ao meu irmão, Fabrício Franco Naves, que apesar da pouca convivência atualmente, são pessoas com as quais eu sempre me sentirei feliz somente pelo fato de estarmos juntos. Ao meu pai, Cícero Naves de Ávila Junior, por sua grande paixão pela vida, sua alegria e sua compreensão, das quais eu retiro muito da minha força, e também por sua grande presença como pai. À minha mãe, Carmen Tereza de Oliveira Franco Naves, com quem eu tenho um vínculo muito forte e que sempre esteve presente nos momentos em que precisei, por seu amor, amizade, carinho e sua grande presença como mãe.

É às vezes complicado seguir o caminho de nossas vidas e nos distanciar daquelas amizades tão importantes. No entanto, acredito que de certa forma, a distância aproxima, e que se aproveitarmos bem o nosso tempo para amadurecer internamente, podemos carregar conosco todas as amizades que fizemos ao longo de nossa vida. Ainda bem que nada é eterno e que sempre teremos a chance de mudar. E foi neste momento de mudanças que eu conheci a Kátia Dionísio de Oliveira, minha companheira e amiga insubstituível em todos os momentos. Gostaria de agradecê-la de todo o coração por sua companhia, suas palavras verdadeiras muitas vezes doloridas seguidas de palavras de conforto, sua força, garra e persistência que tanto me faltavam e que agora se tornaram parte de mim. A sua presença em minha vida fez das batalhas que travamos juntos nestes três últimos anos, muito mais fáceis e prazerosas do que elas seriam normalmente. Muito obrigado por tudo.

Seria difícil citar e comentar individualmente as contribuições de todas as pessoas que direta ou indiretamente fizeram parte deste trabalho, mas eu guardo de cada um a lembrança dos bons momentos que passamos juntos nesta fase de minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xvii
LISTA DE VARIÁVEIS	xviii
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO 1 . INTRODUÇÃO	22
CAPÍTULO 2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1. PRODUÇÃO COMERCIAL DE HIDROGÊNIO	26
2.2. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL.....	28
2.2.1. <i>Reforma a vapor do etanol</i>	28
2.2.2. <i>Desativação por sinterização das partículas metálicas</i>	31
2.2.3. <i>Desativação por acúmulo de carbono</i>	33
2.2.4. <i>Natureza do carbono formado</i>	37
2.2.5. <i>Reforma a vapor do etanol com coalimentação de oxigênio</i>	39
2.3. ESTRUTURAS ÓXIDAS E METÁLICAS DO COBALTO.....	41
2.4. DESATIVAÇÃO POR OXIDAÇÃO DOS SÍTIOS METÁLICOS.....	44
2.5. FATORES QUE INFLUENCIAM O ESTADO DE OXIDAÇÃO DOS SÍTIOS METÁLICOS	47
2.6. DESATIVAÇÃO POR MIGRAÇÃO DE CÁTIONS METÁLICOS PARA A ESTRUTURA DO SUPORTE	49
2.7. PERFIL DE OXIDAÇÃO DO LEITO CATALÍTICO	51
CAPÍTULO 3 . METODOLOGIA.....	54
3.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	54
3.1.1. <i>Síntese de aluminato de magnésio por metodologia sol-gel</i>	55
3.1.2. <i>Síntese de aluminato de magnésio por metodologia hidrotérmica</i>	56
3.1.3. <i>Impregnação do aluminato de magnésio com cério e cobalto</i>	57
3.1.4. <i>Coimpregnação do aluminato de magnésio com cobre e cobalto</i>	57
3.1.5. <i>Resumo dos suportes e catalisadores utilizados neste trabalho</i>	58
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	59
3.2.1. <i>Redução à temperatura programada</i>	59
3.2.2. <i>Fisissorção de nitrogênio</i>	60
3.2.3. <i>Difração de raios X ex situ</i>	60
3.2.4. <i>Quimissorção de hidrogênio</i>	61
3.2.5. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	61

3.2.6. <i>Análise termogravimétrica</i>	61
3.2.7. <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X</i>	62
3.2.8. <i>Difração de raios X in situ</i>	63
3.2.9. <i>Espectroscopia de absorção de raios X</i>	63
3.3. ENSAIOS CATALÍTICOS.....	86
3.3.1. <i>Testes de atividade</i>	86
3.3.2. <i>Testes de estabilidade</i>	88
CAPÍTULO 4 . PRIMEIRO GRUPO DE CATALISADORES	90
4.1. XANES NA BORDA K DO COBALTO DURANTE REDUÇÃO E REAÇÃO NO REATOR TUBULAR.....	90
4.2. XANES NA BORDA K DO COBALTO DURANTE REDUÇÃO E REAÇÃO NO REATOR CAPILAR.....	99
4.3. TESTES DE ESTABILIDADE.....	105
4.4. DISCUSSÃO.....	108
CAPÍTULO 5 . SEGUNDO GRUPO DE CATALISADORES	113
5.1. ESCOLHA DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO.....	113
5.2. IMPREGNAÇÃO DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO COM CÉRIO, COBALTO E COBRE.....	115
5.3. CARACTERIZAÇÕES <i>IN SITU</i> DURANTE REDUÇÃO DOS CATALISADORES NO REATOR TUBULAR.....	117
5.4. TESTES DE ESTABILIDADE E ATIVIDADE.....	126
5.5. CARACTERIZAÇÕES <i>IN SITU</i> DURANTE REAÇÕES NO REATOR TUBULAR.....	129
5.6. CARACTERIZAÇÕES POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	134
5.7. DISCUSSÃO.....	137
CAPÍTULO 6 . CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	140
6.1. CONCLUSÕES.....	140
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
APÊNDICE A	153
APÊNDICE B	168

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** Fluxograma simplificado de uma unidade de reforma catalítica a vapor do metano. 27
- Figura 2.2** Fluxograma simplificado do processo convencional de reforma catalítica a vapor do etanol. Os valores simulados de temperatura, pressão e fração molar das espécies gasosas em diversos pontos do fluxograma são mostrados na Tabela 2.1. 29
- Figura 2.3** Logaritmos neperianos das constantes de equilíbrio de algumas reações relacionadas ao mecanismo de reforma do etanol em função da temperatura..... 32
- Figura 2.4** Resultados de equilíbrio termodinâmico para a reforma a vapor do etanol em função da temperatura e da razão molar água/etanol (S/E, do inglês steam to ethanol ratio): (A) mol de carbono formado por mol de etanol alimentado e (B) fração molar de hidrogênio em base seca..... 34
- Figura 2.5** Teste de estabilidade em atmosfera de RVE para o catalisador Co_{12}/Al : (A) fração molar dos produtos em função do tempo de reação e MEV da amostra (B) calcinada e (C) usada. Condições de reação: $T = 773 \text{ K}$, razão molar água/etanol = 3, tempo de residência total = 0,26 min..... 36
- Figura 2.6** Testes de estabilidade com catalisadores contendo 10% em massa de cobalto e suportados em CeO_2 durante 8 h em condições de reforma a vapor do etanol a (1) 623 K, (2) 673 K, (3) 723 K, (4) 773 K, (5) 823 K, (6) 873 K, (7) 923 K e (8) 973 K: (A) conversão de etanol e (B) análise térmica diferencial (DTA) após os testes de estabilidade. 37
- Figura 2.7** Esquema representando o mecanismo de formação e crescimento de um filamento de carbono em uma partícula de níquel suportada. 38
- Figura 2.8** Testes de estabilidade em atmosfera de RVO para os catalisadores Co_{12}/Al e $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$: (A e C) fração molar dos produtos em função do tempo de reação e (B e D) MEV das amostras usadas. Condições de reação: $T = 773 \text{ K}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{etanol} = 3:0,5:1$, tempo de residência total = 0,3 min..... 41
- Figura 2.9 Estruturas cristalinas das principais espécies óxidas e metálicas do cobalto. 43
- Figura 2.10** Testes de estabilidade a 673 K em catalisadores (A) Co/SiO_2 e (B) CoRh/SiO_2 em condições de RVO ($\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{etanol} = 6:0,5:1$). Após os testes, os catalisadores foram tratados em atmosfera de 2% O_2/He a 673 K durante 2 h para oxidar o carbono acumulado. 45
- Figura 2.11** Mecanismo reacional proposto para a conversão de etanol em catalisadores suportados em céria. .46
- Figura 2.12** Resultados de equilíbrio termodinâmico para os processos de RVE, RVO e OPE em função da temperatura: (A) fração molar de hidrogênio em base seca e (B) mol de carbono formado por mol de etanol alimentado. 47
- Figura 2.13 Estruturas cristalinas da γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e do aluminato de magnésio. 50
- Figura 2.14** Frente de redução se movendo em direção à entrada do leito catalítico em uma região de 1 x 1 mm na posição central do leito catalítico. Espécies oxidadas: amarelo-laranja. Espécies reduzidas: vermelho-violeta. 52
- Figura 3.1** Esquema simplificado da montagem das linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2 do LNLS mostrando o feixe de raios X contínuo proveniente do anel acelerador de elétrons, o monocromador de cristal de silício, as câmaras de ionização (detectores I_0 e I), compreendidas antes e depois da amostra, respectivamente, e o computador processador de sinais. A linha de luz D08B-XAFS2 opera com um monocromador de silício Si(111) na faixa de energia de 4 a 17 keV, enquanto que a D04B-XAFS1 pode operar com um monocromador de silício Si(111) de 4 a 15 keV ou com um monocromador de silício Si(220) de 8 a 24 keV..... 64
- Figura 3.2** Esquema simplificado da montagem da linha de luz D06-DXAS do LNLS mostrando o feixe monocromático proveniente do anel acelerador de elétrons, o monocromador curvo de cristal de silício Si(111) e o CCD. A amostra é posicionada no foco do monocromador. 65
- Figura 3.3** Esquema simplificado do reator tubular de quartzo utilizado nos experimentos *in situ* nas linhas de luz D04B-XAFS1, D08B-XAFS2 e D06A-DXAS do LNLS..... 66
- Figura 3.4** Esquema simplificado da montagem do reator capilar. (A) Visão lateral do reator capilar e principais componentes: enquanto o leito catalítico é envolvido por dois pedaços de lâ de quartzo, um termopar do tipo K

encostado no pedaço de lã após a saída do leito mantém o sistema lã/catalisador na posição correta. (B) Visão lateral do conjunto de porca, anilhas e conector macho: após ser pressionada contra a anilha traseira, a anilha frontal de Teflon se molda ao reator e ao conector macho. 67

Figura 3.5 Fotografia do aparato experimental dos ensaios com o reator capilar: (1) “caminho de vácuo”, (2) tubulação e válvula de controle da entrada de gases no reator capilar, (3) tubulação e válvula *bypass*, (4) suporte do forno, (5) forno, (6) termopar do tipo K, (7) cruzeta para inserção do termopar dentro do reator capilar..... 68

Figura 3.6 Conjunto de acessórios de aço inox para preparação de pastilhas para utilização no reator tubular. O conjunto de acessórios consta de (1) uma base cilíndrica chata, (2) um corpo cilíndrico perfurado, (3) duas pastilhas e (4) um bastão. A mistura amostra/BN é colocada dentro do corpo, entre as duas pastilhas e pressionada através de um prensa hidráulica. 70

Figura 3.7 Fluxograma do sistema reacional utilizado na linha de luz D06A-DXAS do LNLS com o reator tubular. Os experimentos realizados nas linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2 com o reator tubular também utilizaram esta montagem. 72

Figura 3.8 Esquema de aquecimento/resfriamento do reator tubular para obtenção dos espectros de XANES durante reforma a vapor ou reforma a vapor com coalimentação de oxigênio na linhas de luz D06A-DXAS. 74

Figura 3.9 Fluxograma do sistema reacional utilizado na linha de luz D06A-DXAS com o reator capilar. 75

Figura 3.10 Reator capilar com o leito catalítico dividido em cinco partes iguais de 0,2 mm. 76

Figura 3.11 Esquema de aquecimento/resfriamento do reator tubular para obtenção dos espectros de EXAFS nas linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2. Outro tipo de experimento foi realizado reduzindo as amostras até 1023 K a 10 K min⁻¹ e permanecendo a 1023 K por 2 h. 78

Figura 3.12 Exemplo de XANES resolvido na temperatura para a amostra Co₁₂/Al durante aquecimento em atmosfera de 5% H₂/He. Os espectros de XANES são representados por (A) um gráfico tridimensional, no qual a absorção normalizada é visualizada no eixo vertical, e (B) um gráfico de contorno, no qual a absorção de raios X aumenta em direção às cores em tom de vermelho. No gráfico de contorno, é possível observar que a transição da fase espinela (Co₃O₄) para cúbica de face centrada (CoO-fcc) ocorre entre 523 e 673 K. 79

Figura 3.13 Célula unitária com três camadas da estrutura hexagonal compacta do cobalto metálico (Co⁰-hcp). A primeira esfera de vizinhos do átomo absorvedor é composta por dois grupos de seis átomos. Átomo preto: cobalto absorvedor. Átomos azuis e alaranjados: primeira esfera de vizinhos (átomos de cobalto) 84

Figura 3.14 Célula unitária da estrutura cúbica de face centrada do óxido de cobalto II (CoO-fcc). Átomo preto: cobalto absorvedor. Átomos vermelhos indicados pela seta vermelha: primeira esfera de vizinhos (átomos de oxigênio). Átomos azuis: segunda esfera de vizinhos (átomos de cobalto)..... 85

Figura 3.15 Duas células unitárias da estrutura cúbica de face centrada do cobre metálico (Cu⁰-fcc). Átomo preto: cobre absorvedor. Átomos azuis: primeira esfera de vizinhos (átomos de cobre). Átomos verdes: átomos de cobre em outras esferas de coordenação. 85

Figura 3.16 Fluxograma do sistema reacional do LabCat utilizado para realizar os testes de atividade dos catalisadores do segundo grupo em atmosfera de RVE..... 87

Figura 3.17 Fluxograma do sistema reacional do INT utilizado para realizar os testes de atividade dos catalisadores do primeiro grupo em atmosfera de RVO. Para a reforma a vapor, a mistura 5,6% O₂/N₂ foi substituída por N₂ puro. 88

Figura 4.1 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução da amostra Co₁₂/Al em atmosfera de 5% H₂/He. (A) Ajustes por combinação linear dos espectros das amostras em várias temperaturas com espectros das referências de Co₃O₄, CoO-fcc e Co⁰-hcp. Os espectros são também representados em (B) um gráfico tridimensional e (C) um gráfico de contorno, nos quais a absorção aumenta em direção às cores em tom de vermelho. 91

Figura 4.2 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução das amostras Co₁₂/Al, Co₁₂Pt/Al, Co₁₂/CeAl e Co₁₂/LaAl em atmosfera de 5% H₂/He. Coluna da esquerda: gráficos de contorno dos espectros em função da temperatura. Coluna da direita: combinação linear com espectros das referências de Co₃O₄, CoO-fcc e Co⁰-hcp. 93

Figura 4.3 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento da amostra Co₁₂/Al em atmosfera de RVO. (A) Ajustes por combinação linear dos espectros das amostras em várias temperaturas com espectros das

referências de CoO-fcc e Co⁰-hcp. Os espectros são também representados por (B) um gráfico tridimensional e (C) um gráfico de contorno, nos quais a absorção aumenta em direção às cores em tom de vermelho. 95

Figura 4.4 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento das amostras Co₁₂/Al, Co₁₂/CeAl e Co₁₂Pt/CeAl em atmosferas de RVE e RVO. Coluna da esquerda: gráficos de contorno dos espectros em função da temperatura. Coluna da direita: combinação linear com espectros das referências de CoO-fcc e Co⁰-hcp. 97

Figura 4.5 Frações de cobalto metálico hcp presentes na amostra Co₁₂/CeAl em atmosfera de RVE e nas amostras Co₁₂/Al, Co₁₂/CeAl e Co₁₂Pt/CeAl em atmosfera de RVO em função da temperatura de reação. Ajustes feitos por combinação linear dos espectros das amostras com espectros das referências de CoO-fcc e Co⁰-hcp. 98

Figura 4.6 Distribuições de produtos em função da temperatura para as amostras Co₁₂/CeAl e Co₁₂Pt/CeAl em atmosferas de RVE e RVO, respectivamente. 98

Figura 4.7 Espectros de XANES na borda K do Co para os três ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra Co₁₂/CeAl em atmosfera de RVO no reator capilar de quartzo. O primeiro e o segundo ciclo foram realizados na posição P₄, e o terceiro ciclo foi realizado na posição P₀. Os ajustes foram realizados por combinação linear com os espectros das referências CoAl₂O₄, CoO-fcc e Co⁰-hcp. 101

Figura 4.8 Espectros de XANES na borda K do Co para os três ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra Co₁₂/CeAl em atmosfera de RVO no reator capilar de quartzo. O primeiro e o segundo ciclo foram realizados na posição P₄ e o terceiro ciclo foi realizado na posição P₀. Os resultados são representados por gráficos de contorno nas figuras (A), (B) e (C), respectivamente. Os ajustes foram realizados por combinação linear com os espectros das referências CoAl₂O₄, CoO-fcc e Co⁰-hcp. A figura (D) mostra as frações de Co⁰ em função da temperatura. 102

Figura 4.9 XANES-RVO com resolução espacial na borda K do Co para a amostra Co₁₂/CeAl: (A) espectros de XANES-RVO e (B) resultados dos ajustes por combinação linear com os espectros das referências CoAl₂O₄, CoO-fcc e Co⁰-hcp. Os espectros foram obtidos no patamar de 773 K após o último ciclo de aquecimento da amostra no reator capilar. 104

Figura 4.10 (A) Espectros normalizados e (B) primeira derivada dos espectros de XANES das referências (linhas pontilhadas) e da amostra Co₁₂/CeAl (linhas sólidas) durante aquecimento no reator capilar. A amostra foi aquecida em atmosfera da mistura 5% H₂/He até 650 K e em atmosfera de He de 650 a 973 K. 105

Figura 4.11 Fração molar dos produtos e conversão de etanol em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores do primeiro grupo. Condições: T = 773 K, H₂O:O₂:etanol = 3:0,5:1, tempo de residência total = 0,15 min. 106

Figura 4.12 Fração molar dos produtos e conversão de etanol em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores Co₁₂/CeAM e Co₁₂/CeAC. Condições: T = 773 K, H₂O:O₂:etanol = 3:0,5:1, tempo de residência total = 0,15 min. 108

Figura 4.13 Taxas de acúmulo de carbono após reações em atmosferas de RVE e RVO *versus* consumo de hidrogênio: dados experimentais e ajustes por regressão linear. 109

Figura 4.14 Esquema do reator capilar ilustrando o equilíbrio de oxirredução e a perda de sítios ativos pela formação de aluminato de cobalto durante aquecimento em atmosfera de RVO. 111

Figura 5.1 Difratogramas de raios X dos diferentes tipos de aluminatos de magnésio preparados de acordo com os procedimentos descritos nas Seções 3.1.1 e 3.1.2, e difratogramas padrões de MgAl₂O₄, MgO e γ-Al₂O₃ publicados por Zorina e Kvitka [172], Cohen, Ronald e Gong [173] e Smrcok, Langer e Krestan [174], respectivamente, e disponíveis no banco de dados online do ICSD [85]. 114

Figura 5.2 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros do suporte AM (gráfico interno). 116

Figura 5.3 Difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em aluminato de magnésio e difratogramas padrões de MgAl₂O₄ e CeO₂ publicados por Zorina e Kvitka [172] e Harwood [178], respectivamente, e disponíveis no banco de dados online do ICSD [85]. 117

Figura 5.4 Difratogramas de raios X *in situ* (32° < 2θ < 48°) durante aquecimento das amostras (A e C) Co₁₂/AM e (B e D) Co₁₂Cu₃/AM em atmosfera de 5% H₂/He obtidos na linha XPD do LNLS. 118

Figura 5.5 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução das amostras Co₆/AM, Co₁₂/AM, Co₁₂Cu_{0,5}/AM, Co₁₂Cu₁/AM e Co₁₂Cu₃/AM em atmosfera de 5% H₂/He. Coluna da esquerda: gráficos de

- contorno dos espectros. Coluna da direita: combinação linear com as referências de Co_3O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$.
..... 120
- Figura 5.6** XANES na borda K do Cu durante redução da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He . (A) Espectros de XANES em algumas temperaturas e (B) combinação linear com espectros das referências de CuO -monoclínico e $\text{Cu}^0\text{-fcc}$ 121
- Figura 5.7** EXAFS na borda K do Co obtido em temperatura ambiente após redução das amostras Co_6/AM , Co_{12}/AM , $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$, $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He a 823 K durante 2 h. (A) Espectros de absorção normalizados na região de XANES. (B) Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS. (C) Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fóton multiplicadas por um fator k^2 : dados experimentais (linhas pretas) e valores ajustados (linhas vermelhas). 123
- Figura 5.8** EXAFS na borda K do Cu obtido em temperatura ambiente após redução da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He a 823 K durante 2 h. Dados experimentais e valores ajustados. 125
- Figura 5.9** Taxas de acúmulo de carbono após RVE (água/etanol = 12) *versus* número de primeiros vizinhos do cobalto relativo ao espalhamento Co-Co no $\text{Co}^0\text{-hcp}$: dados experimentais e ajustes por regressão linear. 126
- Figura 5.10** Fração molar dos produtos e conversão de etanol em função da temperatura obtidos durante RVE com as amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$. Condições: $T = 823\text{ K}$, água/etanol = 3 ou 12, tempo de residência total = 0,15 min. 128
- Figura 5.11** Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosferas de RVE e RVO. A amostra foi aquecida em RVE com (A) razão água/etanol = 3 e (B) razão água/etanol = 12, e (C) em RVO (água: O_2 :etanol = 3:0,5:1). (D) Resultados dos ajustes. 130
- Figura 5.12** Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento das amostras (A e B) Co_6/AM e (C) Co_{12}/AM em atmosferas de RVE (água/etanol = 3) e RVO (água: O_2 :etanol = 3:0,5:1) após redução em 5% H_2/He a 1023 K durante 2 h. (D) Resultados dos ajustes. Legenda: RVO (triângulos), RVE (círculos), cor branca ($\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$), cor verde (Co_{12}/AM) e cor vermelha (Co_6/AM). 131
- Figura 5.13** EXAFS na borda K do Co das amostras Co_6/AM , Co_{12}/AM , $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$. Os espectros foram obtidos (linhas azuis) em temperatura ambiente após redução a 823 K durante 2 h, (linhas pretas) em temperatura ambiente após redução a 1023 K durante 2 h e (linhas vermelhas) durante RVE (razão molar água/etanol = 3) a 823 K após redução a 1023 K durante 2 h. (A) Espectros de absorção normalizados na região de XANES. (B) Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fóton multiplicadas por um fator k^2 . (C) Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS. 132
- Figura 5.14** Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das linhas Co 2p para as amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ calcinadas (calc.) e reduzidas (red.) a 1023 K durante 2 h. 135
- Figura 5.15** Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das linhas (A) Cu 2p e (B) Cu LMM para a amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ calcinada (calc.) e reduzida (red.) a 1023 K durante 2 h. 135
- Figura 6.1** Modelo bidimensional de uma folha metálica com estrutura hexagonal. 142
- Figura 6.2** Modelos bidimensionais de partículas de cobalto com diferentes diâmetros. 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Valores simulados de temperatura, pressão e fração molar das espécies gasosas em diversos pontos do fluxograma do processo de reforma catalítica a vapor do etanol, mostrado na Figura 2.2.	29
Tabela 2.2 Taxas de acúmulo de carbono em atmosferas de RVE e RVO para os catalisadores de cobalto suportados em γ -alumina.	36
Tabela 2.3 Dados cristalográficos das principais espécies óxidas e metálicas do cobalto.	43
Tabela 2.4 Dados cristalográficos da γ -alumina (γ -Al ₈₃ O ₄) e do aluminato de magnésio.	50
Tabela 3.1 Suportes utilizados neste trabalho: métodos de preparação, temperaturas de calcinação e adição de hidróxido de amônio.	58
Tabela 3.2 Catalisadores utilizados neste trabalho: métodos de preparação, percentagens mássicas de cobalto, cobre e platina e temperaturas de calcinação.	59
Tabela 3.3 Coeficientes para o cálculo das pressões de vapor da água e etanol a partir da Equação 16.	74
Tabela 3.4 Condições de varredura em energia em torno da borda K do cobalto (7709 eV) para obtenção dos espectros de EXAFS in situ nas linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2.	78
Tabela 3.5 Condições de varredura em energia em torno da borda K do cobre (8979 eV) para obtenção dos espectros de EXAFS in situ nas linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2.	78
Tabela 3.6 Propriedades dos espalhamentos utilizados neste trabalho para ajustar os dados de EXAFS obtidos na borda K do Co e do Cu. Borda K do Co: espalhamento simples Co-Co no Co ⁰ -hcp e dois espalhamentos simples (Co-Co e Co-O) no CoO-fcc. Borda K do Cu: espalhamentos simples Cu-Cu e Cu-O no Cu ⁰ -fcc e no CuO, respectivamente.	84
Tabela 4.1 Consumo de hidrogênio obtido através da técnica de quimissorção de hidrogênio (Seção 3.2.4) para as amostras de cobalto suportadas em γ -alumina.	109
Tabela 5.1 Propriedades dos diferentes tipos de aluminato de magnésio: razão entre as intensidades das reflexões dos planos (400) e (311) ($I_{(400)}/I_{(311)}$) e diâmetros médios de partículas relativos aos difratogramas de raios X (Figura 5.1) e áreas específicas.	115
Tabela 5.2 Propriedades texturais dos catalisadores.	116
Tabela 5.3 Resultados dos ajustes de EXAFS na borda K do Co obtidos em temperatura ambiente após redução das amostras Co ₆ /AM, Co ₁₂ /AM, Co ₁₂ Cu _{0,5} /AM, Co ₁₂ Cu ₁ /AM e Co ₁₂ Cu ₃ /AM em atmosfera de 5% H ₂ /He a 823 K durante 2 h. Foi considerado um espalhamento simples no Co ⁰ -hcp e dois espalhamentos simples no CoO-fcc. As correções das energias da borda de absorção (ΔE_0) foram mantidas fixas nos valores do metal e do óxido.	124
Tabela 5.4 Resultados dos ajustes dos dados de EXAFS na borda K do Cu obtidos (i) em temperatura ambiente após redução da amostra Co ₁₂ Cu ₃ /AM em atmosfera de 5% H ₂ /He a 823 K durante 2 h e (ii) a 823 K durante RVE após redução da mesma amostra a 823 K. Foi considerado um espalhamento simples Cu-Cu no Cu ⁰ -fcc e um espalhamento simples Cu-O no CuO-monoclinico.	125
Tabela 5.5 Resultados dos ajustes dos dados de EXAFS na borda K do Co obtidos em temperatura ambiente após redução das amostras Co ₆ /AM, Co ₁₂ /AM, Co ₁₂ Cu ₃ /AM e Co ₁₂ /CeAM em atmosfera de 5% H ₂ /He a 1023 K durante 2 h. Foi considerado um espalhamento simples no Co ⁰ -hcp e dois espalhamentos simples no CoO-fcc. As correções das energias da borda de absorção (ΔE_0) foram mantidas fixas nos valores do metal e do óxido.	133
Tabela 5.6 Resultados dos ajustes dos dados de EXAFS na borda K do Co obtidos a 823 K durante RVE das amostras Co ₆ /AM, Co ₁₂ /AM, Co ₁₂ Cu ₃ /AM e Co ₁₂ /CeAM após redução a 1023 K. Foi considerado um espalhamento simples no Co ⁰ -hcp e dois espalhamentos simples no CoO-fcc.	133
Tabela 5.7 Energias de ligação das linhas Co 2p, Cu 2p e O 1s, frações e razões molares atômicas para as amostras Co ₁₂ AM e Co ₁₂ Cu ₃ /AM calcinadas (calc.) e reduzidas (red.) a 1023 K durante 2 h.	136

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BN	Nitreto de boro
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar
DEQ	Departamento de Engenharia da UFSCar
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
DRX	Difração de Raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FCC	<i>Face-Centered Cubic</i>
FEQ	Faculdade de Engenharia Química da UFU
FTS	<i>Fischer-Tropsch Synthesis</i>
HCP	<i>Hexagonal Close-Packed</i>
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IQ	Instituto de Química
KDB	<i>Korea thermophysical Data Bank</i>
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OPE	Oxidação Parcial do Etanol
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PEM	<i>Polymer Electrolyte Membrane fuel cell</i>
PFA	Perfluoroalcoxi
PROX	<i>Preferential Oxidizer</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorber</i>
RTP	Redução à Temperatura Programada
RVE	Reforma a Vapor do Etanol
RVM	Reforma a Vapor do Metano
RVO	Reforma a Vapor do etanol com coalimentação de Oxigênio
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
W	Wurtzita
WGS	<i>Water-Gas Shift</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

LISTA DE VARIÁVEIS

Variável	Descrição	Unidade
$B_{1/2}$	Largura à meia altura do pico de difração utilizado na equação de Scherrer.....	rad
C_i^S	Porcentagem molar do elemento i na superfície de uma amostra	%
d_{DRX}	Diâmetro médio de partículas calculado a partir da equação de Scherrer.....	nm
D_P	Diâmetro médio de poros calculado a partir do método de Barrett, Joyner e Halenda	nm
E	Energia do fóton incidente que foi absorvido pelo átomo absorvedor.....	eV
E_0	Energia de ligação do elétron que foi excitado	eV
ε_i	Desvio entre a absorção da amostra obtida experimentalmente (μ_i^A) e a absorção calculada pelo modelo ($\hat{\mu}_i^A$).....	u.a.
F_i	Vazão molar da espécie i	mol min ⁻¹
f_i	Amplitude de retroespalhamento do fotoelétron da i -ésima esfera de coordenação	Å
\hbar	Constante de Planck reduzida	eV s
k	Módulo do vetor de onda do fotoelétron.....	Å ⁻¹
k_B	Constante de Boltzmann	eV K ⁻¹
K	Fator de forma das partículas utilizado na equação de Scherrer	adimensional
L	Somatório do quadrado dos desvios (e_i)	u.a.
m_e	Massa de um elétron	kg
n_i	Número de átomos da i -ésima esfera de coordenação	adimensional
N_T	Número total de espécies presentes no efluente do reator	adimensional
P	Pressão	kPa
P_i	Pressão parcial da espécie i	kPa
P_i^{vap}	Pressão de vapor da espécie i	kPa
R	Medida do desvio entre o coeficiente de absorção obtido experimentalmente e o coeficiente de absorção ajustado pelo modelo	u.a.
r_i	Distância interatômica entre a i -ésima esfera de coordenação e o átomo absorvedor	Å
S_0	Fator de redução de amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica.....	adimensional
S_{BET}	Área específica calculada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller	m ² g ⁻¹
T	Temperatura	K
\dot{V}_i	Vazão volumétrica da espécie i	mL min ⁻¹
V_P	Volume de poros.....	cm ³ g ⁻¹
y_i	Fração molar ou volumétrica da espécie i	adimensional
$r_{carbono}$	Taxa de acúmulo de carbono	mg _{carbono} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹
E_{pass}	Energia de passagem dos experimentos de XPS.....	eV
n_j^S	Número de átomos do elemento j em uma camada volumétrica unitária na superfície da amostra.....	adimensional
I_j	Intensidade da linha da corrente do fotoelétron referente ao elemento j	eV

SS_j	Fator de sensibilidade do elemento j	adimensional
m_R^{a-b}	Massa reduzida do par de átomos $a-b$ no qual ocorre o espalhamento	kg
X_{Etanol}	Conversão de etanol.....	%

Letras gregas

α_j	Número de átomos de carbono presente na espécie j	adimensional
β_j	Contribuição molar da referência j na composição de uma amostra.....	%
δ	Defasagem do retroespalhamento devida ao átomo absorvedor	Å
λ_c	Livre caminho médio do fotoelétron.....	Å
λ_i	Comprimento de onda da radiação i	Å
μ	Coefficiente de absorção total de uma amostra.....	u.a.
μ_0	Coefficiente de absorção atômico dos elétrons situados em camadas diferentes da camada analisada	u.a.
μ_a	Coefficiente de absorção atômico da camada em questão	u.a.
$\hat{\mu}_i^A$	Coefficiente de absorção de uma amostra na energia i calculado pelo modelo	u.a.
$\mu_{i,j}^R$	Coefficiente de absorção de uma referência j na energia i obtido experimentalmente	u.a.
μ_i^A	Coefficiente de absorção de uma amostra na energia i obtido experimentalmente.....	u.a.
σ_i^2	Fator de desordem atômica da i -ésima esfera de coordenação (ou fator de Debye-Waller): $\sigma_i^2 = \sigma_{S,i}^2 + \sigma_{T,i}^2$	10^{-3} Å^2
$\sigma_{S,i}^2$	Fator de desordem estrutural da i -ésima esfera de coordenação (ou fator de Debye-Waller estrutural).....	10^{-3} Å^2
φ_i	Defasagem do retroespalhamento devida aos átomos da i -ésima esfera de coordenação	Å
$\chi(k)$	Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron (k).....	u.a.
$\sigma_{T,i}^2$	Fator de desordem térmica da i -ésima esfera de coordenação (ou fator de Debye-Waller térmico).....	10^{-3} Å^2
θ	Ângulo de difração	°
Θ_E	Temperatura de Einstein	K

RESUMO

Catalisadores de cobalto suportados em γ -alumina e aluminato de magnésio modificados com lantânio e cério foram aplicados a diferentes condições de reforma do etanol. O desafio inicial foi tentar controlar a taxa de acúmulo de carbono, um dos principais fatores de desativação de catalisadores em condições de reforma a vapor do etanol. Análises de espectroscopia de absorção de raios X *in situ* comprovaram que a diminuição da taxa de acúmulo de carbono está ligada ao aumento da quantidade de espécies Co^{2+} em relação à quantidade de espécies Co^0 nas partículas de cobalto. Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X demonstraram que, após redução em hidrogênio, a fração oxidada das partículas encontra-se majoritariamente na superfície das mesmas. Ambas as frações oxidadas e reduzidas das partículas de cobalto apresentam estrutura cúbica de face centrada. A concentração de oxigênio superficial em condições de reforma do etanol é determinada pela curvatura da superfície das partículas, pela natureza dos suportes e pela presença de promotores tais como platina e cobre. A concentração de oxigênio superficial é também fortemente sensível às condições de reação, tais como a composição e quantidade de agentes oxidantes, como a água e o oxigênio, e a temperatura de reação. O acúmulo de carbono pôde ser controlado com a coalimentação de oxigênio ao reator, processo denominado reforma a vapor com coalimentação de oxigênio, e utilizando-se céria como suporte. Entretanto, testes de estabilidade demonstraram que a desativação do catalisador pode também ocorrer por oxidação dos sítios metálicos. A ignição da reforma ocorre em uma microrregião na entrada do leito catalítico onde o etanol é completamente oxidado, liberando energia e aumentando a temperatura local. Análises de espectroscopia de absorção de raios X *in situ* resolvidas no espaço demonstraram que, nesta microrregião, a razão $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ é muito maior que um. O aumento da temperatura local e a presença de espécies oxidadas na entrada do leito produzem as condições adequadas para que íons Co^{2+} se difundam na estrutura espinela defeituosa da γ -alumina, levando a perdas de sítios potencialmente ativos para a reforma do etanol. Este fenômeno se deflagra como uma onda de desativação que se propaga da entrada do leito em direção às regiões à jusante onde existem espécies Co^{2+} . Por outro lado, pode-se evitar a difusão de espécies Co^{2+} na estrutura da γ -alumina utilizando-se aluminatos como suporte.

Palavras-chave: Produção de hidrogênio. Reforma do etanol. Catalisadores de cobalto suportados. Estabilidade. Mecanismos de desativação. XAFS *in situ*.

ABSTRACT

Cobalt-based catalysts supported on γ -alumina and magnesium aluminate modified with lanthanum and cerium have been applied to various conditions of reforming of ethanol. The initial challenge was to control the rate of carbon accumulation, a major cause of deactivation of catalysts under steam reforming of ethanol. *In situ* X-ray absorption spectroscopy analyses showed that the rate of carbon accumulation is inversely proportional to the amount of Co^{2+} species and directly proportional to the amount of Co^0 species. X-ray photoelectron spectroscopy analyses showed that, after reducing the catalysts in hydrogen, the oxidized fraction of the particles is mainly on their surface. Both the oxidized and reduced fractions of cobalt crystallites have face-centered cubic structure. The concentration of superficial oxygen under reforming conditions is determined by the curvature of the surface of the particles, the nature of the supports and the presence of promoters such as platinum and copper. The concentration of superficial oxygen is also highly sensitive to reaction conditions such as the composition and amount of oxidizing agents, such as oxygen and water, and reaction temperature. The rate of accumulation of carbon could be controlled with co-feeding oxygen to the reactor, process called oxy-reforming of ethanol, and using ceria as support. However, stability tests showed that catalyst deactivation may also occur by oxidation of metal sites. The ignition of the reforming process takes place in a microregion at the entrance of the catalyst bed where ethanol is fully oxidized, releasing energy and increasing the local temperature. Spatial-resolved X-ray absorption spectroscopy analyses showed that the ratio $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ is much greater than one inside this microregion. The high local temperature and the presence of oxidized species in the entrance of the bed produce the appropriate conditions which lead the Co^{2+} ions to diffuse into the defect spinel structure of γ -alumina, leading to loss of potentially active sites for reforming of ethanol. This phenomenon is unleashed as a wave that propagates from the entrance of the bed downstream to the regions where Co^{2+} species exist. However, one can prevent the diffusion of Co^{2+} species to the structure of γ -alumina using aluminates as supports.

Keywords: Hydrogen production. Ethanol reforming. Cobalt-supported catalysts. Stability. Deactivation mechanisms. *In situ* XAFS.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

“Sim, meus amigos, eu acredito que a água será um dia utilizada como combustível, que o hidrogênio e o oxigênio que a constituem, utilizados isoladamente ou simultaneamente, fornecerão uma fonte de calor e de luz inesgotáveis, de uma intensidade que o carvão não pode ter. Um dia, os porões dos navios a vapor e os tenders das locomotivas, ao invés de carvão, serão abastecidos com estes dois gases comprimidos, que queimarão nos foyers com uma enorme potência calorífica. Portanto, nada a temer. Enquanto esta terra for habitada, ela fornecerá as necessidades de seus habitantes, e a eles nunca faltará luz ou calor, e nem os recursos dos reinos vegetal, mineral ou animal.”

(Júlio Verne)

O hidrogênio é utilizado como reagente ou intermediário em uma grande variedade de processos químicos, petroquímicos e metalúrgicos. No refino do petróleo, por exemplo, o enxofre presente em frações do petróleo reage com o hidrogênio e é removido na forma de sulfeto de hidrogênio pelo processo de hidrodessulfurização [1-3]. No hidrocraqueamento, frações de hidrocarbonetos pesados são quebradas a hidrocarbonetos mais leves na presença de hidrogênio e de um catalisador bifuncional [2, 4-6]. O hidrogênio é também aplicado na produção de amônia, processo conhecido como Haber-Bosch¹. Nesta reação, o hidrogênio reage com nitrogênio na presença de um catalisador de ferro em temperaturas de aproximadamente 673 K para produzir amônia e energia [2]. A maior preocupação em relação ao hidrogênio refere-se à sua disponibilidade e formas de armazenagem. A eletrólise da água, por exemplo, produz hidrogênio e oxigênio, mas requer eletricidade como fonte de energia. É preciso fornecer energia para o processo através de fontes primárias, tais como energias solar,

¹ Em homenagem a Fritz Haber, que descobriu o processo de produção de amônia a partir do nitrogênio atmosférico em laboratório, e Carl Bosch, que foi encarregado pela empresa BASF, onde trabalhava, de aplicar o processo em escala de produção industrial.

térmica, nuclear, entre outras [7, 8]. Desta forma, o uso do hidrogênio como intermediário só é viável nos casos em que não existem meios de usar a fonte primária diretamente. Neste caso, o hidrogênio funciona como um vetor energético [7].

Atualmente, a produção comercial de hidrogênio é feita pela reforma catalítica a vapor do metano, principal constituinte do gás natural [9], e em refinarias, pela oxidação parcial de hidrocarbonetos mais pesados [9, 10]. Na reforma catalítica a vapor do metano, uma molécula de metano reage com uma molécula de água em temperaturas elevadas na presença de um metal de transição, como o níquel, gerando monóxido de carbono e hidrogênio [11, 12]. A reforma catalítica a vapor do etanol (RVE) é uma alternativa ao processo comercial. Neste caso, é preciso que haja a quebra da ligação C-C em sítios metálicos, que é termodinamicamente prevista ocorrer em temperaturas de aproximadamente 623 K [13].

Estudos teóricos de mecânica quântica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) aplicados à decomposição do etanol em superfícies Pt(111) sugerem que a abstração do hidrogênio atômico do grupo hidroxila leva à formação de intermediários OC-CH_x e, subseqüentemente, à quebra da ligação C-C, gerando espécies CO e CH_x [14, 15]. Dados experimentais obtidos para a reforma a vapor do etanol em catalisadores de cobalto e níquel suportados indicam que a hidrogenação de espécies CH_x a CH₄ é favorecida em temperaturas baixas [16, 17], o que está de acordo com os resultados teóricos [14, 15]. A formação de metano, que é indesejável caso se objetive maximizar a produção de hidrogênio, pode ser evitada usando metais de transição que possuam alta reatividade com espécies CH_x, favorecendo a decomposição destas espécies a carbono e hidrogênio por um mecanismo pirolítico [18]. Por outro lado, a utilização destes metais implica em alta atividade para a quebra da ligação C-C, o que pode resultar em taxas de acúmulo de carbono elevadas. Neste caso, a presença de oxigênio atômico é crucial para oxidar o carbono acumulado e restabelecer o acesso aos sítios catalíticos. Metais que possuem baixa ocupação dos orbitais *d* interagem fortemente com o oxigênio e possuem alta atividade para a quebra da ligação C-C. No entanto, se estas propriedades não estiverem equilibradas de um ponto de vista cinético, pode ocorrer desativação do catalisador devido ao bloqueio dos sítios ativos pelo carbono acumulado ou devido à oxidação das partículas metálicas. Cobalto [17, 19] e ródio [20, 21] são exemplos de metais ativos para a reforma do etanol e que possuem baixa ocupação dos orbitais *d*.

O desempenho dos catalisadores é também influenciado pela natureza do suporte, que pode levar à formação de subprodutos. Suportes com superfícies ácidas favorecem a formação

de etileno pela desidratação do etanol, e de outros subprodutos pela condensação do acetaldeído [16, 22, 23]. Desta forma, é preciso utilizar suportes que facilitem a transferência de oxigênio do meio reacional para a partícula metálica para promover a oxidação do carbono acumulado, mas que possuam baixa atividade para a formação de subprodutos. Recentemente, tem-se estudado os processos de reforma a vapor e reforma a vapor do etanol com coalimentação de oxigênio utilizando catalisadores de cobalto suportados em vários óxidos, tais como Al_2O_3 , MgO , ZnO , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e MgAl_2O_4 [24-34]. Apesar da obtenção de valores altos para a atividade e seletividade a hidrogênio, os catalisadores desativam significativamente, o que é geralmente atribuído à sinterização ou oxidação das partículas de cobalto e ao acúmulo de carbono.

O acúmulo de carbono é fortemente dependente das condições de reação, tais como temperatura, pressão e razões molares água/etanol e oxigênio/etanol na alimentação ao reator [13]. A coalimentação de oxigênio aumenta significativamente a taxa de gaseificação do carbono, mas pode aumentar também o grau de oxidação das partículas de cobalto, diminuindo a atividade do catalisador [35-38]. No entanto, a oxidação do cobalto pode ser controlada com a adição de metais nobres como rutênio e ródio ou então com a utilização de cobre [39]. Desta forma, é de fundamental importância entender como o estado de oxidação das partículas de cobalto é influenciado pela composição da mistura reacional, o tipo de suporte e a presença de um promotor. De posse destas informações, será possível balancear as melhores condições para reformar o etanol com um catalisador apropriado, evitando a desativação por acúmulo de carbono ou oxidação do cobalto. É importante ressaltar que as mudanças no estado de oxidação do cobalto ainda não foram estudadas em condições de reação usando técnicas de caracterização *in situ*, tais como a Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*). A utilização de tais técnicas é ainda um desafio que está sendo superado com o trabalho e dedicação de vários grupos de pesquisa ao redor do mundo.

Neste trabalho, são analisadas as mudanças de fase estruturais do cobalto em catalisadores promovidos ou não por platina ou cobre, suportados em Al_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4 e $\text{CeO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ e submetidos a condições de reforma a vapor (RVE) e reforma a vapor do etanol com coalimentação de oxigênio (RVO). O trabalho é introduzido por uma revisão bibliográfica (Capítulo 2) seguida de uma seção experimental (Capítulo 3), na qual são descritos os métodos de preparação dos suportes e catalisadores, as técnicas de caracterização e os testes catalíticos. As caracterizações e testes catalíticos foram

conduzidos em dois grupos de catalisadores distintos: (1) catalisadores de cobalto promovidos por platina e suportados em uma combinação de γ -alumina e óxidos de cério ou lantânio, sintetizados por Liberatori [40], e (2) catalisadores de cobalto promovidos por cério ou cobre e suportados em aluminato de magnésio, sintetizados neste trabalho. A seção de resultados e discussão foi dividida em duas partes (Capítulos 4 e 5), cada uma contemplando os resultados obtidos com cada um dos grupos de catalisadores mencionados anteriormente. Após os resultados, seguem-se as conclusões gerais e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Foram realizados diversos tipos de caracterizações *in situ* em função da temperatura e das condições de alimentação do reator com ambos os grupos de catalisadores. As reações também foram conduzidas em um reator capilar, no qual foi possível verificar uma forte dependência do estado de oxidação do catalisador com o eixo longitudinal do leito catalítico. Os experimentos visaram contribuir para a elucidação de questões relativas aos processos de reforma catalítica do etanol na presença de catalisadores de cobalto, tais como (i) a sensibilidade da estabilidade em relação à quantidade de oxigênio alimentada ao reator, (ii) a importância da natureza do suporte para a estabilidade do catalisador e (iii) as possíveis causas de desativação e as formas de evitá-las. Espera-se que as desativações por oxidação das partículas de cobalto ou por acúmulo de carbono sobre os sítios ativos possam ser controladas com a manipulação do tamanho de partículas associada à composição correta de reagentes. A manipulação do tamanho de partículas é feita pela manipulação do suporte, da carga de cobalto impregnada e pela adição de promotores como platina ou cobre.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“Transportai um punhado de terra todos os dias e fareis uma montanha.”

(Confúcio)

2.1. Produção comercial de hidrogênio

A reforma catalítica a vapor do metano (RVM), principal constituinte do gás natural, foi desenvolvida na década de 1930 e é o processo industrial mais econômico para produzir hidrogênio atualmente [41]. Neste processo, água reage com metano na presença de um catalisador metálico para formar gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 1). Como a reforma a vapor do metano é uma reação endotérmica, é necessário fornecer energia ao reator. Conseqüentemente, o processo é normalmente conduzido em temperaturas relativamente altas, variando de 973 a 1173 K [42, 43]. Em uma segunda etapa, uma quantidade adicional de hidrogênio é obtida através da reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês *Water-Gas Shift*) (Equação 2). A reação WGS é moderadamente exotérmica e a conversão de equilíbrio do monóxido de carbono diminui com o aumento da temperatura [43, 44].

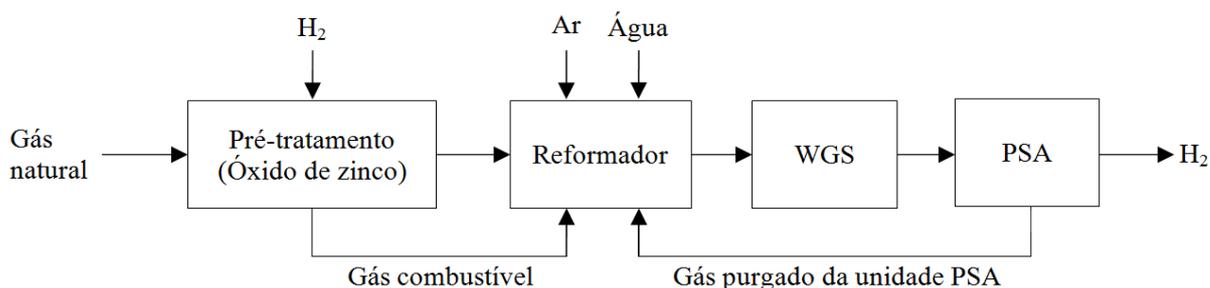


O gás de síntese é utilizado em diversos processos industriais incluindo a síntese de metanol e éter dimetílico, produção de amônia pelo método Haber-Bosch, hidroformilação de olefinas a aldeídos, entre outros. Mais particularmente, o gás de síntese é a alimentação para a síntese de Fischer-Tropsch, método utilizado para produzir biocombustíveis líquidos

sintéticos. O hidrogênio puro é utilizado em diversas sínteses orgânicas e etapas do processamento de petróleo, tais como carbonilação, hidrodessulfurização e hidrocrackeamento. Além destas utilizações, o hidrogênio é a principal fonte de alimentação das células combustíveis, utilizadas para armazenagem de energia [45].

Um fluxograma simplificado do processo de reforma catalítica a vapor do metano pode ser visualizado na Figura 2.1.

Figura 2.1 Fluxograma simplificado de uma unidade de reforma catalítica a vapor do metano.



Fonte: Ávila-Neto [46] (p. 36).

O processo é constituído de quatro etapas básicas. O gás natural é primeiramente tratado cataliticamente com hidrogênio em um processo de dessulfurização. Este tratamento é feito, primeiramente, através da hidrogenação do enxofre orgânico com a produção de sulfeto de hidrogênio e, posteriormente, pela remoção desta espécie em um processo de adsorção, utilizando, por exemplo, óxido de zinco. Em seguida, o gás natural pré-tratado recebe uma quantidade de vapor de água e é reformado no reformador (Equação 1). Tradicionalmente utilizam-se catalisadores de níquel inseridos em reatores tubulares situados dentro de um forno em contato direto com fogo. Metais nobres como rutênio, ródio, paládio, irídio e platina também são ativos para esta reação, mas não são utilizados em reatores industriais devido ao alto custo [18]. No processo comercial de produção de gás de síntese, o gás que deixa o reformador é resfriado a 493 K e submetido à reação WGS (Equação 2) em um conversor operado a baixas temperaturas², seguido de um processo de absorção de dióxido de carbono. Em processos mais modernos são utilizados conversores que operam a altas temperaturas³. Nesses conversores a conversão varia de 65 a 75%, sendo que aproximadamente metade da

² Do inglês *Low temperature shift (LTS) converter*.

³ Do inglês *High temperature shift (HTS) converter*.

quantidade de hidrogênio produzida é proveniente da água. O gás efluente do conversor é então purificado. As unidades com conversores de alta temperatura conseguem purificar o hidrogênio a frações maiores que 99% através da utilização de uma unidade geradora de gás (PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorber*) [46].

2.2. Produção de hidrogênio a partir do etanol

Após a segunda fase da crise do petróleo em 1973, quando os países árabes organizados na OPEP⁴ aumentaram o preço do petróleo em mais de 300%, o Brasil iniciou em 1975 o Programa Nacional do Álcool. O resultado em longo prazo foi o maior desenvolvimento em larga escala de combustíveis a base de álcool em todo o mundo [47]. A produção de etanol no Brasil na safra 2010/2011 excedeu 27,4 bilhões de litros [48], o que representa aproximadamente 24% da produção anual de petróleo no mesmo período no Brasil [49]. Aliando a alta produtividade e comercialização a baixos custos de etanol no Brasil ao fato de que este possui alta densidade de hidrogênio (comparado ao metano), é uma substância não-tóxica e de fácil manuseio e estocagem, pode-se considerar que a produção de hidrogênio a partir do etanol é um processo atrativo. Também importante é o fato de que o etanol é uma *commodity* renovável e que pode ser produzida, além da cana-de-açúcar no Brasil, a partir de resíduos agroindustriais, resíduos florestais e de algumas frações orgânicas de resíduos municipais [50].

2.2.1. Reforma a vapor do etanol

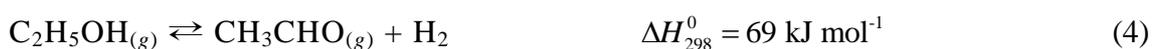
A reforma catalítica a vapor do etanol (RVE) é um complexo sistema de reações cujo mecanismo depende das condições de reação e do tipo de catalisador [17, 32, 51, 52]. No entanto, a RVE é representada de forma simplificada pela Equação 3, na qual a entalpia foi calculada a partir do estado padrão, ou seja, a 298,15 K e 1 atm, supondo que as espécies se encontram no estado gasoso.



⁴ Organização dos Países Exportadores de Petróleo.

De acordo com o fluxograma da Figura 2.2 e os dados da Tabela 2.1 a mistura água/etanol é pré-aquecida a 873 K e bombeada com uma pressão de 1,4 bar para dentro do reformador de leito fixo (REF). No caso do trabalho de Manzolini e Tosti [53], a operação do reformador foi simulada a 1103 K e 1,35 bar com razão água/etanol igual a três. No entanto, como a quebra da ligação C-C é termodinamicamente prevista ocorrer em torno de 623 K [13], não há necessidade de se operar o reformador em temperaturas tão altas. Devido à alta temperatura e baixa pressão dentro do reformador, a conversão de etanol é alta e a fração molar de monóxido de carbono (9%) é suficientemente alta para envenenar a membrana da célula combustível (Tabela 2.1). Para aumentar a fração molar de hidrogênio e reduzir a quantidade de monóxido de carbono, o gás de síntese gerado pelo reformador é submetido à reação WGS em dois tipos de conversores. O primeiro conversor (HTS) é operado em temperaturas altas e é separado do segundo conversor (LTS), operado em temperaturas baixas, por um trocador de calor, utilizado para diminuir a temperatura dos reagentes e aumentar a seletividade aos produtos da reação WGS. Sucessivamente, os efluentes do conversor LTS são alimentados a um reator (PROX, do inglês *preferential oxidizer*) onde ocorre a oxidação preferencial do monóxido de carbono. O PROX é utilizado com o intuito de diminuir a concentração de monóxido de carbono para valores inferiores a 10 ppm, requisito necessário para a alimentação do hidrogênio na célula combustível (PEM, do inglês *polymer electrolyte membrane fuel cell*).

Assim como a reforma a vapor do metano (Equação 1), a reforma a vapor do etanol é um processo endotérmico, sendo necessário fornecer energia ao reator. Apesar de ser operado entre 623 e 823 K, o reator utilizado na reforma do etanol opera em temperaturas menores que o reator utilizado na reforma do metano (ver Seção 2.1). De acordo com Ribeiro *et al.* [17], a reação de reforma do etanol ocorre via pirólise. Neste tipo de caminho reacional, o hidrogênio presente no grupo hidroxila da molécula de etanol é extraído e a espécie etóxi formada ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$) se adsorve à superfície catalítica. A desidrogenação do etanol ocorre quando a espécie etóxi é dessorvida, gerando acetaldeído e hidrogênio molecular (Equação 4).



Caso contrário, se a interação da espécie etóxi com o catalisador for suficientemente alta para evitar sua dessorção, a ligação C-C é quebrada em sítios metálicos específicos, gerando espécies CH_x^* e CO^* adsorvidas. Enquanto a espécie CO^* é facilmente oxidada ou

desorvida, as espécies CH_x^* podem seguir dois caminhos distintos, dependendo do tipo de catalisador e da temperatura: (i) sofrem hidrogenação através de um rearranjo ainda na etapa de quebra da ligação C-C para formação de metano ou, (ii) quando adsorvidas após quebra da ligação C-C, sofrem desidrogenação sucessiva com formação de carbono (C^*) e hidrogênio. Para que a reação de reforma ocorra, o carbono formado deve ser oxidado com espécies O^* provenientes da água, gerando monóxido de carbono. O sistema de equações envolvendo as etapas de conversão do acetaldeído a metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono é representado pela Equação 5 (reação de decomposição do acetaldeído), Equação 6 (reação de gaseificação do carbono) e pela reação WGS (Equação 2).

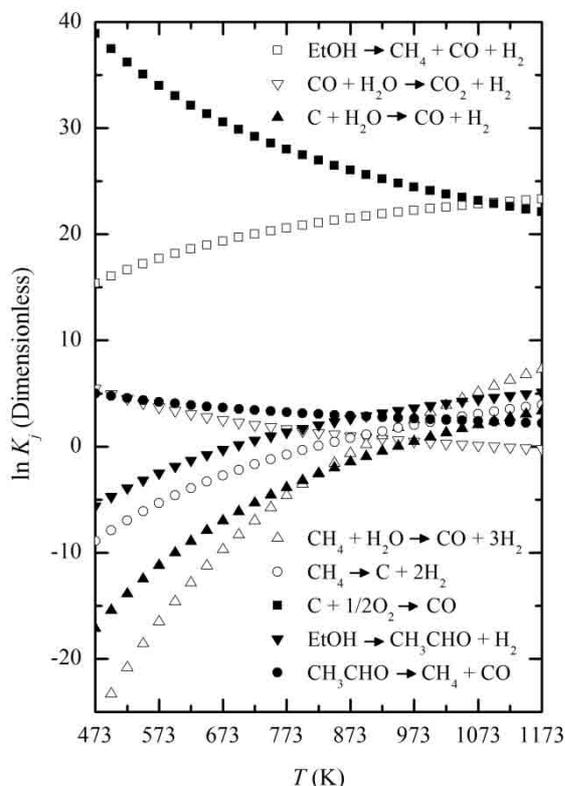


Termodinamicamente, a seletividade ao hidrogênio é favorecida em temperaturas maiores que 900 K [13, 54]. Por outro lado, a operação do reator em temperaturas muito elevadas pode acarretar em sinterização do catalisador e perda de área específica [55, 56] (ver Seção 2.2.2). De acordo com de Ávila *et al.* [13], o valor da constante de equilíbrio da reação WGS (K_{WGS}) decresce com o aumento da temperatura e é igual a 2,3 a 900 K (Figura 2.3). Este valor não é suficientemente baixo para deslocar o equilíbrio da reação WGS em direção à formação dos reagentes, ou seja, monóxido de carbono e água. Por outro lado, os valores das constantes de equilíbrio da reação RVM (Equação 1) e da Equação 6 aumentam com o aumento da temperatura e, a 900 K, são iguais a 0,2 e -0,9, respectivamente.

2.2.2. Desativação por sinterização das partículas metálicas

Em catálise, sinterização é o fenômeno definido pelo crescimento de partículas metálicas e pelas mudanças na distribuição de tamanho das mesmas devido à exposição dos catalisadores durante longos períodos de tempo a condições severas de operação (temperatura e pressão parcial de água elevadas). Desta forma, as temperaturas elevadas utilizadas na reforma do etanol (Seção 2.2.1) tornam a sinterização um problema generalizado para este processo. Os efeitos da sinterização envolvem a perda de atividade e, em alguns casos, mudanças de seletividade a algumas reações [57].

Figura 2.3 Logaritmos neperianos das constantes de equilíbrio de algumas reações relacionadas ao mecanismo de reforma do etanol em função da temperatura.



Fonte: reimpresso de de Ávila *et al.* [13] (p. 4387) com permissão da editora Elsevier.

A literatura reporta três mecanismos distintos para a sinterização: (i) migração de partículas e coalescência, (ii) emissão atômica e recaptura (também chamado Amadurecimento de Ostwald), e (iii) transporte na fase gasosa. No primeiro mecanismo, migração de partículas e coalescência, as partículas metálicas migram sobre a superfície do suporte em um movimento aleatório. Quando duas partículas colidem uma com a outra, ocorre a coalescência das mesmas com a formação uma terceira partícula com diâmetro maior. O segundo mecanismo, emissão atômica e recaptura, envolve a difusão de átomos sobre a superfície do suporte. De acordo com a equação de Gibbs-Thomson (não mostrada), o potencial químico de partículas pequenas é maior do que o potencial químico de partículas maiores. Desta forma, os átomos se difundem preferencialmente das partículas menores (que possuem potencial químico maior) para as partículas maiores (que possuem potencial químico menor), o que aumenta a distribuição de tamanho médio destas partículas. O terceiro mecanismo, transporte na fase gasosa, envolve a mesma força motriz para o crescimento das partículas descrita no segundo mecanismo. No entanto, o mecanismo de transporte ocorre

através da evaporação dos átomos pertencentes às partículas menores com sucessiva precipitação destes mesmos átomos nas partículas maiores [58].

Alguns autores [59-63] reportaram que a queda de atividade de catalisadores durante processos de reforma do etanol era devida à sinterização das partículas metálicas. Cavallaro *et al.* [63] não detectaram indícios de carbono depositado em catalisadores 5% Rh/Al₂O₃ após reforma a vapor com coalimentação de oxigênio (RVO). Eles sugeriram que o carbono deve ter sido parcialmente ou completamente oxidado a Co_x e H₂O pelo oxigênio alimentado. Desta forma, como estas são reações exotérmicas, a energia liberada na forma de calor deve ter contribuído para a sinterização das partículas. De fato, durante testes de estabilidade a 923 K em RVE com catalisadores de paládio, ródio, níquel e cobalto suportados em MgO, Frusteri *et al.* [61] relataram que a queda de atividade estava diretamente relacionada com o aumento do tamanho das partículas metálicas. O aumento de tamanho das partículas foi determinado por MET das amostras frescas e das amostras utilizadas nos testes de estabilidade.

Uma das formas de evitar a sinterização das partículas metálicas na presença de vapor em temperaturas elevadas de reação é a manipulação do suporte. Foi reportado que a interação de partículas metálicas de irídio [59, 60] e ródio [62] com céria pode prevenir o crescimento das mesmas durante processos de RVE, oxidação parcial do etanol (OPE) e RVO a 923 K. Assim, a área de contato entre a partícula e o suporte é mantida relativamente constante, o que mantém a estabilidade dos catalisadores.

2.2.3. Desativação por acúmulo de carbono

A dessorção de metano na reforma do etanol é indesejável, pois a molécula possui hidrogênio em sua composição e, conseqüentemente, diminui a seletividade ao hidrogênio molecular. Entretanto, a dessorção de metano pode ser evitada com a utilização de metais de transição que possuem baixa ocupação dos orbitais *d* e, conseqüentemente, são muito reativos com as espécies CH_x*, favorecendo a decomposição destas espécies a carbono e hidrogênio [18] (Equação 7). O problema com a utilização destes metais é que, além de aumentarem a reatividade com as espécies CH_x, aumenta-se também a atividade para a quebra da ligação C-C, o que pode levar ao aumento da taxa de acúmulo de carbono.

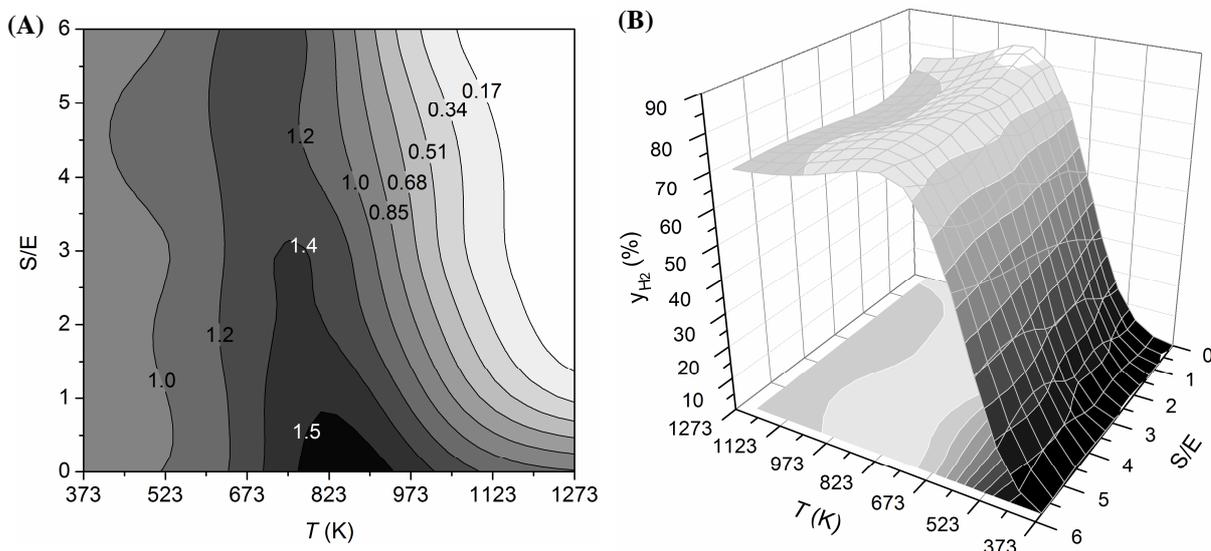
Além da decomposição do metano através da desidrogenação sucessiva de espécies CH_x* com formação de carbono e hidrogênio [18] (Equação 7) e através do sentido reverso da reação de gaseificação do carbono [64] (Equação 6), as rotas para a deposição de carbono

também incluem a reação de Boudouard [65] (Equação 8) e a decomposição do etileno [66] (Equação 9).



A contribuição de cada reação na formação de carbono depende das condições de reação e do tipo de catalisador. Enquanto temperaturas baixas favorecem a formação de carbono pelo reverso da reação 6 e pela reação 8, temperaturas altas favorecem as reações 7 e 9 [67, 68]. Os resultados termodinâmicos de de Ávila *et al.* [13] (Figura 2.4-A) indicam uma região de máxima formação de carbono em 773 K para alimentação água/etanol na razão molar de três. Após 773 K, a taxa de formação de carbono diminui linearmente com o aumento da temperatura.

Figura 2.4 Resultados de equilíbrio termodinâmico para a reforma a vapor do etanol em função da temperatura e da razão molar água/etanol (S/E, do inglês *steam to ethanol ratio*): (A) mol de carbono formado por mol de etanol alimentado e (B) fração molar de hidrogênio em base seca.



Fonte: reimpressão de de Ávila *et al.* [13] (p. 4388) com permissão da editora Elsevier.

A alimentação de um excesso de água ao reator é uma forma de aumentar a taxa de oxidação do carbono, diminuindo conseqüentemente seu acúmulo na superfície do catalisador

e preservando a fração molar ao hidrogênio [69]. Este fato é termodinamicamente [13] e experimentalmente comprovado [19]. Na Figura 2.4-A é possível ver que a formação de carbono diminui sensivelmente aumentando-se a razão água/etanol de três para seis (em temperaturas maiores que 823 K). Song e Ozkan [19] conseguiram controlar o acúmulo de carbono em catalisadores de cobalto promovidos com CeO_2 alimentando o reator com uma razão molar água/etanol igual a dez.

Entretanto, além do aspecto técnico relacionado à limpeza da superfície catalítica devido ao aumento da taxa de oxidação do carbono depositado, a alimentação de um excesso de água possui também uma relevância econômica. A etapa de destilação do etanol em usinas de cana-de-açúcar para obter-se etanol hidratado envolve um alto custo operacional. A obtenção de etanol anidro requer uma segunda etapa de destilação, ainda mais cara, denominada destilação azeotrópica, na qual se utiliza cicloexano como solvente [70]. Neste sentido, seria possível reaproveitar a água presente no etanol hidratado (composto de 95,1 a 96% de etanol em volume [71]) obtido após a primeira etapa da destilação como alimentação para o reator de reforma do etanol, evitando-se a utilização do etanol anidro, o que diminuiria significativamente o custo de produção [72].

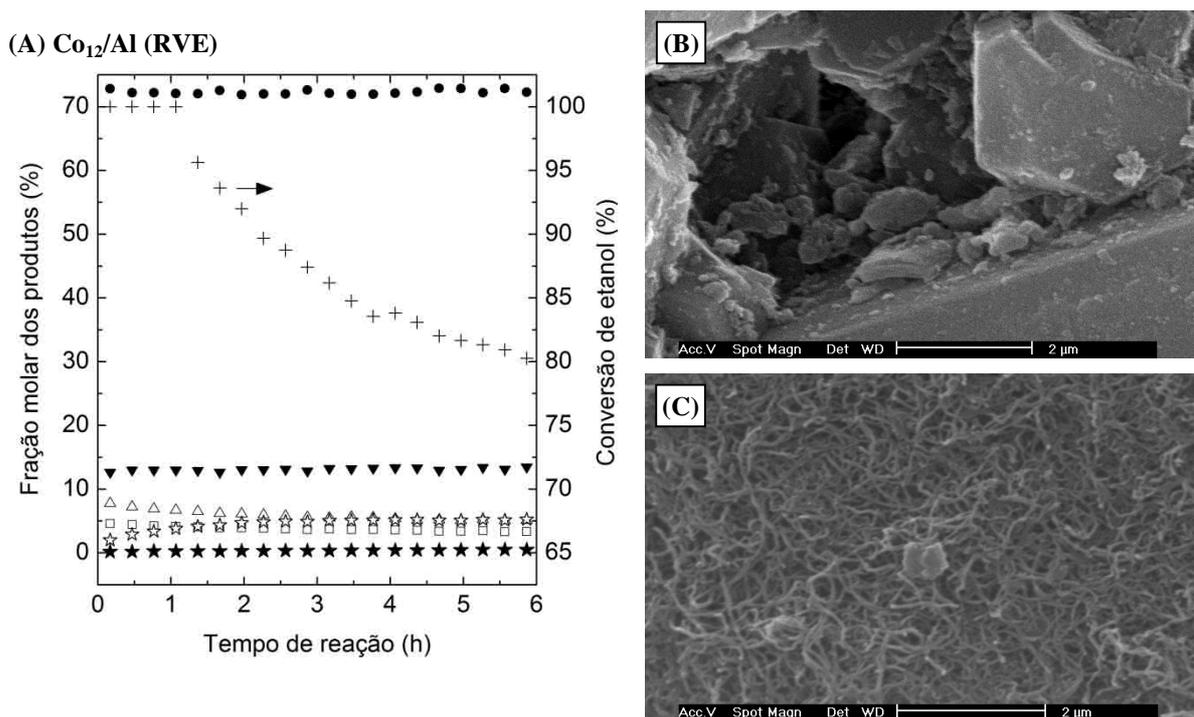
Liberatori [40] realizou testes de estabilidade com um catalisador contendo 12% de cobalto em massa suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Co_{12}/Al) em condições de reforma a vapor do etanol na temperatura de 773 K com razão água/etanol igual a três e tempo de residência dos reagentes no leito catalítico de 0,26 minutos. Os procedimentos de redução e reação utilizados pela autora são idênticos aos descritos na Seção 3.3.2 deste trabalho. A Figura 2.5 mostra uma reprodução dos resultados obtidos.

A conversão de etanol em RVE com o catalisador Co_{12}/Al sofre uma queda constante após aproximadamente 1 h de reação (Figura 2.5-A). A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador usado (Figura 2.5-C) revela a formação de uma grande quantidade de carbono filamentosos se comparada à amostra calcinada (Figura 2.5-B). O teste de estabilidade foi complementado por análise termogravimétrica (ATG), aquecendo-se a amostra usada em atmosfera oxidante (5% O_2/N_2 em volume) de 298 a 1273 K. A taxa de acúmulo de carbono obtida ($r_{\text{carbono}} = 24,9 \text{ mg}_{\text{carbono}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) permitiu concluir que, de fato, a formação e acúmulo de carbono filamentosos foram os fatores determinantes da desativação na reforma a vapor do etanol.

Testes de estabilidade em condições de RVE com razão água/etanol igual a três foram também realizados com catalisadores compostos por 12% de cobalto em massa promovidos

ou não por 0,05% de platina em massa e suportados em óxidos mistos de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40]. As taxas de acúmulo de carbono obtidas por ATG das amostras usadas são mostradas na Tabela 2.2.

Figura 2.5 Teste de estabilidade em atmosfera de RVE para o catalisador Co_{12}/Al : (A) fração molar dos produtos em função do tempo de reação e MEV da amostra (B) calcinada e (C) usada. Condições de reação: $T = 773\text{ K}$, razão molar água/etanol = 3, tempo de residência total = 0,26 min. Legenda: (●) H_2 , (▼) CO_2 , (Δ) CO , (□) CH_4 , (★) etileno e (☆) acetaldeído.



Fonte: Liberatori [40] (p. 128 e 132).

Tabela 2.2 Taxas de acúmulo de carbono em atmosferas de RVE e RVO para os catalisadores de cobalto suportados em γ -alumina.

Amostra	Co_{12}/Al	$\text{Co}_{12}/\text{LaAl}$	$\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$	$\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$	$\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{LaAl}$	$\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$
$r_{\text{carbono,RVE}}$ ($\text{mg}_{\text{carbono}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	24,9	34,1	16,5	39,1	78,4	61,6
$r_{\text{carbono,RVO}}$ ($\text{mg}_{\text{carbono}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	1,7	2,1	0,1	2,5	3,3	0,3

Fonte: reprodução dos dados obtidos por Liberatori [40] (p. 140).

É possível ver na Tabela 2.2 que o catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ apresentou a menor taxa de acúmulo de carbono em RVE, mas a taxa se acentuou quando o catalisador foi promovido com platina ($\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$). Apesar de o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ser considerado menos eficiente que os óxidos mistos $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na transferência de oxigênio via dióxido de carbono e água para a oxidação do carbono adsorvido, a taxa de acúmulo de carbono no

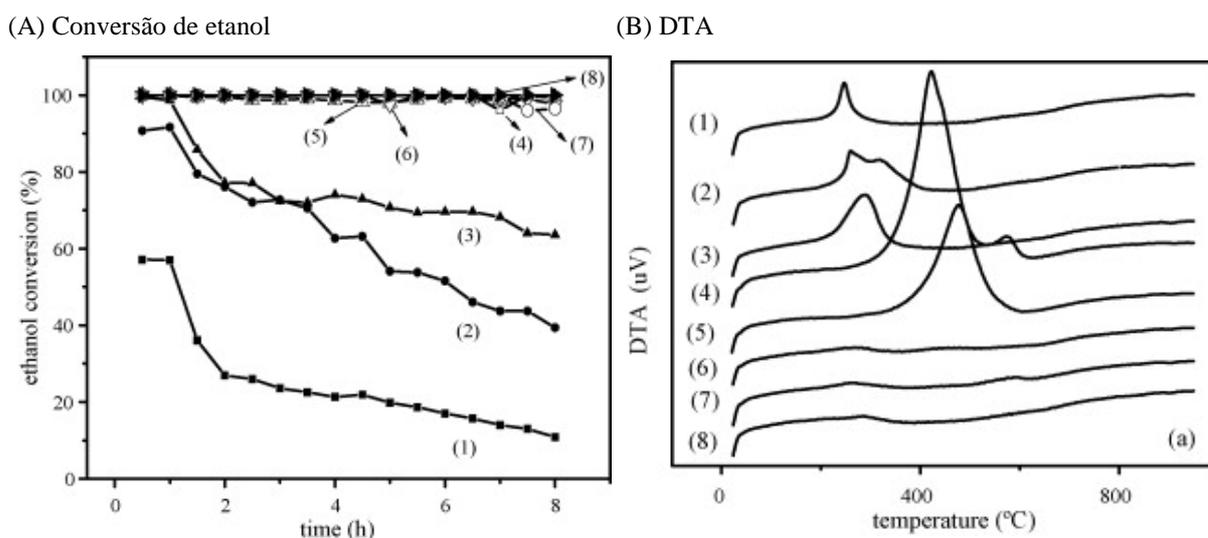
catalisador Co_{12}/Al apresentou a mesma ordem de grandeza das taxas dos catalisadores $\text{Co}_{12}/\text{LaAl}$ e $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$. É preciso enfatizar que o efeito do cério na oxidação dos depósitos de carbono foi previamente observado em RVE com razão água/etanol igual a três [19].

2.2.4. Natureza do carbono formado

A literatura reporta a formação de diferentes tipos de carbono tais como carbono encapsulado (ou coque), carbono pirolítico e carbono filamentosos. No entanto, apenas os dois primeiros tipos levam à desativação do catalisador [73]. Isto porque o carbono filamentosos não desativa o catalisador diretamente. Ele se acumula continuamente e pode levar ao bloqueio da passagem de reagentes no leito catalítico ou então à quebra das pastilhas de catalisador [66].

Wang *et al.* [74] estudaram o efeito da temperatura de reação na taxa de acúmulo de carbono e na estabilidade de catalisadores de cobalto suportados em CeO_2 . Os resultados demonstraram uma grande taxa de desativação para operação do reator entre 623 e 723 K. No entanto, os catalisadores permaneceram estáveis entre 773 e 973 K (Figura 2.6-A).

Figura 2.6 Testes de estabilidade com catalisadores contendo 10% em massa de Co suportados em CeO_2 durante 8 h em condições de RVE a (1) 623 K, (2) 673 K, (3) 723 K, (4) 773 K, (5) 823 K, (6) 873 K, (7) 923 K e (8) 973 K: (A) conversão de etanol e (B) análise térmica diferencial (DTA) após os testes de estabilidade.



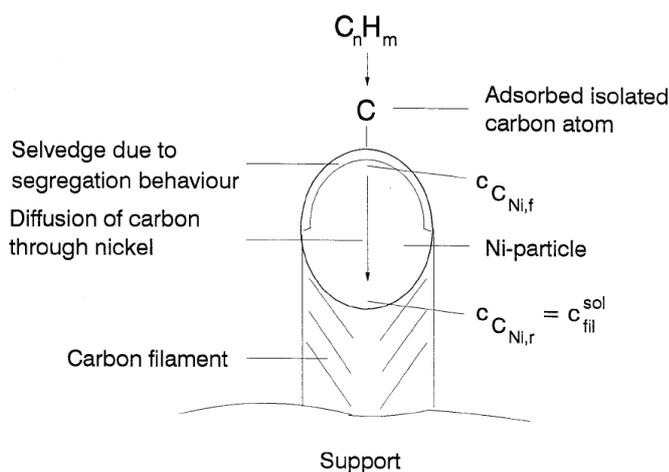
Fonte: reimpresso de Wang *et al.* [74] (p. 27) com permissão da editora Elsevier.

Após os testes de estabilidade foram realizadas análises termogravimétricas (ATG) nos catalisadores usados. A primeira derivada de ATG (DTA, do inglês *Differential Thermal*

Analysis), mostrada na Figura 2.6-B, indica uma alta taxa de acúmulo de carbono nos testes realizados entre 773 e 823 K, sendo que a taxa máxima encontra-se em 773 K. Após 823 K, a formação de carbono praticamente cessa. Os dados da Figura 2.6-B indicam que os produtos da desidrogenação ou desidratação do etanol são transformados em carbono encapsulado (ou coque) em temperaturas menores ou iguais a 723 K. O coque formado bloqueia os sítios de cobalto e desativam o catalisador. Nos casos em que a temperatura está compreendida entre 773 e 823 K, tem-se o aumento da taxa da reação de decomposição do metano (Equação 7) e da taxa da reação de Boudouard (Equação 8). Todavia, o carbono formado nestas temperaturas mais altas é do tipo filamentos, que não levam a desativações tão severas quanto o coque.

O mecanismo de crescimento do filamento de carbono não é bem compreendido, mas a descrição feita por Snoeck *et al.* [75, 76] parece ser bem aceita pela comunidade científica [73, 77-79]. O mecanismo proposto por Snoeck *et al.* [75] para a formação e crescimento de um filamento de carbono em uma partícula de níquel é ilustrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 Esquema representando o mecanismo de formação e crescimento de um filamento de carbono em uma partícula de níquel suportada.



Fonte: reimpresso de Snoeck *et al.* [75] (p. 242) com permissão da editora Elsevier.

O mecanismo da Figura 2.7 consiste (i) da decomposição da espécie gasosa que contém carbono na superfície da partícula metálica seguido (ii) da difusão dos átomos de carbono da superfície para o leito da partícula e (iii) da difusão dos átomos de carbono do leito da partícula para as faces da partícula que estão em contato com o suporte. A taxa de crescimento é mantida pela constante decomposição das espécies gasosas que contém carbono na

superfície da partícula e pela difusão dos átomos de carbono formados em direção ao leito da mesma. Devido a esta difusão, gera-se um gradiente de concentração de átomos de carbono da superfície (mais concentrada) para as camadas atômicas mais internas da partícula (menos concentrada). A relação entre a concentração de carbono superficial e interna pode ser descrita por isotermas de adsorção [80]. No entanto, foi proposto que a concentração de carbono na superfície da partícula em contato com a fase gasosa é diferente da concentração de carbono na face da partícula em contato com o suporte, e que esta diferença de concentração pode ser a força motriz para a difusão do carbono. Acredita-se que a taxa de formação do filamento de carbono é determinada por esta força motriz e que a iniciação deste processo acontece após a saturação das partículas metálicas pelos átomos de carbono.

Os dados experimentais obtidos por Wang *et al.* [74] (Figura 2.6) corroboram com os resultados experimentais de Romero-Sarria *et al.* [81] e Liberatori [40], e com as simulações termodinâmicas de de Ávila *et al.* [13]. De acordo com Romero-Sarria *et al.* [81], catalisadores de cobalto suportados aplicados a condições de reforma a vapor do etanol desativam mais rapidamente quando comparados a catalisadores de níquel. O motivo da desativação é a formação de carbono filamentosos sobre a superfície do catalisador. Neste caso, a formação de carbono foi controlada com a adição de pequenas quantidades de ródio.

Analisando-se os resultados dos trabalhos de Romero-Sarria *et al.* [81] e Liberatori [40], nos quais se verificou altas taxas de acúmulo de carbono em RVE entre 773 e 823 K, poder-se-ia propor a realização das reações em temperaturas menores que 773 K ou maiores que 823 K, de forma a tentar evitar a formação de carbono filamentosos. Todavia, apesar de os resultados termodinâmicos obtidos por de Ávila *et al.* [13] demonstrarem uma diminuição gradativa e pouco expressiva da formação de carbono em temperaturas menores que 773 K (Figura 2.4-A), a fração molar de hidrogênio diminui expressivamente nestas condições (Figura 2.4-B). Por outro lado, existe uma queda significativa do acúmulo de carbono com o aumento da temperatura a partir de 823 K, mas a fração molar de hidrogênio se mantém praticamente constante.

2.2.5. Reforma a vapor do etanol com coalimentação de oxigênio

A presença de oxigênio é crucial para oxidar o carbono acumulado e restabelecer o acesso aos sítios ativos. O oxigênio pode ser fornecido pela molécula de água na reforma a vapor ou então pelo oxigênio molecular. A oxidação dos sítios metálicos é um fator positivo

se o objetivo é oxidar o carbono acumulado. A coalimentação de oxigênio na reforma a vapor, processo denominado neste trabalho de reforma a vapor com coalimentação de oxigênio (RVO), pode ajudar no processo de oxidação do carbono. Além disto, a RVO permite uma ignição rápida dos reagentes, o que requer a utilização de um reator de menores proporções [82]. No entanto, sítios oxidados podem diminuir a seletividade aos produtos desejados.

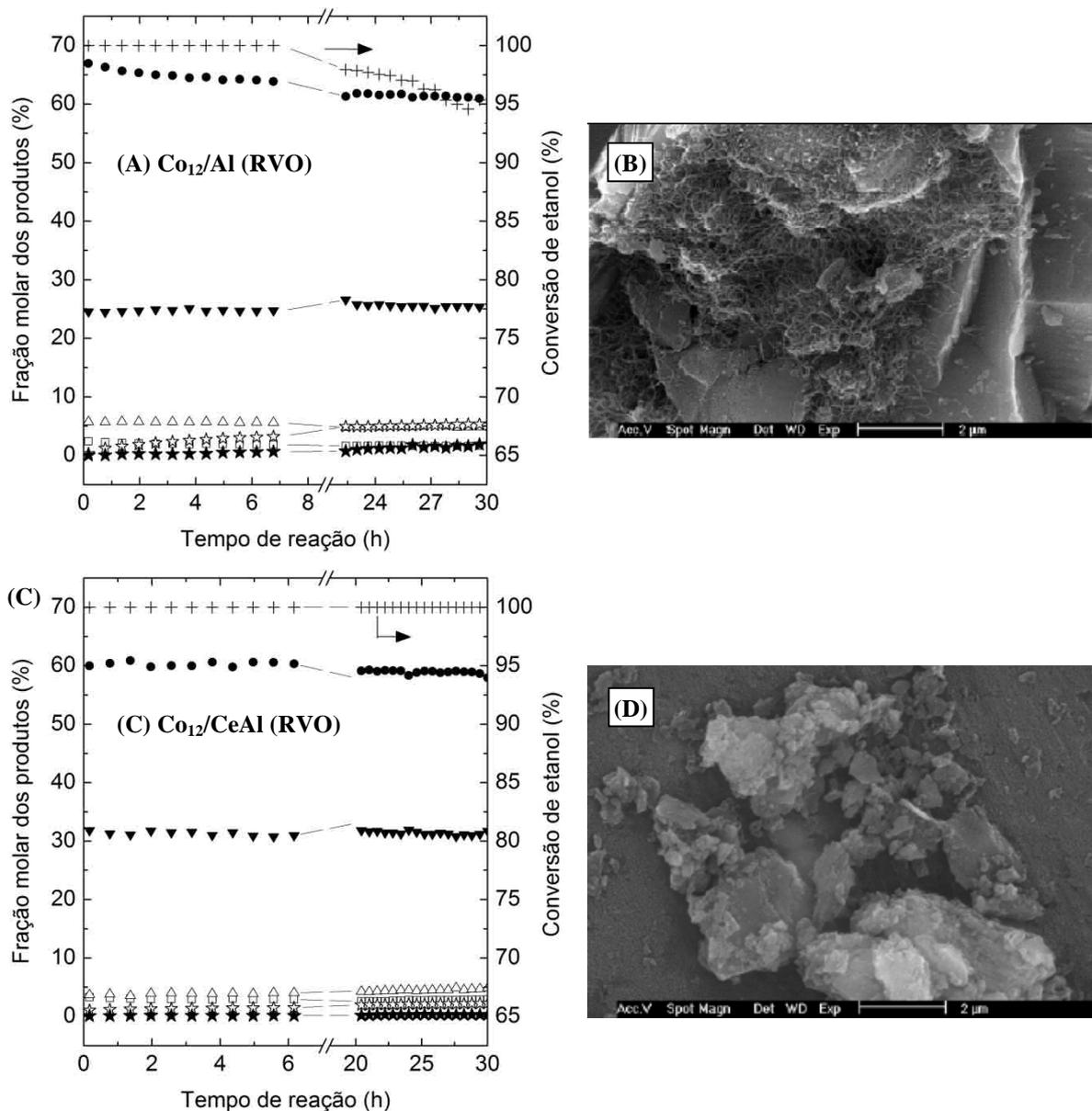
Liberatori [40] (p. 138 e 142) realizou testes de estabilidade com catalisadores contendo 12% em massa de cobalto suportados em γ -Al₂O₃ (Co₁₂/Al) e em óxidos mistos de CeO₂-Al₂O₃ (Co₁₂/CeAl) em condições de RVO na temperatura de 773 K com razão água:oxigênio:etanol de 3:0,5:1 e tempo de residência de 0,3 minutos. A Figura 2.8 mostra uma reprodução dos resultados obtidos pela autora.

Conforme previsto pela estequiometria das reações de reforma a vapor (Equação 3) e oxidação parcial do etanol (Equação 10), a fração de hidrogênio nos produtos diminui de 73% em condições de RVE (Figura 2.5-A) para aproximadamente 65% em condições de RVO (Figura 2.8-A) no catalisador Co₁₂/Al. Além disto, a quantidade de dióxido de carbono produzida em condições de RVE é visivelmente inferior que a quantidade produzida em condições de RVO, o que pode caracterizar tanto o aumento da taxa de oxidação do carbono quanto a taxa de oxidação do monóxido de carbono. A coalimentação de oxigênio ao processo de reforma a vapor com o catalisador Co₁₂/Al diminuiu sensivelmente a taxa de acúmulo de carbono (Tabela 2.2). Todavia, apesar da queda da taxa de acúmulo de carbono em RVO, o catalisador Co₁₂/Al apresentou uma leve queda de conversão após 30 h de reação, o que pode ser explicado pela formação de carbono filamentosos (Figura 2.8-B), ainda que em menores quantidades que no processo RVE. Por outro lado, o catalisador promovido com cério (Co₁₂/CeAl) permaneceu estável durante 30 h de reação (Figura 2.8-C) e a micrografia eletrônica de varredura (Figura 2.8-D) evidencia a ausência de filamentos de carbono.



De forma geral, para todos os catalisadores sintetizados por Liberatori [40], as taxas de acúmulo de carbono são menores em RVO quando comparadas às taxas em RVE (Tabela 2.2). No entanto, mesmo em condições de RVO, as micrografias eletrônicas de varredura das amostras usadas evidenciaram a presença de filamentos de carbono com exceção da amostra Co₁₂/CeAl, cuja superfície permaneceu limpa após a reação.

Figura 2.8 Testes de estabilidade em atmosfera de RVO para os catalisadores Co_{12}/Al e $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$: (A e C) fração molar dos produtos em função do tempo de reação e (B e D) MEV das amostras usadas. Condições de reação: $T = 773 \text{ K}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{etanol} = 3:0,5:1$, tempo de residência total = 0,3 min. Legenda: (●) H_2 , (▼) CO_2 , (△) CO , (□) CH_4 , (★) etileno e (☆) acetaldeído.



Fonte: Liberatori [40] (p. 138 e 142).

2.3. Estruturas óxidas e metálicas do cobalto

Sabe-se que o tratamento de catalisadores de cobalto com hidrogênio na faixa de temperatura entre 473 e 673 K leva a um processo de redução do cobalto em duas etapas (Equações 11 e 12) com óxido de cobalto II (CoO) agindo como intermediário [31, 83-85].



Os dados cristalográficos das espécies óxidas e metálicas do cobalto mostradas nas Equações 11 e 12 podem ser visualizados na Tabela 2.3. A Figura 2.9 mostra as células unitárias de cada uma das estruturas cristalinas presentes na Tabela 2.3.

O óxido Co_3O_4 possui sistema cristalino cúbico e estrutura do tipo espinélio (grupo espacial $Fd3m$), com um cátion Co^{2+} ocupando um sítio tetraédrico e dois cátions Co^{3+} ocupando sítios octaédricos [93, 94]. Existem registros de síntese de cobalto espinélio em diversas morfologias em escala nanométrica, incluindo partículas, fios e fibras [95-97]. A utilização de sítios de Co_3O_4 como catalisador é realizada principalmente em reações de oxidação, tal como a oxidação do monóxido de carbono em baixas temperaturas [98, 99], mas também na metanação do monóxido de carbono [100].

O óxido de cobalto II (CoO) se cristaliza tipicamente em dois tipos de estruturas estáveis, ou seja, cúbica de face centrada (CoO-fcc^5 , grupo espacial $Fm3m$), com cátions Co^{2+} ocupando os vértices e as faces da célula unitária, semelhante ao cloreto de sódio, e na estrutura wurtzita⁶ (CoO-w , grupo espacial $P6_3mc$) com sistema cristalino hexagonal. Vários métodos de preparação de CoO-fcc são reportados na literatura, a maioria baseados no processo de decomposição térmica de precursores de cobalto em solventes constituídos por hidrocarbonetos [101-104]. No entanto, apenas alguns autores realizaram com sucesso a síntese de CoO-w [94, 103, 105].

O cobalto metálico é encontrado em três estruturas distintas: hexagonal (hcp, do inglês *hexagonal close-packed*), cúbica de face centrada (fcc, do inglês *face-centered cubic*) e em uma estrutura cúbica primitiva complicada, com vinte átomos presentes em um cubo de $6,3 \text{ \AA}$ de lado, semelhante à fase β do manganês elementar [106]. As estruturas hcp e fcc são mais comuns. A transformação alotrópica do $\text{Co}^0\text{-hcp}$ (grupo espacial $P6_3mmc$) em $\text{Co}^0\text{-fcc}$ (grupo espacial $Fm3m$) ocorre em temperaturas em torno de 700 K [31, 106]. Alguns estudos demonstram que esta é uma transformação reversível influenciada pela história térmica (taxas de aquecimento e resfriamento e números de ciclos de transformação) do metal [107, 108].

⁵ FCC, do inglês *Face-Centered Cubic*.

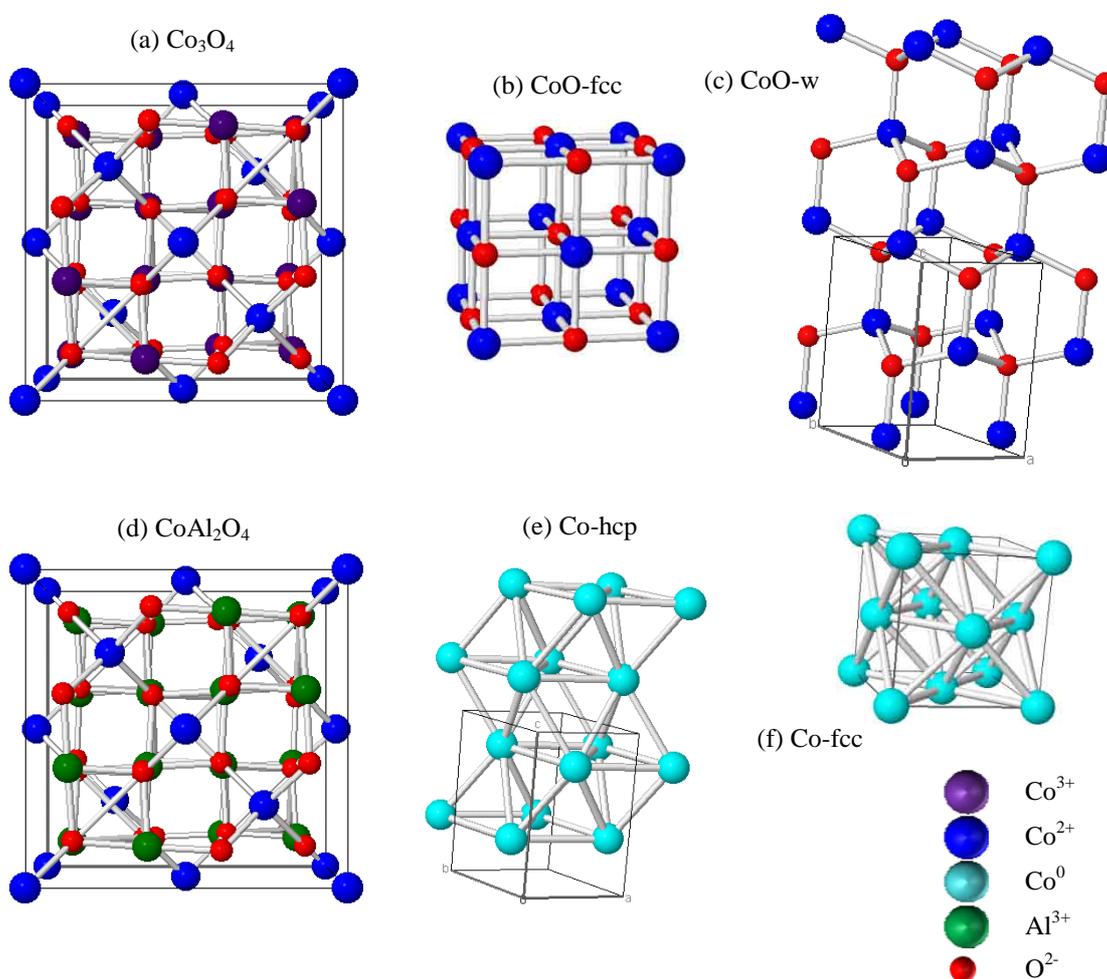
⁶ A estrutura do tipo wurtzita é pouco comum na natureza, sendo encontrada apenas no óxido de zinco (ZnO).

Tabela 2.3 Dados cristalográficos das principais espécies óxidas e metálicas do cobalto.

Espécie	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de rede			Ângulos		
			a	b	c	α	β	γ
Co ₃ O ₄ ^(a)	Cúbico	<i>Fd3m</i>	8,0835(6)	8,0835(6)	8,0835(6)	90	90	90
CoO-fcc ^(b)	Cúbico	<i>Fm3m</i>	4,25	4,25	4,25	90	90	90
CoO-w ^(c)	Hexagonal	<i>P6₃mc</i>	3,21	3,21	5,24	90	90	120
Co-hcp ^(d)	Hexagonal	<i>P6₃mmc</i>	2,506	2,506	4,069	90	90	120
Co-fcc ^(e)	Cúbico	<i>Fm3m</i>	3,5688	3,5688	3,5688	90	90	90
CoAl ₂ O ₄ ^(f)	Cúbico	<i>Fd3m</i>	8,104	8,104	8,104	90	90	90

Fontes: ^(a) Knop *et al.* [86], ^(b) Ok e Mullen [87], ^(c) Redman e Steward [88], ^(d) Kulesko e Seryagin [89], ^(e) Kohlhaas *et al.* [90] e ^(f) Furuhashi *et al.* [91]

Figura 2.9 Estruturas cristalinas das principais espécies óxidas e metálicas do cobalto.



Fonte: ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [92].

Lin *et al.* [31] estudaram a transformação alotrópica do cobalto hcp para fcc por difração de raios X *in situ* e concluíram que a reação de reforma do etanol é influenciada pela estrutura cristalina do cobalto. De acordo com os autores, a estrutura hexagonal é estável e

possui maior atividade que a estrutura fcc na temperatura de 623 K. No entanto, em temperaturas típicas de reforma do etanol (673 a 773 K), a transformação da fase hcp para fcc é inevitável e ocorrerá assim que a temperatura do reator se aproximar de 693 K. Por outro lado, os autores conseguiram estabilizar a fase hcp em temperaturas altas (≈ 873 K) promovendo-se o catalisador com céria (CeO_2).

Termodinamicamente, a transformação do óxido de cobalto espinélio em óxido de cobalto II é irreversível em condições de reforma do etanol [13, 109]. Desta forma, após a redução do cobalto espinélio, o cobalto deverá apresentar estados de oxidação variando entre o óxido de cobalto II e o cobalto metálico. Em temperaturas maiores que 430 K a redução de CoO a Co^0 é termodinamicamente espontânea e para temperaturas menores que 430 K, a formação de CoO é propiciada [13].

Outra estrutura importante e que pode ser encontrada em catalisadores de cobalto suportados é o aluminato de cobalto (CoAl_2O_4). Este material vem sendo utilizado como pigmento (comumente chamado de azul-cobalto ou *Thénard's blue*⁷) desde o século XVIII, mas pode também ser utilizado como catalisador em diversas reações tais como a oxidação do monóxido de carbono [110, 111] e a decomposição do peróxido de hidrogênio com o intuito de oxidar poluentes orgânicos ou inorgânicos [112]. Assim como o Co_3O_4 e vários outros óxidos ternários de estrutura AB_2O_4 , o aluminato de cobalto possui estrutura espinela (grupo espacial *Fd3m*). Neste caso, a diferença entre o Co_3O_4 e o CoAl_2O_4 é que, neste último, os cátions Co^{3+} que ocupam sítios octaédricos na estrutura do Co_3O_4 são substituídos por cátions Al^{3+} . Desta forma, o aluminato de cobalto possui um cátion Co^{2+} ocupando um sítio tetraédrico e dois cátions Al^{3+} ocupando sítios octaédricos. A reação em fase sólida entre óxidos de cobalto e alumínio com formação de CoAl_2O_4 requer temperaturas superiores a 1473 K [113]. Todavia, quando formado, o aluminato de cobalto possui grande estabilidade química e insolubilidade em soluções ácidas [113-115].

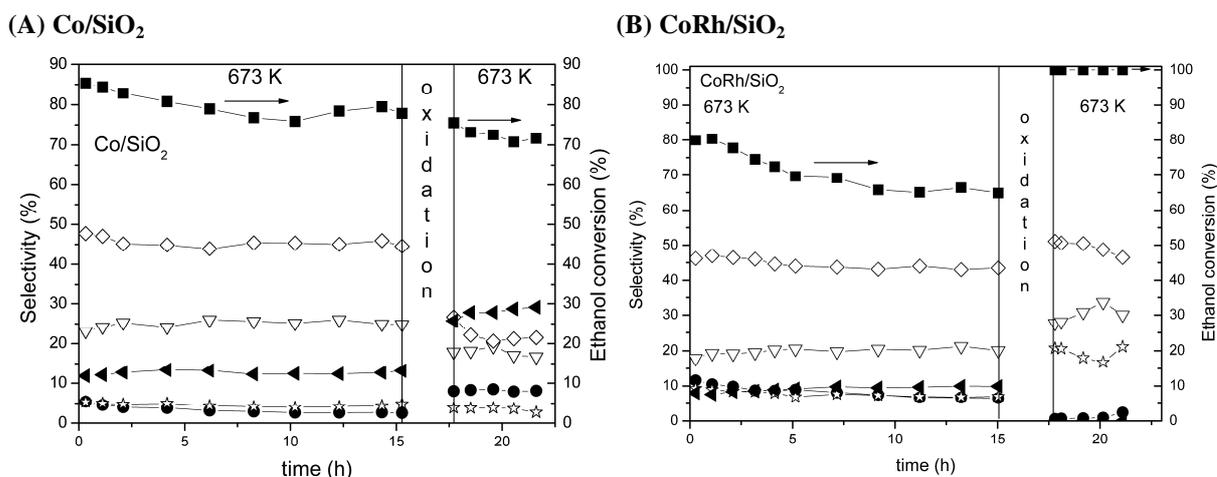
2.4. Desativação por oxidação dos sítios metálicos

Pereira *et al.* [116] correlacionaram a queda de atividade em catalisadores de cobalto suportados com o estado de oxidação das partículas de cobalto. Os autores conduziram testes de estabilidade durante 15 h a 673 K em catalisadores Co/SiO_2 , CoRh/SiO_2 e CoRu/SiO_2 em

⁷ Em homenagem ao barão Louis-Jacques Thénard, que desenvolveu o pigmento em 1799.

condições de RVO ($\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{etanol} = 6:0,5:1$). Após os testes de estabilidade, os catalisadores foram tratados em atmosfera de 2% O_2/He a 673 K durante 2 h para oxidar o carbono acumulado. Após a etapa de regeneração, a alimentação dos reagentes para a RVO foi novamente iniciada. Os resultados destes tratamentos podem ser visualizados na Figura 2.10.

Figura 2.10 Testes de estabilidade a 673 K em catalisadores (A) Co/SiO_2 e (B) CoRh/SiO_2 em condições de RVO ($\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{etanol} = 6:0,5:1$). Após os testes, os catalisadores foram tratados em atmosfera de 2% O_2/He a 673 K durante 2 h para oxidar o carbono acumulado. Legenda: (\diamond) H_2 , (\bullet) CO , (Δ) CO_2 , (\star) CH_4 e (\blacktriangleleft) acetaldeído.



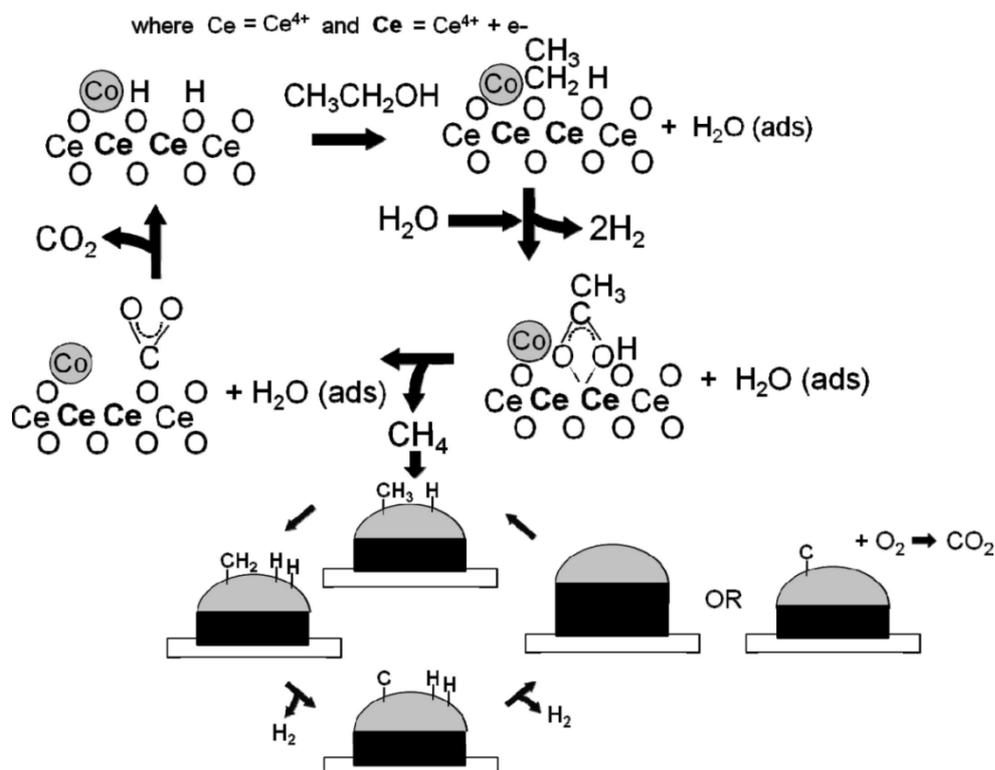
Fonte: reimpresso de Pereira *et al.* [116] (p. 212) com permissão da editora Elsevier.

É possível ver na Figura 2.10-A que o catalisador Co/SiO_2 praticamente não desativou após 15 h de reação. Entretanto, após o tratamento com a mistura 2% O_2/He , a seletividade a acetaldeído aumentou de aproximadamente 10% para mais de 25%. O hidrogênio seguiu o caminho oposto, diminuindo sua seletividade de aproximadamente 45% para 20%. O catalisador promovido com ródio sofreu uma leve desativação após 15 h em atmosfera de RVO (Figura 2.10-B). Após o tratamento com oxigênio, a conversão aumentou para 100%, a seletividade a hidrogênio sofreu um leve aumento e a seletividade a acetaldeído diminuiu. A conclusão sobre estes dados é que o tratamento oxidativo regenerou a superfície do catalisador CoRh/SiO_2 dos depósitos de carbono, responsáveis pela desativação do catalisador durante a RVO. Os perfis de redução à temperatura programada (RTP) obtidos por Pereira *et al.* [116] (p. 208) mostram que o ródio promove a redução do cobalto, aumentando a quantidade de sítios metálicos do catalisador CoRh/SiO_2 quando comparado ao catalisador Co/SiO_2 . Foi proposto que o oxigênio proveniente da alimentação oxidou parcialmente as partículas de cobalto do catalisador Co/SiO_2 , de forma que o óxido de cobalto II favoreceu a

desidrogenação do etanol a acetaldeído, resultando em um aumento da seletividade a esta espécie.

De Lima *et al.* [32] realizaram testes em atmosfera de RVO em catalisadores de cobalto suportados em céria e propuseram que o etanol se adsorve dissociativamente na superfície de sítios de cério parcialmente reduzidos gerando espécies etóxi (Figura 2.11). Sucessivamente, em temperaturas baixas, grupos hidroxila provenientes da água e oxigênio atômico intersticial cobrem a superfície do catalisador e promovem a conversão das espécies etóxi. Em temperaturas mais elevadas, a água promove a decomposição do acetato a carbonato e metano, sendo que este último se decompõe sobre as partículas de cobalto metálicas formando hidrogênio e carbono. A substituição da água por oxigênio na alimentação resulta em queda na seletividade ao hidrogênio devido à diminuição da taxa de decomposição do acetato, o que leva ao aumento da seletividade ao acetaldeído.

Figura 2.11 Mecanismo reacional proposto para a conversão de etanol em catalisadores suportados em céria.

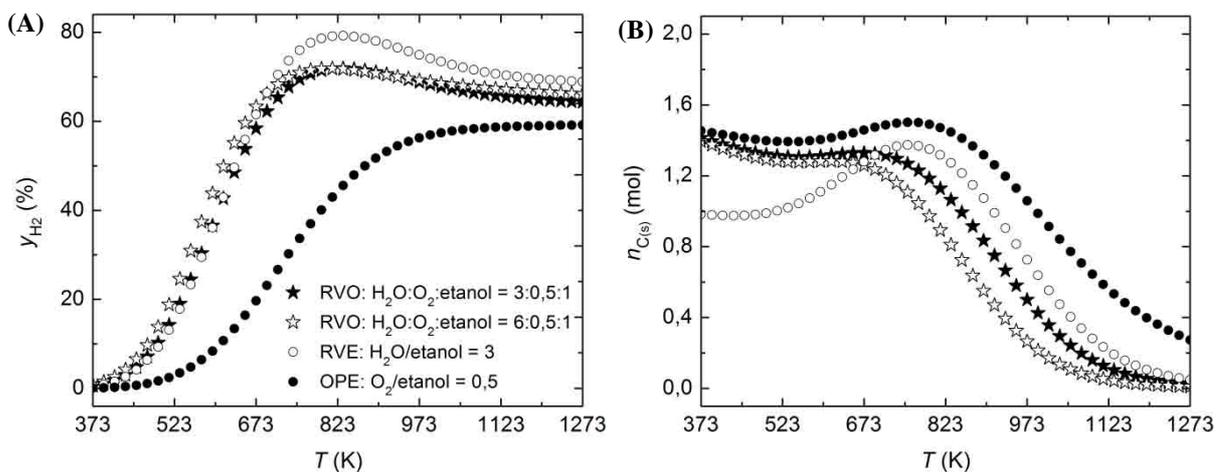


Fonte: reimpresso de de Lima *et al.* [32] (p. 275) com permissão da editora Elsevier.

A diminuição da taxa de acúmulo de carbono devida à coalimentação de oxigênio é também um fator termodinâmico. A Figura 2.12 apresenta a fração molar de hidrogênio e a

taxa de formação de carbono obtidos por de Ávila *et al.* [13] no equilíbrio termodinâmico dos processos de RVE, RVO e OPE com diferentes razões água/etanol e água:O₂:etanol.

Figura 2.12 Resultados de equilíbrio termodinâmico para os processos de RVE, RVO e OPE em função da temperatura: (A) fração molar de hidrogênio em base seca e (B) mol de carbono formado por mol de etanol alimentado.



Fonte: reimpresso de de Ávila *et al.* [13] (p. 4392) com permissão da editora Elsevier.

Na temperatura de 373 K, a fração molar de hidrogênio e a taxa de formação de carbono são praticamente iguais em RVE e RVO, mas a fração molar de hidrogênio é menor em OPE. Pode-se ver que a máxima fração molar de hidrogênio em RVO (razão água:O₂:etanol igual a três) é de aproximadamente 72% e acontece em torno de 683 K. A máxima fração molar de hidrogênio em RVE (razão água/etanol igual a três) é de aproximadamente 79% e acontece em torno de 750 K. Por outro lado, a taxa de acúmulo de carbono é menor em RVO quando comparada à RVE. Porém, a diminuição do carbono acumulado com a coalimentação de oxigênio é mais intensa em temperaturas mais altas.

2.5. Fatores que influenciam o estado de oxidação dos sítios metálicos

Até agora foi mencionado que catalisadores de cobalto suportados podem desativar por acúmulo de carbono sobre a superfície catalítica ou por oxidação dos sítios metálicos. A literatura [66] reporta a formação de diferentes tipos de carbono tais como carbono encapsulado (ou coque), carbono pirolítico e carbono filamentosos. Enquanto o carbono encapsulado e o carbono pirolítico levam à desativação direta do catalisador devido ao bloqueio dos sítios metálicos, o carbono filamentosos desativa o catalisador de forma indireta,

ou seja, os filamentos de carbono crescem continuamente e podem levar ao bloqueio da passagem de reagentes no leito catalítico ou então à quebra das pastilhas de catalisador. Na desativação por oxidação, parte dos sítios metálicos é oxidada devido a mudanças do estado de oxidação do catalisador aliadas a mudanças na mistura reacional. Na maioria dos estudos mostrados até este ponto, a oxidação do cobalto leva basicamente à diminuição da seletividade ao hidrogênio e ao aumento da seletividade ao acetaldeído.

Papaefthimiou *et al.* [138] realizaram estudos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X em nanopartículas de cobalto ($3,50 \pm 0,22$ nm) suportadas em matrizes de carbono e relataram que, ao contrário do esperado, as nanopartículas não apresentaram taxas de redução/oxidação rápidas devido ao seu pequeno tamanho. Ao contrário, foi demonstrado que a cinética de redução/oxidação das nanopartículas é lenta quando comparada à cinética do filme de cobalto metálico Co(0001). Ademais, foi reportado que quanto menor o tamanho da partícula de cobalto, maior será o efeito do suporte. Em suportes óxidos, é possível que haja a formação de óxidos de cobalto irreduzíveis, o que pode ser um mecanismo de desativação do catalisador⁸

Van de Loosdrecht *et al.* [117] realizaram testes de estabilidade na Síntese de Fischer-Tropsch (FTS, do inglês *Fischer-Tropsch Synthesis*) em catalisadores de cobalto suportados em alumina e promovidos com platina e, assim como Pereira *et al.* [116], observaram que a desativação podia ser atribuída à oxidação parcial ou total dos sítios de cobalto metálicos. Foram levantadas diversas hipóteses para explicar o mecanismo que leva diferentes catalisadores a apresentarem diferentes estados de oxidação: sinterização de partículas, reconstrução da superfície catalítica, migração do metal para o suporte ou acúmulo de carbono. Todavia, foi concluído que o estado de oxidação das partículas possuía uma correlação direta com a curvatura da superfície das mesmas e com a pressão parcial de hidrogênio e água no meio reacional. Desta forma, o estado de oxidação das partículas pôde ser controlado pela combinação correta entre as pressões parciais de hidrogênio e água no meio reacional e o tamanho de partículas. O estado de oxidação foi considerado independente do suporte.

Saib *et al.* [118] reportaram catalisadores de cobalto suportados em alumina estáveis para tamanho médio de partículas de cobalto maiores que 6 nm em condições de FTS para pressões parciais relativas $P_{\text{água}}/P_{\text{hidrogênio}}$ entre 1 e 1,5 e $P_{\text{água}}$ entre 4 e 6 bar. De acordo com

⁸ Este fato será discutido com mais detalhes na Seção 2.6.

os autores, a desativação por oxidação pôde ser descartada nestas condições. Resultados semelhantes foram obtidos por van Steen *et al.* [119]. Os autores demonstraram que catalisadores com partículas de cobalto menores que 4,4 nm não são estáveis em condições reais de FTS ($P_{\text{água}}/P_{\text{hidrogênio}} < 1,5$). Partículas com diâmetros menores que 4,4 nm foram consideradas suscetíveis à oxidação.

Da Silva *et al.* [38] analisaram o efeito do tamanho de partícula de cobalto na desativação por oxidação em condições de RVE e RVO. Os autores verificaram uma diminuição da taxa de acúmulo de carbono em condições de RVO quando comparada a RVE, o que já havia sido previamente observado por Liberatori [40]. No entanto, da Silva *et al.* [38] salientaram que a desativação em condições de RVO, apesar de não ter sido causada por acúmulo de carbono, aconteceu por oxidação de partículas com diâmetro menor que 4 nm, o que corrobora com os resultados apresentados por van Steen *et al.* [119]. Partículas com diâmetros maiores permaneceram reduzidas e estáveis durante todo o procedimento experimental.

Llorca *et al.* [120] mostraram que, na verdade, espécies reduzidas e oxidadas coexistem em condições de reforma do etanol e que, juntamente do tipo de suporte utilizado, este equilíbrio de oxidação contribui para o desempenho do catalisador. Além do tamanho de partícula e do tipo de suporte, a composição da mistura reacional também influencia fortemente o equilíbrio entre espécies reduzidas e oxidadas em condições de reação [85, 121]. De fato, de La Peña O'Shea *et al.* [85] demonstraram que a composição da mistura reacional afeta tanto a temperatura na qual as duas etapas de redução do cobalto (Equações 11 e 12) ocorrem quanto as características cristalográficas das fases de cobalto.

2.6. Desativação por migração de cátions metálicos para a estrutura do suporte

Sabe-se que a redução do cobalto em catalisadores suportados ocorre por um processo em duas etapas, com a redução do cobalto espinélio a óxido de cobalto II e posterior redução deste último a cobalto metálico (ver Seção 2.3). Durante os processos de reforma do etanol (RVE, RVO ou OPE), espécies Co^0 e Co^{2+} coexistem no leito catalítico [122] e a razão molar entre estas espécies é determinada principalmente pela composição da mistura reacional (etanol, água e oxigênio) [85, 121] e pelo tamanho das partículas metálicas [38].

Catalisadores de cobalto ativos para a reforma do etanol são frequentemente suportados em γ -alumina devido à sua grande área específica [40, 120, 123, 124]. A estrutura da γ -

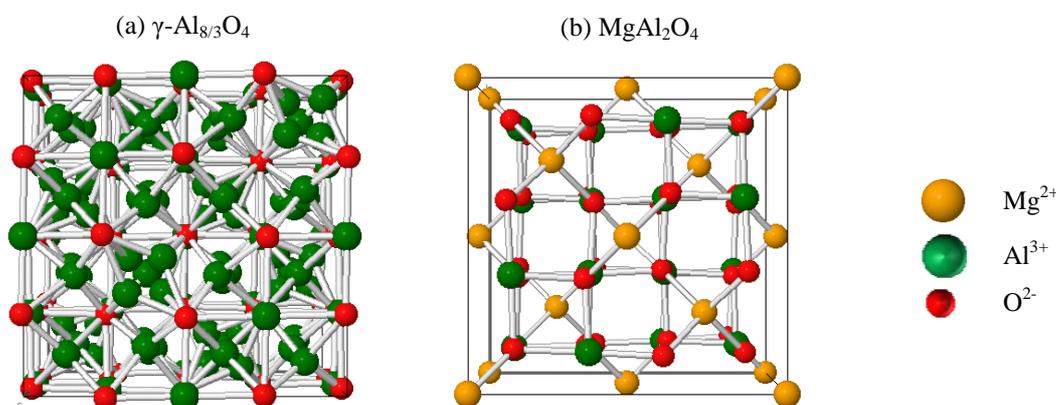
alumina é geralmente descrita como um espinélio com defeitos ($\gamma\text{-Al}_{8/3}\text{O}_4$) com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ devido à grande semelhança com o aluminato de magnésio [125] (ver Tabela 2.4 e Figura 2.13).

Tabela 2.4 Dados cristalográficos da γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_{8/3}\text{O}_4$) e do aluminato de magnésio.

Espécie	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de rede			Ângulos		
			a	b	c	α	β	γ
$\gamma\text{-Al}_{8/3}\text{O}_4$ ^(a)	Cúbico	$Fd\bar{3}m$	7,914(2)	7,914(2)	7,914(2)	90	90	90
MgAl_2O_4 ^(b)	Cúbico	$Fd\bar{3}m$	8,0806(4)	8,0806(4)	8,0806(4)	90	90	90

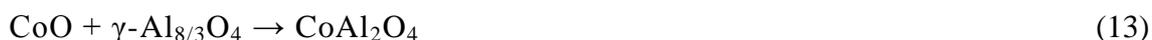
Fontes: ^(a) Zhou e Snyder [134] e ^(b) Yamanaka e Takeuchi [135].

Figura 2.13 Estruturas cristalinas da γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_{8/3}\text{O}_4$) e do aluminato de magnésio.



Fonte: ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [92].

Entre 1223 e 1473 K, a γ -alumina é transformada em α -alumina, uma estrutura com configuração mais estável. Esta transformação resulta em perdas significativas de área específica [125]. Diversos autores [34, 126-129] mencionaram a formação de aluminatos a partir da reação do metal ativo (níquel, cobalto, entre outros elementos) com a γ -alumina. Na maioria dos casos, esta reação levou a perdas significativas de atividade para a conversão de etanol e/ou formação de hidrogênio. A Equação 13 exemplifica a formação de aluminato de cobalto a partir da reação do cátion Co^{2+} (presente no CoO) com a γ -alumina.



Sugere-se que a reação 13 aconteça em temperaturas altas [113] através da difusão de cátions dos metais de transição no suporte com posterior ocupação dos espaços vazios existentes na estrutura espinela defeituosa da γ -alumina [125]. Uma vez formado, o aluminato

de cobalto possui grande estabilidade química [113-115]. Desta forma, a reação 13 é irreversível em temperaturas baixas, o que faz com que os cátions Co^{2+} que migraram para a estrutura do suporte não possam mais ser reduzidos a cobalto metálico. Isto leva a uma queda na quantidade total de sítios ativos para a reforma do etanol. Por outro lado, alguns autores [34, 127, 130-132] relataram que é possível controlar esta difusão através da adição de magnésio durante a síntese da alumina, o que leva à formação de aluminato de magnésio. O aluminato de magnésio possui sistema cristalino cúbico e estrutura do tipo espinélio, com um cátion Mg^{2+} ocupando um sítio tetraédrico e dois cátions Al^{3+} ocupando sítios octaédricos [133] (Tabela 2.4 e Figura 2.13). Como esta é uma espécie que possui uma estrutura muito estável, as partículas metálicas suportadas são estabilizadas e, conseqüentemente, perdem a mobilidade na estrutura do suporte, evitando a formação de aluminatos dos metais ativos durante a reforma [127].

2.7. Perfil de oxidação do leito catalítico

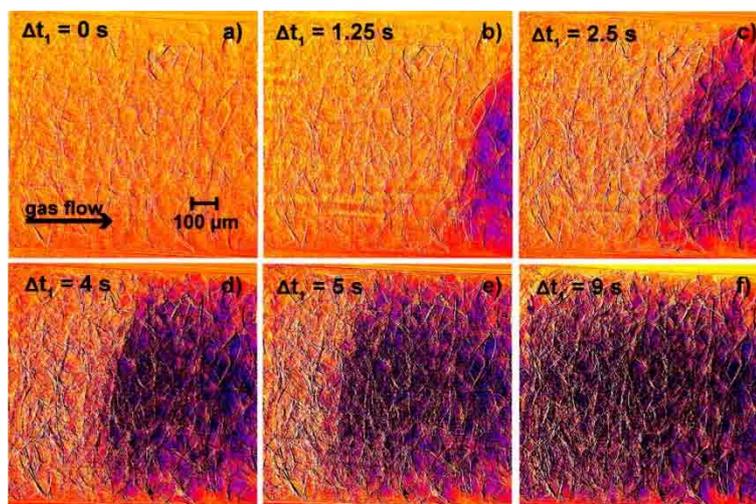
Schwiedernoch *et al.* [136] simularam a distribuição de produtos e o perfil de temperatura ao longo do eixo longitudinal de um monólito de alumina recoberto por ródio utilizado como catalisador na oxidação parcial do metano. A simulação revelou que o início da reforma do metano ocorre na saída do leito e que esta zona de reação se move da saída em direção à entrada do mesmo até atingir um estado estacionário. Os autores mencionaram que existe uma competição entre as reações de oxidação parcial, total e reforma do metano dentro do leito catalítico e que, no estado estacionário, oxigênio é adsorvido na entrada do leito onde ocorre basicamente a reação de oxidação total. A pressão parcial de oxigênio diminui rapidamente em direção à saída do leito, e o aumento da ocorrência da reforma a vapor nesta mesma direção aumenta progressivamente a produção de gás de síntese.

Como pode ser percebido nas simulações de Schwiedernoch *et al.* [136], existe um perfil de concentração de agentes oxidantes e redutores no decorrer do leito catalítico para a oxidação parcial do metano. Kimmerle *et al.* [137] realizaram análises de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) em condições *operando*⁹ para o processo de oxidação parcial do metano em um reator capilar preenchido por um catalisador de platina suportado em alumina.

⁹ Neste tipo de metodologia, as mudanças estruturais dos catalisadores são analisadas simultaneamente às mudanças de composição da fase gasosa.

A Figura 2.14 mostra uma reprodução das imagens obtidas pelos autores em uma região de 1 x 1 mm na posição central do leito catalítico.

Figura 2.14 Frente de redução se movendo em direção à entrada do leito catalítico em uma região de 1 x 1 mm na posição central do leito catalítico. Espécies oxidadas: amarelo-laranja. Espécies reduzidas: vermelho-violeta.



Fonte: reimpresso de Kimmerle *et al.* [137] (p. 3038) com permissão da American Chemical Society.

Kimmerle *et al.* [137] demonstraram que, após a ignição da reação, a oxidação total é a única reação acontecendo em toda a extensão do leito catalítico. Em seguida, uma única partícula é reduzida a partir de seu núcleo em direção à superfície e outras partículas seguem o mesmo processo. O fenômeno de redução das partículas iniciando-se do núcleo é explicado por Papaefthimiou *et al.* [138]. De acordo com os autores, após a redução do óxido de cobalto espinélio a óxido de cobalto II, os núcleos das partículas passam a possuir estrutura cristalina cúbica de face centrada (Figura 2.9-B), de fácil oxidação e redução. Por outro lado, as superfícies das partículas passam a possuir estrutura cristalina do tipo wurtzita [105], com sistema cristalino hexagonal (Figura 2.9-C). A estrutura do tipo wurtzita é mais difícil de ser oxidada ou reduzida do que a estrutura cúbica de face centrada devido ao grande rearranjo cristalográfico necessário para transformá-la em Co_3O_4 ou Co^0 [138].

A formação de uma estrutura *core-shell*¹⁰, na qual o núcleo de uma determinada partícula possui estado de oxidação diferente de sua superfície é também comprovado por Boyen *et al.* [139]. Os autores sintetizaram nanopartículas de cobalto por um método não-

¹⁰ *Core-shell* (núcleo-casca) é um tipo de estrutura na qual as nanopartículas possuem um núcleo de um determinado material e a “casca” ou superfície de outro material.

convencional no qual nanopartículas de até 3,7 nm de diâmetro são formadas no interior de micelas poliméricas esféricas. Na primeira etapa da síntese, o conjunto micelas/nanopartículas foi exposto a oxigênio para retirada da camada externa com as micelas, o que também oxidou as nanopartículas à estrutura óxida espinela de cobalto. Posteriormente, as nanopartículas de Co_3O_4 foram reduzidas em atmosfera de hidrogênio, gerando nanopartículas de cobalto metálico de estrutura hexagonal compacta. As nanopartículas metálicas foram então tratadas em atmosferas com diversas pressões parciais de oxigênio. Após estes tratamentos os autores observaram que apenas as superfícies se oxidaram enquanto os núcleos permaneceram reduzidos. Foi possível determinar que a espessura da “casca oxidada” é diretamente proporcional à pressão parcial de oxigênio.

Voltando à Figura 2.14 é possível ver que a redução das partículas se inicia a partir da saída do leito catalítico e uma frente de redução se move em direção à entrada. A frente de redução demora 9 s para reduzir completamente um trecho de 1 mm do leito catalítico. No estado estacionário, uma pequena zona de oxidação permanece intacta na entrada do leito catalítico (não mostrado na figura). Ao mesmo tempo, ocorre a formação de um ponto quente (*hot spot*) em um local da zona oxidada. O ponto quente se move proporcionalmente na medida em que a zona oxidada se contrai em direção à entrada do leito. Resultados semelhantes foram observados por Grunwaldt *et al.* [140, 141] e Hannemann *et al.* [142].

A partir dos resultados apresentados nesta seção, é possível supor que a reforma do etanol deve apresentar resultados semelhantes daqueles obtidos para a oxidação parcial do metano. A zona oxidada na entrada do reator deve ser bastante expressiva no processo RVO e menos expressiva em RVE. Leitos catalíticos compostos de partículas pequenas estarão mais oxidados e, provavelmente, demonstrarão tendências de desativação por oxidação, diminuindo a produção de hidrogênio e aumentando a produção de acetaldeído. Todavia, partículas mais oxidadas facilitarão a oxidação do carbono, diminuindo o acúmulo de carbono sobre os sítios ativos. Como foi comprovado que em condições de oxidação parcial do metano existe um gradiente de espécies CoO/Co^0 na direção axial do leito catalítico, existirá provavelmente um gradiente de carbono acumulado. Compreender o funcionamento desta dinâmica na reforma do etanol é poder estipular mecanismos de controle das fontes de desativação, sejam elas de oxidação das partículas de cobalto, migração de cátions metálicos para a estrutura do suporte ou acúmulo de carbono sobre os sítios ativos.

CAPÍTULO 3. METODOLOGIA

“Em geral, procuramos uma nova lei pelo seguinte processo: primeiro fazemos uma suposição. Não ria, este é o passo mais importante. Então você calcula as conseqüências. Compara as conseqüências com a experiência. Se ela divergir da experiência, a suposição estava errada. Essa declaração simples é a chave da ciência. Não importa que sua suposição seja bela, ou que você seja muito inteligente, ou seja lá o que for. Se divergir da experiência, você está errado. E isso é tudo.”

(Richard Feynman)

3.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho são suportados em γ -alumina (γ -Al₂O₃) comercial (Strem Chemicals, $S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ou aluminato de magnésio (MgAl₂O₄). A γ -alumina utilizada em todo o trabalho foi preparada de acordo com a metodologia descrita por Liberatori [40]. Os suportes que contém aluminato de magnésio foram preparados utilizando dois tipos de metodologia: sol-gel e hidrotérmica. As preparações dos suportes pelas metodologias sol-gel e hidrotérmica são descritas nas Seções 3.1.2 e 3.1.3, respectivamente.

Neste trabalho, os catalisadores são classificados em dois grupos distintos. Fazem parte do primeiro grupo os catalisadores de cobalto promovidos por platina e suportados em uma combinação de γ -alumina e óxidos de cério ou lantânio, sintetizados por Liberatori [40]. A autora caracterizou estes catalisadores por técnicas *ex situ* de difração de raios X, redução à temperatura programada (RTP), espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do monóxido de carbono adsorvido (DRIFTS-CO¹¹), termogravimetria (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão

¹¹ Do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy of adsorbed carbon monoxide*.

(MET), e realizou testes de atividade e estabilidade em atmosferas de RVE e RVO. Este trabalho dá continuidade ao estudo de Liberatori [40], com a caracterização dos mesmos catalisadores por técnicas de espectroscopia de absorção de raios X *in situ* em atmosferas de RVE e RVO com monitoramento simultâneo dos produtos das reações por espectroscopia de massa.

Os catalisadores do segundo grupo são catalisadores de cobalto promovidos por cério ou cobre e suportados em aluminato de magnésio. Em ambos os grupos, a impregnação dos metais foi feita através da metodologia de impregnação úmida. Na impregnação úmida, o suporte é colocado em um béquer imerso em um banho de silicone a 343 K e a solução do sal contendo o metal é gotejada lentamente dentro do béquer. Enquanto a mistura suporte/solução é homogeneizada, a água da solução evapora-se lentamente resultando em um material em forma de pó com baixa granulometria.

A preparação dos catalisadores pertencentes ao primeiro grupo é descrita por Liberatori [40]. Em relação aos catalisadores do segundo grupo, a metodologia de preparação é descrita nas seções a seguir.

3.1.1. Síntese de aluminato de magnésio por metodologia sol-gel

Uma solução contendo 13 g de tri-sec-butilato de alumínio (Merck, 97%) diluído em 96,6 mL de etanol foi adicionada a uma solução contendo 6,8 g de nitrato de magnésio hexahidratado (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) diluído em 13,5 mL de água deionizada, mantendo a razão molar Al/Mg igual a dois, conforme estabelecido pela estequiometria do aluminato de magnésio. A solução preparada anteriormente foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL onde foi mantida sob agitação constante e refluxo a 343 K por 1 h. Posteriormente, 7,5 mL de hidróxido de amônio¹² foram adicionados ao balão volumétrico e a agitação e refluxo foram mantidos por mais 14 h. Após este tempo, a solução foi seca em temperatura ambiente por 48 h seguida de uma segunda secagem em estufa por 4 h. O material formado foi macerado com a utilização de um conjunto almofariz/pistilo até que não houvesse

¹² De acordo com Bocanegra *et al.* [143], a adição de amônia no método sol-gel é feita com o intuito de catalisar a coprecipitação dos nitratos de alumínio e magnésio em seus respectivos hidróxidos, ou seja, $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (meixnerita) e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerita). Isto porque a coprecipitação do magnésio começa a ocorrer em soluções com pH maior que nove. Estes hidróxidos reagem entre si para produzir o aluminato de magnésio por decomposição térmica.

mudanças visíveis no diâmetro dos grânulos¹³. Após a maceração, o material foi calcinado a 1073 K durante 4 h com taxa de aquecimento de 5 K min⁻¹ sob vazão de 80 mL min⁻¹ de ar sintético. O suporte calcinado passou por uma segunda maceração com o intuito de reduzir ainda mais o diâmetro dos grânulos, resultando em um material na forma de pó fino.

Dois tipos de suporte foram preparados pela metodologia sol-gel. A preparação do primeiro suporte, denominado “AM_{SG-1}”, seguiu na íntegra o procedimento descrito acima. Para a preparação do segundo suporte, denominado “AM_{SG-2}”, a etapa em que se adiciona hidróxido de amônio foi eliminada.

3.1.2. Síntese de aluminato de magnésio por metodologia hidrotérmica

Em uma autoclave de aço inox revestida internamente por teflon, 1,2 g de brometo de cetil-trimetil amônio foram adicionados a uma solução contendo 6,4 g de nitrato de magnésio hexahidratado (Sigma-Aldrich, ≥ 99%) e 67,4 mL de água deionizada. Posteriormente, 12,3 g de tri-sec-butilato de alumínio (Merck, 97%) e 14,4 mL de hidróxido de amônio foram adicionados à solução anterior, de forma que a solução final dispusesse de Al/Mg na razão molar de dois, conforme estabelecido pela estequiometria do aluminato de magnésio. A autoclave foi vedada e colocada em uma estufa onde foi mantida a 453 K por 24 h. Após ser retirada da estufa, a solução inicial homogênea gerou uma fase na forma de gel, mais densa, e uma segunda fase líquida. Após resfriamento a temperatura ambiente, a solução foi homogeneizada e filtrada a vácuo, sendo que a borra do filtro foi lavada sucessivamente com água deionizada até o pH ser neutralizado. Em seguida, a borra do filtro foi seca em estufa a 383 K por 4 h, macerada com almofariz/pistilo e, finalmente, calcinada em ar sintético durante 3 h com taxa de aquecimento de 5 K min⁻¹.

Dois tipos de suporte foram preparados pela metodologia hidrotérmica. Para o primeiro suporte, denominado “AM_{HT-1}”, a temperatura utilizada na etapa de calcinação foi de 873 K. Para o segundo suporte, denominado “AM_{HT-2}”, a calcinação foi realizada na temperatura de 1073 K.

¹³ É importante ressaltar que, como o material apresentou-se bastante higroscópico, foi muito difícil diminuir os grânulos a partir de um determinado diâmetro.

3.1.3. Impregnação do aluminato de magnésio com cério e cobalto

A impregnação de cério no aluminato de magnésio foi feita pelo método de impregnação úmida de uma solução contendo 2,67 g de nitrato de amônio-cério (IV)¹⁴ (Degussa, 99,99%) em 2,67 mL de água deionizada sobre 5 g de aluminato de magnésio, de forma a conter 12% em massa do elemento Ce em relação à massa total do suporte. Após a impregnação com o sal de cério, os materiais impregnados foram secos em estufa a 373 K por 12 h e calcinados a 1173 K por 12 h com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹ sob vazão de 80 mL min⁻¹ de ar sintético. O suporte de aluminato de magnésio promovido por cério foi denominado “CeAM”.

Após a síntese do suporte CeAM, este foi impregnado com uma solução contendo 3,37 g de nitrato de cobalto hexahidratado (Aldrich, 99%) diluídos em 3,37 mL de água deionizada, de forma a conter 12% do elemento Co em relação à massa total do catalisador. A seguir, o material impregnado foi seco em estufa a 383 K por 12 h, seguido de calcinação a 723 K por 12 h com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹ sob vazão de 80 mL min⁻¹ de ar sintético. O catalisador final recebeu o nome de “Co₁₂/CeAM”.

3.1.4. Coimpregnação do aluminato de magnésio com cobre e cobalto

Os catalisadores promovidos com cobre foram preparados de forma a conter 6 ou 12% de cobalto e de 0 a 3% de cobre em relação à massa total de catalisador. A metodologia de preparação utilizada foi a coimpregnação úmida, na qual duas soluções dos sais de cada metal são preparadas, misturas e impregnadas simultaneamente. Para o preparo de um catalisador com 12% de cobalto e 3% de cobre, por exemplo, uma primeira solução contendo 3,37 g de nitrato de cobalto hexahidratado¹⁵ (Aldrich, 99%) diluídos em 3,37 mL de água deionizada foi preparada. A segunda solução foi preparada com 0,57 g de nitrato cúprico hemipentahidratado¹⁶ (Aldrich, 99%) dissolvido em 0,57 mL de água deionizada. Para menores porcentagens de cobalto (6%) e cobre (1 e 0,5%), a quantidade dos sais em cada solução deve ser recalculada. As duas soluções foram misturadas, homogeneizadas e

¹⁴ Fórmula química: (NH₄)₂Ce(NO₃)₆

¹⁵ Fórmula química: Co(NO₃)₂·6H₂O

¹⁶ Fórmula química: Cu(NO₃)₂·2,5H₂O

impregnadas sobre o aluminato de magnésio a 343 K, seguido de secagem em estufa a 383 K durante 12 h. O suporte impregnado foi posteriormente calcinado a 823 K durante 6 h com taxa de aquecimento de 2 K min^{-1} sob vazão de 80 mL min^{-1} de ar sintético. Os catalisadores preparados desta maneira foram denominados “ $\text{Co}_x\text{Cu}_y/\text{AM}$ ”, sendo que x e y representam as percentagens mássicas dos elementos Co e Cu no catalisador, respectivamente.

3.1.5. Resumo dos suportes e catalisadores utilizados neste trabalho

A Tabela 3.1 apresenta um resumo dos diferentes suportes sintetizados por Liberatori [40] (suportes pertencentes ao 1° grupo de catalisadores) assim como dos suportes preparados neste trabalho (suportes pertencentes ao 2° grupo de catalisadores). São demonstrados os diferentes métodos de preparação, as diferentes temperaturas de calcinação e se foi realizada a adição de hidróxido de amônio durante as sínteses.

Tabela 3.1 Suportes utilizados neste trabalho: métodos de preparação, temperaturas de calcinação e adição de hidróxido de amônio.

Suporte	Nomenclatura	Método	Calcinação	NH_4OH	Grupo
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al	-	773 K	Não	1°
Ce- Al_2O_3	CeAl	Impregnação úmida	1173 K	Não	1°
La- Al_2O_3	LaAl	Impregnação úmida	1173 K	Não	1°
MgAl_2O_4	$\text{AM}_{\text{SG-1}}$	Sol-gel	1073 K	Sim	2°
MgAl_2O_4	$\text{AM}_{\text{SG-2}}$	Sol-gel	1073 K	Não	2°
MgAl_2O_4	$\text{AM}_{\text{HT-1}}$	Hidrotérmico	873 K	Não	2°
MgAl_2O_4	$\text{AM}_{\text{HT-2}}$	Hidrotérmico	1073 K	Não	2°
Ce- MgAl_2O_4	CeAM	Impregnação úmida	1173 K	Não	2°

O resumo dos catalisadores sintetizados por Liberatori [40] (pertencentes ao 1° grupo de catalisadores) assim como dos catalisadores preparados neste trabalho (pertencentes ao 2° grupo de catalisadores) é apresentado na Tabela 3.2. A tabela demonstra os diferentes métodos de preparação, as percentagens mássicas de cobalto, cobre e platina e as temperaturas de calcinação. Na síntese dos catalisadores $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$, $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$ e $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{LaAl}$, os suportes Al, CeAl e LaAl foram primeiramente impregnados com soluções contendo 3,37 g de nitrato de cobalto hexa-hidratado (Aldrich, 99%) diluídos em 3,37 mL de água deionizada, de forma a conter 12% de cobalto em relação à massa total. A seguir, foram realizadas secagens em estufa a 383 K por 12 h, seguidas de calcinação a 723 K por 12 h com rampa de aquecimento

de 10 K min⁻¹ sob fluxo de 80 mL min⁻¹ de ar sintético. Após a impregnação dos suportes com a solução de nitrato de cobalto hexa-hidratado, as amostras que contém platina foram impregnadas com soluções aquosas de ácido cloroplátinico hexahidratado¹⁷ (Umicore) de forma a conter 0,05% em massa de platina em relação à massa total do suporte impregnado com cobalto.

Tabela 3.2 Catalisadores utilizados neste trabalho: métodos de preparação, percentagens mássicas de cobalto, cobre e platina e temperaturas de calcinação.

Nomenclatura	Método	Co (%)	Cu (%)	Pt (%)	Calcinação	Grupo
Co ₁₂ /Al	Impregnação úmida	12	-	-	723 K	1°
Co ₁₂ /CeAl	Impregnação úmida	12	-	-	723 K	1°
Co ₁₂ /LaAl	Impregnação úmida	12	-	-	723 K	1°
Co ₁₂ Pt/Al	Impregnação úmida	12	-	0,05	723 K	1°
Co ₁₂ Pt/CeAl	Impregnação úmida	12	-	0,05	723 K	1°
Co ₁₂ Pt/LaAl	Impregnação úmida	12	-	0,05	723 K	1°
Co ₆ /AM	Impregnação úmida	6	-	-	823 K	2°
Co ₁₂ /AM	Impregnação úmida	12	-	-	823 K	2°
Co ₁₂ Cu _{0,5} /AM	Coimpregnação úmida	12	0,5	-	823 K	2°
Co ₁₂ Cu ₁ /AM	Coimpregnação úmida	12	1	-	823 K	2°
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	Coimpregnação úmida	12	3	-	823 K	2°
Co ₁₂ /CeAM	Impregnação úmida	12	-	-	723 K	2°

3.2. Caracterização dos catalisadores

3.2.1. Redução à temperatura programada

Os ensaios de redução à temperatura programada (RTP) foram realizados em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705 equipado com um detector de condutividade térmica e operado em pressão atmosférica. Nos ensaios, 50 mg de amostra foram colocados em um reator de quartzo em forma de U onde receberam um pré-tratamento a 473 K por 2 h sob vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂. Após o pré-tratamento, o reator e a amostra foram aquecidos até 1273 K com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹ sob vazão de 30 mL min⁻¹ de uma mistura contendo 5% em volume de H₂ em N₂. O consumo de H₂ foi registrado por um detector de condutividade térmica durante o aquecimento.

¹⁷ Fórmula química: H₂Cl₆Pt·6H₂O

3.2.2. Fisissorção de nitrogênio

As áreas específicas (S_{BET}) das amostras foram determinadas a partir do método dinâmico de adsorção de N_2 na temperatura de 77 K utilizando-se um equipamento Quantachrome Corporation NOVA modelo 1200. As amostras foram primeiramente submetidas a um ambiente sob vácuo a 473 K durante 2 h para remover gases adsorvidos. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a 77 K em pressão atmosférica e as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas utilizando-se uma mistura com 10% em volume de N_2 diluído em He. As áreas específicas foram determinadas pelo método de Brunauer, Emmett e Teller [144], e o diâmetro médio (D_p), volume total (V_p) e distribuição de tamanho dos poros foram obtidos pelo método de Barrett, Joyner e Halenda [145].

3.2.3. Difração de raios X *ex situ*

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em um difratômetro Rigaku DMAX 2500 PC utilizando radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com filtro de níquel. Previamente às análises, os catalisadores foram macerados com pistilo/almofariz. As amostras foram colocadas sobre um suporte de vidro, e este foi posicionado no difratômetro. O ângulo 2θ foi varrido de 20 a 80° com passo de 0,02° e 1 s de contagem.

O diâmetro médio de partículas (d_{DRX}) das amostras foi calculado a partir da largura à meia altura de picos de difração específicos dos respectivos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer (Equação 14):

$$d_{\text{DRX}} = \frac{K \lambda_{\text{CuK}\alpha}}{B_{1/2} \cos \theta} \quad (14)$$

Na equação acima, d_{DRX} é o diâmetro médio das partículas (nm), K é o fator de forma das partículas (adimensional), $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ é o comprimento de onda da radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$), $B_{1/2}$ é a largura à meia altura do pico de difração (rad) e θ é o ângulo no qual ocorre o pico de difração (°). O fator de forma depende da técnica utilizada para medir a largura do pico de difração, da forma das partículas e da distribuição de tamanhos das mesmas [146]. Neste trabalho, o fator de forma foi considerado constante e igual a 0,89, supondo partículas esféricas de simetria cúbica.

3.2.4. Quimissorção de hidrogênio

Os experimentos de quimissorção de hidrogênio foram realizados em um equipamento Quantachrome Autosorb-1C seguindo um procedimento semelhante ao descrito por Rodrigues e Bueno [147]. As amostras foram primeiramente ativadas *in situ* sob vazão de 50 mL min⁻¹ de H₂ partindo de 298 K e seguindo as seguintes rampas de temperatura e patamares: (i) 2 K min⁻¹ a 373 K (30 min), (ii) 2 K min⁻¹ a 473 K (60 min) e (iii) 10 K min⁻¹ a 973 K¹⁸ (120 min). Após 120 min a 973 K, o sistema foi resfriado a 923 K e mantido neste patamar por 30 min. Posteriormente, o sistema foi resfriado até 298 K a 5 K min⁻¹, permanecendo a 298 K durante 60 min para assegurar máxima adsorção de H₂. As amostras foram então resfriadas a 243 K (em banho de nitrogênio líquido) e purgadas durante 60 min sob vazão de 30 mL min⁻¹ de Ar para dessorver a camada de H₂ fisissorvida. A dessorção de H₂ foi monitorada por um detector de condutividade térmica aquecendo-se o sistema a 10 K min⁻¹ sob vazão de Ar. A quantidade de H₂ dessorvida foi obtida integrando-se as áreas abaixo das curvas de dessorção.

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio Philips XL-30 FEG do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Foram analisadas amostras frescas e amostras expostas a atmosfera de RVE após testes de estabilidade (ver Seção 3.3.2). As amostras foram acondicionadas sobre porta-amostras metálicos recobertos com fitas de carbono. Após o acondicionamento, as amostras foram recobertas com ouro evaporado, formando uma fina camada superficial do metal.

3.2.6. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Aproximadamente 6 mg de amostra foram

¹⁸ Esta é a mesma temperatura na qual as amostras foram reduzidas previamente aos ensaios catalíticos de atividade e estabilidade (Seção 3.3).

aconditionadas em um cadinho de alumina, mantido sobre uma termobalança acoplada a um analisador térmico diferencial Shimadzu modelo DTG-60H. O sistema cadinho/amostra foi aquecido de 298 a 1273 K com taxa de 10 K min⁻¹ sob vazão de 30 mL min⁻¹ de ar sintético. A perda de massa foi monitorada pelo analisador térmico durante o aquecimento.

3.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Os espectros de XPS¹⁹ foram obtidos em um espectrômetro SPECSLAB II PHOIBOS HSA 3500 150 com nove canais de detecção e analisador hemisférico pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando radiação K α do alumínio ($\lambda_{\text{AlK}\alpha} = 1486,6$ eV). A energia de passagem (E_{pass}) foi mantida constante e igual a 40 eV. Utilizou-se intervalo de energia de 0,2 eV e tempo de aquisição de 2 s por ponto.

Dois tipos de amostras foram caracterizados por XPS: amostras calcinadas e amostras previamente reduzidas a 973 K em atmosfera de H₂. Após a pré-redução, estas amostras foram passivadas em atmosfera de He. As amostras calcinadas e pré-reduzidas (100 mg) foram maceradas com a utilização de um conjunto pistilo/almofariz, peneiradas em malhas de 20 μm e prensadas na forma de pastilhas. Sucessivamente, elas foram transferidas para uma pré-câmara do equipamento de XPS onde permaneceram sob vácuo por 12 h em temperatura ambiente. Após este procedimento, as amostras oxidadas foram imediatamente realocadas na câmara principal para início das análises. No caso das amostras pré-reduzidas, foi realizado um segundo tratamento de redução *in situ* sob fluxo de 200 mL min⁻¹ de uma mistura 5% H₂/He em um forno acoplado à câmara principal. As análises foram então realizadas na câmara principal com pressão residual inferior a 5·10⁻⁸ Torr.

Os valores das energias de ligação das linhas Co 2p, O 1s, Al 2s, Mg 2s e Cu 2p foram determinados por análise computacional dos espectros utilizando-se como referência a linha Al 2s em 118,96eV, valor geralmente encontrado para a γ -alumina. Os ajustes foram obtidos por meio do software CASAXPS (versão 2.3.13) utilizando-se uma função Gaussiana-Lorentziana contendo 50% de cada uma destas funções. As razões entre as áreas das linhas Co 2p^{3/2} e Co 2p^{1/2} foram mantidas fixas no valor de 1/2. A percentagem molar de um determinado elemento i na superfície de uma amostra (c_i^S) foi calculada por meio da Equação 15, na qual foi considerado o número de átomos do elemento j em uma camada volumétrica

¹⁹ Do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*.

unitária na superfície da amostra (n_j^S), a intensidade da linha da corrente de fotoelétron referente ao elemento j (I_j) e a correção feita pelo fator de sensibilidade do mesmo elemento (SS_j) [148].

$$c_i^S = \frac{n_i^S}{\sum_{j=1}^5 n_j^S} = \frac{I_i/SS_i}{\sum_{j=1}^5 I_j/SS_j} \quad i \text{ e } j = \text{Co, Cu, Al, Mg ou O} \quad (15)$$

3.2.8. Difração de raios X *in situ*

Os difratogramas de raios X *in situ* foram coletados na linha de luz XPD-10B do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A descrição detalhada da linha de luz XPD-10B pode ser encontrada na literatura [149]. As amostras foram primeiramente maceradas com a utilização de um conjunto pistilo/almofariz, peneiradas em malhas de 20 μm e distribuídas homogeneamente sobre um suporte. Os difratogramas foram então obtidos durante tratamento térmico das amostras em atmosfera de 5% H_2/He com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} até 973 K. As medidas foram realizadas no modo de reflexão no intervalo 2θ de 32 a 48° com passo de 0,003°, 1 s de contagem, usando radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) com resolução de 4,3 eV.

3.2.9. Espectroscopia de absorção de raios X

Os ensaios de espectroscopia de absorção de raios X (XAS²⁰) foram realizados nas linhas de luz D04B-XAFS1, D08B-XAFS2 e D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

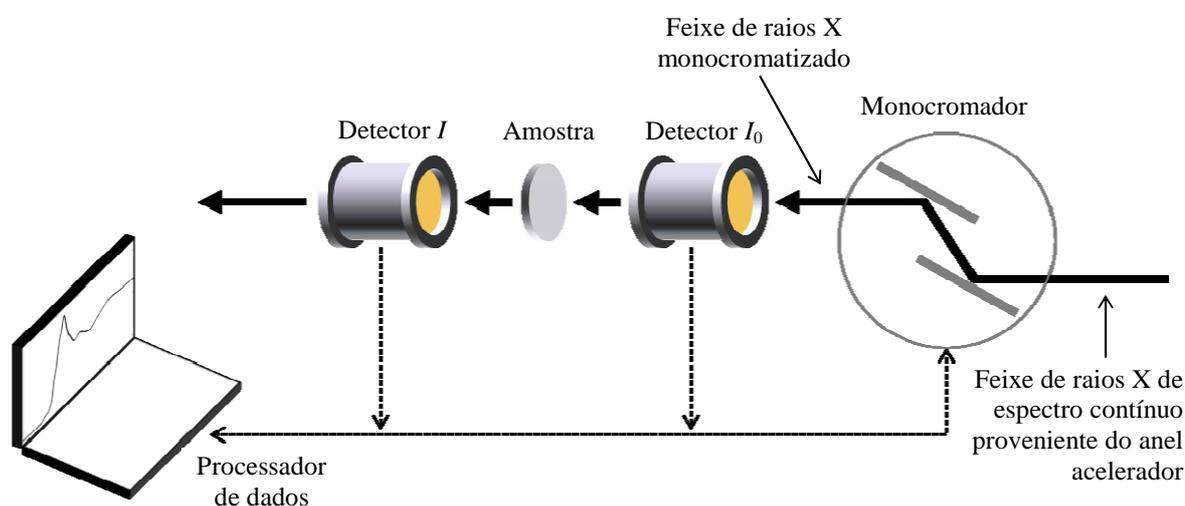
A) Descrição das linhas de luz

A Figura 3.1 mostra um esquema simplificado das linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2 com seus principais componentes. As linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2 são compostas de três câmaras de ionização, duas das quais estão mostradas no esquema. A

²⁰ Do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*.

primeira câmara de ionização (detector I_0) detecta a intensidade do feixe proveniente do monocromador, a segunda câmara de ionização (detector I) é utilizada para detectar a intensidade do feixe após a amostra, e a terceira câmara de ionização (não mostrada no esquema) é posicionada após uma amostra de referência. O sinal obtido na terceira câmara é utilizado para corrigir possíveis desvios em energia da amostra [150]. Os ensaios realizados nas linhas D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2 são feitos em modo “varredura”, ou seja, os cristais do monocromador são re-posicionados ponto a ponto para selecionar os comprimentos de onda desejados. Um único espectro pode levar de 10 a 40 min para ser obtido, dependendo do fluxo de fótons e da atenuação da amostra [151]. Enquanto a linha de luz D08B-XAFS2 opera com um monocromador de silício Si(111) na faixa de energia de 4 a 17 keV, a D04B-XAFS1 pode operar com um monocromador de silício Si(111) de 4 a 15 keV ou com um monocromador de silício Si(220) de 8 a 24 keV.

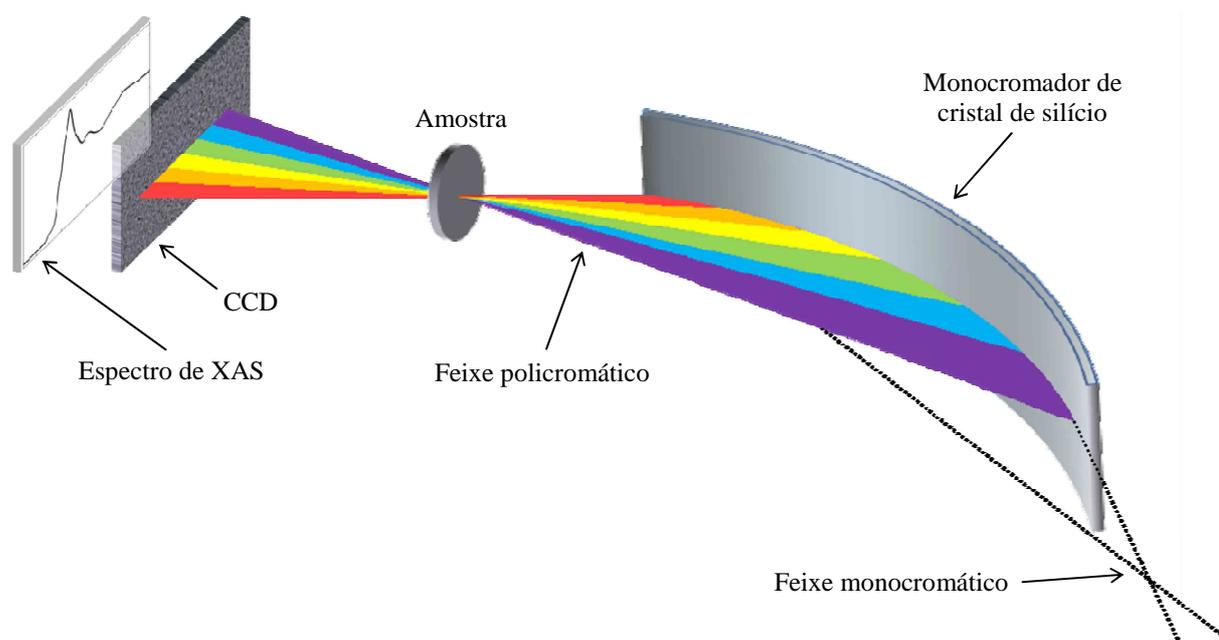
Figura 3.1 Esquema simplificado da montagem das linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2 do LNLS mostrando o feixe de raios X contínuo proveniente do anel acelerador de elétrons, o monocromador de cristal de silício, as câmaras de ionização (detectores I_0 e I), compreendidas antes e depois da amostra, respectivamente, e o computador processador de sinais. A linha de luz D08B-XAFS2 opera com um monocromador de silício Si(111) na faixa de energia de 4 a 17 keV, enquanto que a D04B-XAFS1 pode operar com um monocromador de silício Si(111) de 4 a 15 keV ou com um monocromador de silício Si(220) de 8 a 24 keV.



Além dos ensaios realizados em modo “varredura”, descritos anteriormente, pode-se utilizar a abordagem “dispersiva”, característica da linha de luz D06A-DXAS. A D06A-DXAS é equipada com um monocromador curvo de cristal de silício Si(111) operado em modo de Bragg que seleciona a radiação proveniente do anel acelerador de elétrons na faixa de 4 a 14 keV e a foca no centro da amostra (Figura 3.2). Em uma linha de luz dispersiva

como a D06A-DXAS, a absorção de raios X é detectada por um dispositivo de carga acoplada modificado (CCD²¹), que usa uma tela de fósforo para converter raios X em luz visível. O CCD é operado em temperatura criogênica e possui resolução de 1340 x 1300 pixels. Cada pixel possui 20 x 20 μm de área e gera imagens com 26,8 x 26,0 mm de área. Existe uma correlação entre a energia recebida pelo CCD e a posição ao longo do eixo longitudinal do mesmo, de forma que a intensidade da energia recebida ao longo da linha longitudinal de um pixel gera um sinal de absorção. Cada pixel é um integrador, de forma que o pixel acumula a carga recebida durante o tempo de exposição e a transfere para um processador. Geralmente o acúmulo de carga necessário para produzir um bom sinal de absorção sem que haja saturação é feito entre 20 e 1000 ms, dependendo do fluxo de fótons e da atenuação da amostra [152, 153].

Figura 3.2 Esquema simplificado da montagem da linha de luz D06-DXAS do LNLS mostrando o feixe monocromático proveniente do anel acelerador de elétrons, o monocromador curvo de cristal de silício Si(111) e o CCD. A amostra é posicionada no foco do monocromador.



B) Descrição dos sistemas reacionais utilizados nas linhas de luz

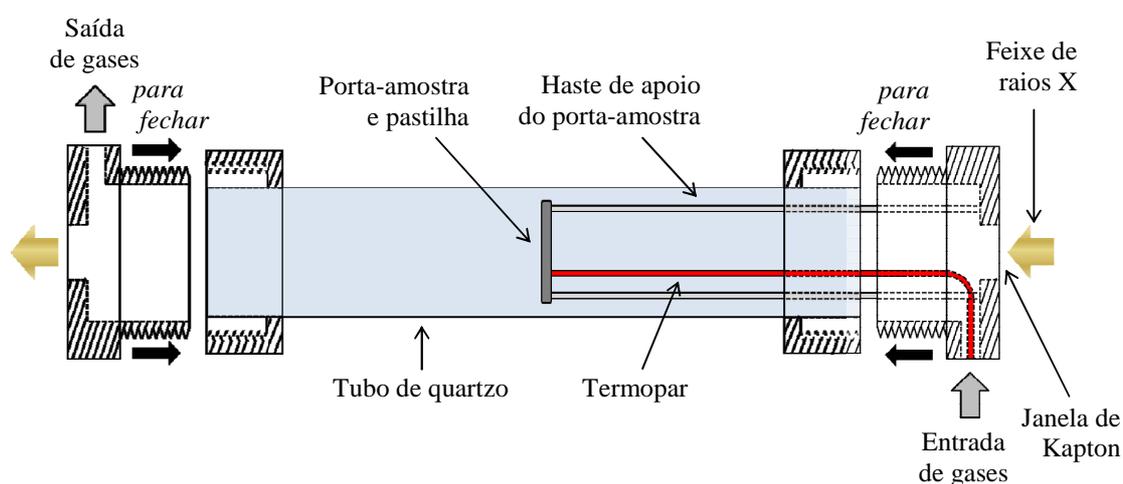
Para os ensaios nas linhas de luz do LNLS descritas na seção anterior, as amostras foram preparadas de duas formas distintas: (i) através da prensagem dos catalisadores na

²¹ Do inglês *Charge-Coupled Device*.

forma de pastilhas circulares para utilização em um reator tubular de quartzo de 20 mm de diâmetro por 440 mm de comprimento ou (ii) através do preenchimento de reatores capilares de 1,2 mm de diâmetro interno com, aproximadamente, 1 mm de leitos catalíticos compactados. Os dois tipos de preparação foram utilizados em sistemas reacionais distintos, descritos a seguir.

Uma visão esquemática do aparato experimental utilizado para as amostras na forma de pastilhas é mostrada na Figura 3.3. Neste sistema, o reator de quartzo possui 20 mm de diâmetro por 440 mm de comprimento e é vedado por dois flanges de alumínio. Os flanges possuem canais internos utilizados para circulação de água de resfriamento (não mostrado) e são vedados em suas extremidades por janelas de Kapton, que permitem a passagem do feixe de luz sem que haja uma absorção significativa do mesmo. Na lateral de cada um dos flanges existe uma conexão ligando o reator às tubulações de entrada e saída de gases. O porta-amostra fica localizado no centro geométrico do reator e é fabricado a partir de placas de molibdênio. Ele consiste de duas placas circulares polidas prensadas uma contra a outra por meio de parafusos e apoiadas por hastes de aço inoxidável presas em um dos flanges. O centro das placas é vazado para possibilitar a passagem e absorção do feixe pela amostra.

Figura 3.3 Esquema simplificado do reator tubular de quartzo utilizado nos experimentos *in situ* nas linhas de luz D04B-XAFS1, D08B-XAFS2 e D06A-DXAS do LNLS.

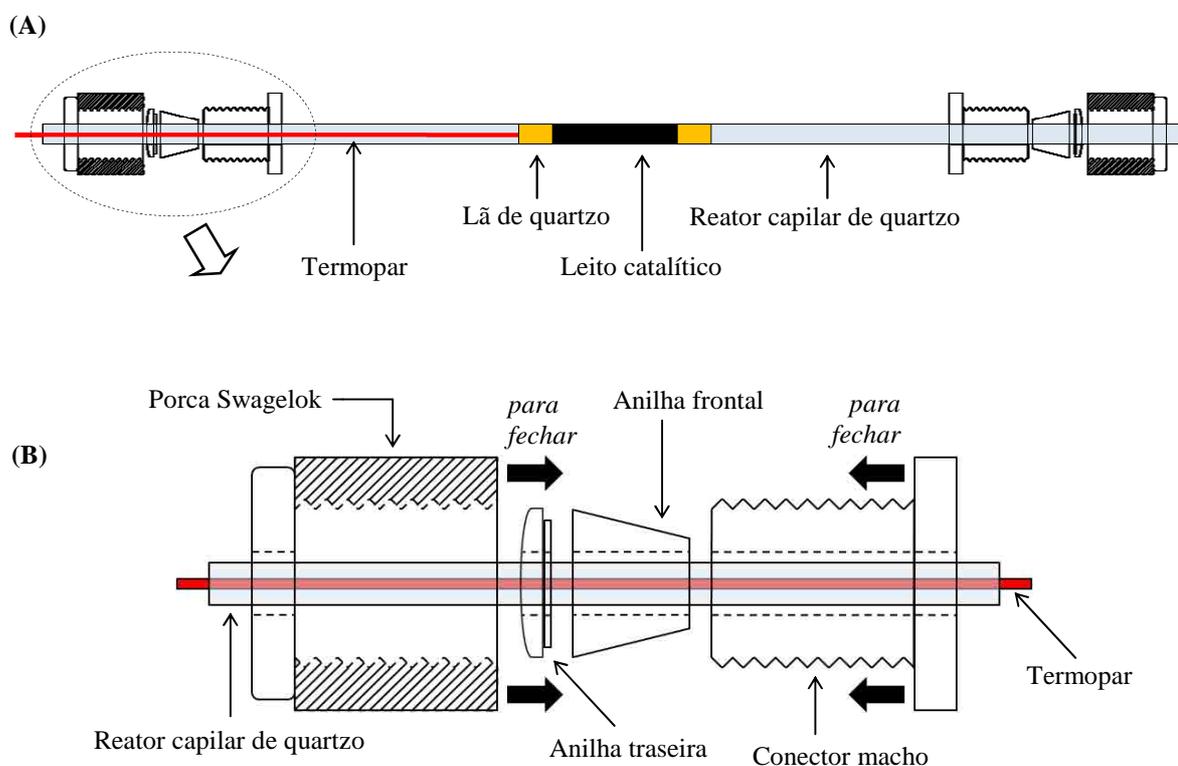


O controle de temperatura do forno é feito por um controlador comercial (OMRON modelo E5CK com módulo de potência VARIX, 40 A/240 V) utilizando resistências de Kanthal helicoidais. A leitura e envio da temperatura para o controlador é feita por um termopar do tipo K encostado no porta-amostra e a aproximadamente 2 mm da amostra. A

programação das rampas e patamares de temperatura é feita em uma estação de trabalho acoplada ao controlador. Uma descrição mais detalhada do sistema forno/reator tubular pode ser obtida no trabalho de Meneses *et al.* [154].

A Figura 3.4 mostra um esquema simplificado da montagem do reator capilar preenchido com o leito catalítico e conectado às tubulações de entrada e saída de gases por meio de conexões de Teflon e aço inox.

Figura 3.4 Esquema simplificado da montagem do reator capilar. (A) Visão lateral do reator capilar e principais componentes: enquanto o leito catalítico é envolvido por dois pedaços de lã de quartzo, um termopar do tipo K encostado no pedaço de lã após a saída do leito mantém o sistema lã/catalisador na posição correta. (B) Visão lateral do conjunto de porca, anilhas e conector macho: após ser pressionada contra a anilha traseira, a anilha frontal de Teflon se molda ao reator e ao conector macho.

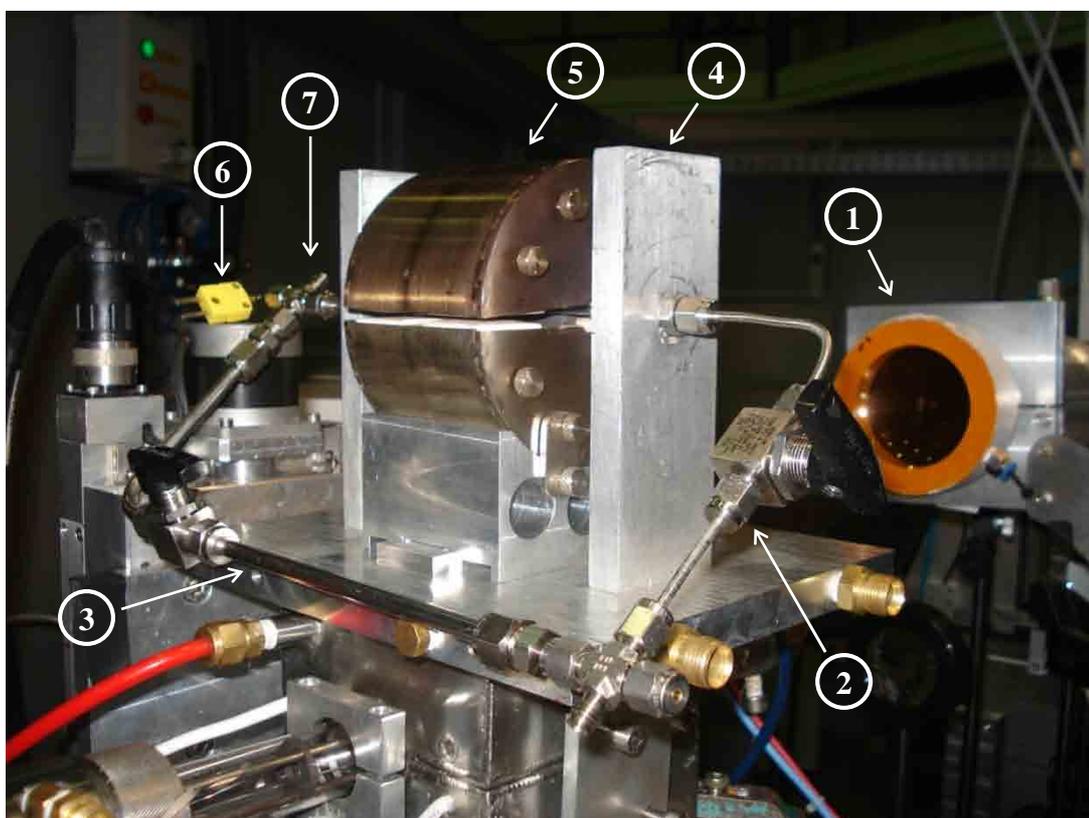


Nos ensaios envolvendo o reator capilar de quartzo, o leito catalítico é envolvido por dois pedaços de lã de quartzo que evitam que as partículas de catalisador sejam arrastadas com os gases provenientes da alimentação. A ponta de um termopar do tipo K encostada na lã de quartzo após a saída do leito mantém o sistema lã/catalisador na posição correta, mesmo com altas pressões à montante. A vedação do ponto de ligação do reator capilar com a tubulação de alimentação de gases é feita pressionando-se uma anilha traseira de aço inox e uma anilha frontal de Teflon contra um conector macho através de uma porca Swagelok

padrão de 1/8". Após ser pressionada contra a anilha traseira, a anilha frontal de Teflon se molda ao reator capilar e ao conector macho, selando os espaços vazios existentes entre o capilar e a anilha frontal e entre a anilha frontal e o conector macho. Durante o processo de aquecimento, a anilha de Teflon se situa suficientemente longe da região aquecida (aproximadamente 1,5 cm), de forma que a temperatura à qual ela é submetida não é alta o suficiente para deformá-la.

Uma fotografia do aparato experimental utilizado para os ensaios com o reator capilar é mostrada na Figura 3.5.

Figura 3.5 Fotografia do aparato experimental dos ensaios com o reator capilar: (1) “caminho de vácuo”, (2) tubulação e válvula de controle da entrada de gases no reator capilar, (3) tubulação e válvula *bypass*, (4) suporte do forno, (5) forno, (6) termopar do tipo K, (7) cruzeta para inserção do termopar dentro do reator capilar.



Fonte: obtida pelo autor em 23 de Agosto de 2011 na linha de luz D06A-DXAS no LNLS.

Na figura acima, é possível ver o “caminho de vácuo²²” ao fundo, utilizado para atenuar a absorção do feixe de raios X pelo ar ambiente, e o aparato experimental à frente, com a

²² O “caminho de vácuo” é uma tubulação selada por Kapton nas duas extremidades dentro da qual é imposto um pequeno vácuo para atenuar a absorção do feixe de luz pelo ar ambiente.

tubulação de entrada de gases, uma tubulação *bypass*, o suporte do forno, o forno, um termopar do tipo K e uma cruzeta, utilizada para inserir o termopar dentro do reator. O forno é constituído de três partes principais: a carcaça externa de aço inox que reveste o bloco de cerâmica, o elemento de aquecimento e o controlador de temperatura. A carcaça possui um corte lateral de aproximadamente 0,5 cm de altura, percorrendo todo o eixo longitudinal, na mesma altura em que o capilar é posicionado. O corte é necessário para que o feixe atravesse o forno e atinja a direção normal à parede do reator capilar, na posição onde a amostra está situada. O alinhamento do feixe com a amostra pode ser facilmente realizado transladando a mesa sobre a qual o forno é disposto nas direções vertical ou horizontal. Para evitar quedas de pressão muito elevadas no início da injeção de gases, a válvula da tubulação de entrada no capilar é fechada e a válvula da tubulação *bypass* é aberta. Quando a vazão nominal é estabelecida, a válvula da tubulação de entrada no capilar é aberta e a válvula *bypass* é lentamente fechada.

O aquecimento do forno é feito por resistências Kanthal e o isolamento interno é feito com a utilização de um bloco de cerâmica. O isolamento entre o bloco de cerâmica e a carcaça de aço inox é feita por lã de quartzo. Para que não haja superaquecimento, o suporte de alumínio do forno possui um sistema de circulação de água em sua base para refrigeração. Da mesma forma que no forno utilizado com o reator tubular, a leitura e envio da temperatura para o controlador (OMRON modelo E5CK com módulo de potência VARIX, 40 A/240 V) é feita por um termopar do tipo K, cuja ponta fica encostada na lã de quartzo situada na saída do leito catalítico. A inserção do termopar dentro do capilar é feita através de uma das saídas de uma cruzeta Swagelok, situada na saída do reator. A segunda saída da cruzeta conduz os gases provenientes do reator ou da tubulação *bypass* (conectada à terceira saída da cruzeta) para o espectrômetro de massa Omnistar GSD 301 O1, utilizado para a análise dos produtos gasosos. Devido às dimensões compactas do forno, o perfil de temperatura ao longo do eixo longitudinal do forno é uniforme. O sistema de controle forno/controlador realiza ciclos de aquecimento com taxas de aquecimento de até 15 K min^{-1} até 1173 K usando apenas 20% da potência máxima sem sofrer danos em sua estrutura.

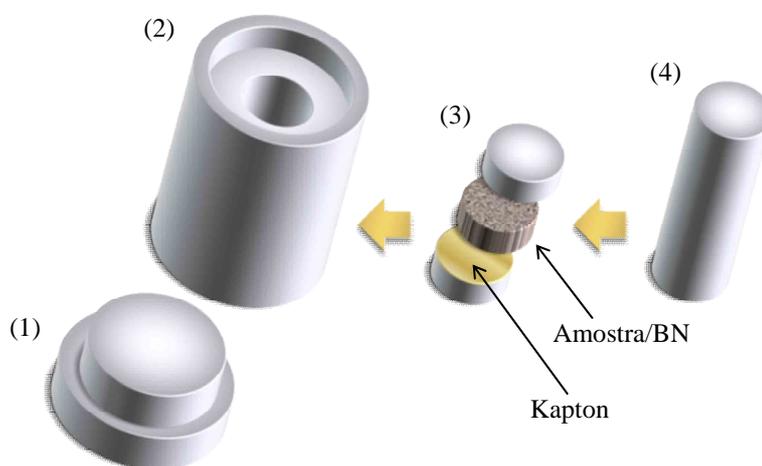
C) Preparação das amostras

Como mencionado anteriormente, dois tipos de amostra foram utilizadas nas linhas de luz: amostras na forma de pastilhas, para utilização em um reator tubular, e amostras inseridas

em reatores capilares. Na preparação dos dois tipos de amostra, os catalisadores foram primeiramente macerados com a utilização de um conjunto pistilo/almofariz e peneirados em malhas de 20 μm . Após o peneiramento, foi adicionada a mesma quantidade em massa de nitreto de boro (BN) e, novamente, a mistura catalisador/BN foi macerada e homogeneizada. A partir deste ponto, as preparações da pastilha e do capilar seguiram caminhos distintos.

Na preparação das pastilhas, foi utilizado um conjunto de empastilhamento, conforme demonstrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 Conjunto de acessórios de aço inox para preparação de pastilhas para utilização no reator tubular. O conjunto de acessórios consta de (1) uma base cilíndrica chata, (2) um corpo cilíndrico perfurado, (3) duas pastilhas e (4) um bastão. A mistura amostra/BN é colocada dentro do corpo, entre as duas pastilhas e pressionada através de um prensa hidráulica.



O conjunto é composto por uma base cilíndrica chata, um corpo cilíndrico com o centro perfurado (aproximadamente 1 cm de diâmetro), duas pastilhas e um bastão, todos feitos de aço inox. O corpo cilíndrico é encaixado na base chata e uma das pastilhas é inserida em seu interior. Em seguida, 120 mg da mistura catalisador/BN, preparada anteriormente, é separada e colocada dentro do furo do corpo cilíndrico sobre a pastilha que já se encontra em seu interior. A segunda pastilha é então colocada sobre a mistura catalisador/BN e o bastão é colocado sobre a segunda pastilha. O conjunto montado, apoiado na base chata, é posicionado sob uma prensa hidráulica manual, de forma que o pistão pressiona o bastão utilizando uma pressão de 2 kgf cm^{-2} . Após o empastilhamento, a pastilha é colocada sobre o porta-amostra de molibdênio. O porta-amostras é parafusado em sua contraparte e suportado na haste de apoio, o termopar é encaixado em seu devido lugar e o reator é vedado pelos flanges laterais (ver Figura 3.3). Após este procedimento, o reator está pronto para ser operado.

O preparo de um reator capilar é bastante simples, mas exige certa precisão. Primeiramente, um pedaço de lã de quartzo é colocado dentro de um tubo capilar de quartzo com 1,2 mm de diâmetro interno e 0,1 mm de espessura de parede. As pontas do pedaço de lã devem ser cuidadosamente aparadas por uma tesoura de forma a ficarem retas²³, como as fibras de uma vassoura. O pedaço de lã é empurrado com a ajuda de um arame até aproximadamente 0,5 cm antes de atingir o centro do capilar. A mistura amostra/BN é colocada no interior do capilar contra a lã de quartzo e acomodada, batendo-se a outra extremidade do capilar contra uma superfície plana de borracha. Este processo é repetido até que o leito catalítico com a mistura catalisador/BN compactada ocupe aproximadamente 1 cm de comprimento dentro do capilar. Em seguida, um segundo pedaço de lã preparado identicamente ao primeiro pedaço é colocado na outra extremidade do capilar e empurrado contra o leito com a ajuda de um arame. Na Figura 3.4-A, pode-se visualizar a disposição final do sistema envolvendo o capilar, os pedaços de lã de quartzo e o leito catalítico. É importante mencionar que, após este procedimento, o leito não deve voltar a ser pressionado pelo arame. A compactação manual pode levar ao entupimento do leito, o que pode comprometer a vazão de reagentes. O leito catalítico só voltará a ser compactado mais tarde, sob o efeito da pressão de alimentação dos gases reagentes.

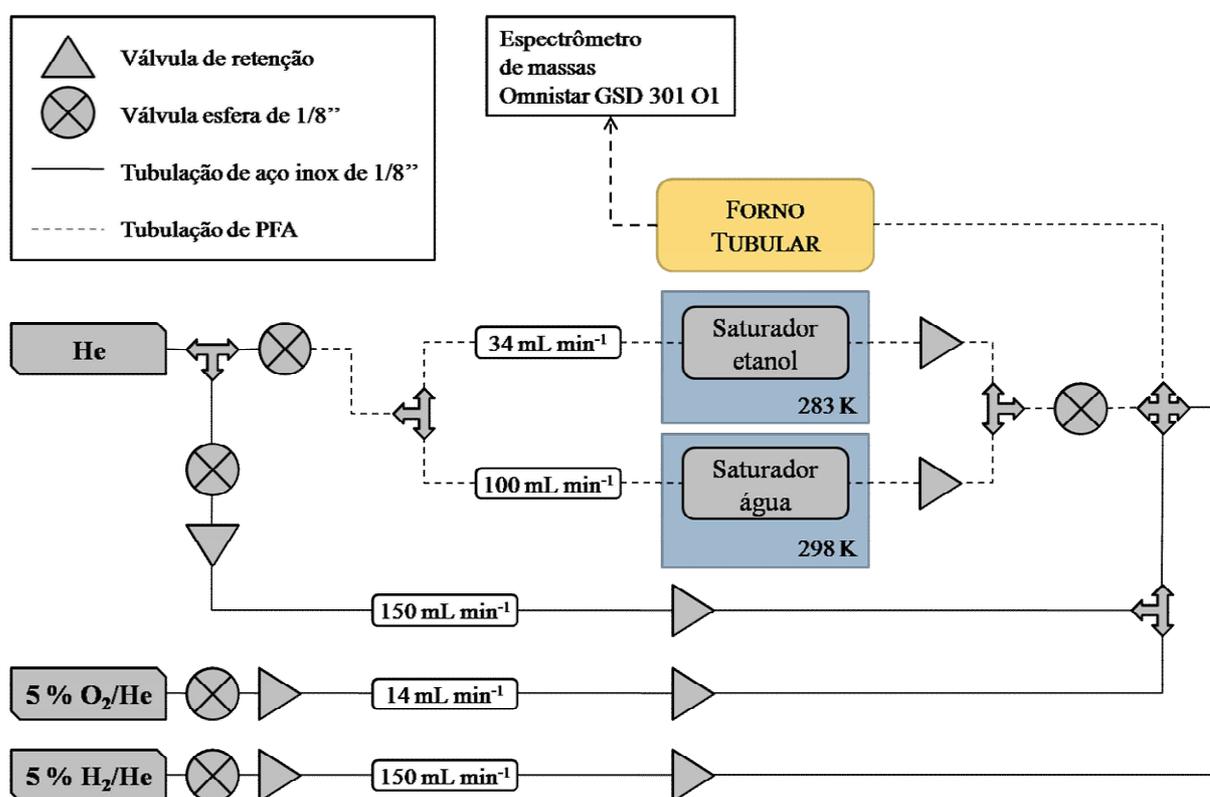
A montagem do reator capilar na base do forno é relativamente simples, mas exige também certa precisão e cuidado, pois um simples descuido pode levar à quebra do tubo de quartzo. Primeiramente, a porca, anilha traseira e anilha frontal devem ser inseridas no reator, nesta ordem, conforme indicado na Figura 3.4-B. Este procedimento deve ser realizado nos dois lados do capilar. Sucessivamente, as porcas devem ser rosqueadas manualmente nos conectores machos do suporte de alumínio. Este primeiro rosqueamento deve ser feito apenas para manter o reator no lugar. Após a instalação do reator, o termopar é empurrado para dentro do capilar de forma que sua ponta encoste-se à lã de quartzo, segurando-a. Em seguida, as roscas são apertadas manualmente utilizando força suficiente para vedar os espaços vazios entre o reator e a anilha frontal e entre a anilha frontal e o conector macho. Finalmente, a carcaça do forno é deslocada para a posição do capilar, englobando-o.

²³ Este detalhe é de fundamental importância, pois por menores que sejam as pontas não aparadas do pedaço de lã, elas podem bloquear a passagem do feixe de raios X ou então absorver boa parte da energia incidida na amostra. Se isto acontecer, o leito não poderá ser considerado homogêneo, já que existirão algumas regiões onde haverá a presença de quartzo e outras onde haverá somente a mistura catalisador/BN. Além disto, a intensidade do feixe não será suficiente para ser transmitida pela mistura catalisador/BN, de forma que a razão sinal/ruído será muito baixa, comprometendo os espectros.

D) XANES *in situ* com resolução na temperatura

Após a etapa de preparação das amostras e a inserção das mesmas dentro dos reatores, os sistemas reacionais das linhas de luz D04B-XAFS1, D08B-XAFS2 e D06A-DXAS do LNLS estão prontos para serem operados. Os ensaios de XANES²⁴ *in situ* com resolução na temperatura foram realizados na linha de luz D06A-DXAS. O fluxograma do sistema reacional utilizado pelo reator tubular nesta linha de luz é mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7 Fluxograma do sistema reacional utilizado na linha de luz D06A-DXAS do LNLS com o reator tubular. Os experimentos realizados nas linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2 com o reator tubular também utilizaram esta montagem.



O reator tubular é alimentado por misturas 5% O₂/He e 5% H₂/He e por He puro, cujas tubulações seguem diretamente para a entrada do reator. Após o cilindro de He, existe uma conexão em T que divide a vazão de He entre uma tubulação de perfluoroalcoxi (PFA) que vai para os saturadores de etanol e água e uma tubulação de aço inox que segue diretamente para a entrada do reator. O controle de vazão das misturas 5% O₂/He, 5% H₂/He e da vazão de

²⁴ Do inglês *X-ray Absorption Near Edge Structure*.

He que segue diretamente para o reator é feito por controladores Brooks ou MKS enquanto que o controle da vazão de He que entra nos saturadores é feito por rotâmetros.

Antes de se iniciar a alimentação de reagentes ao reator, um teste de vazamento deve ser realizado para evitar ignição de gases inflamáveis como o hidrogênio. Em contato com o oxigênio do ar, o hidrogênio pode entrar em ignição em concentrações superiores a 4% [155]. O teste de vazamento é realizado nos flanges laterais do reator tubular sob vazão da mistura 5% H₂/He com a utilização de um detector de hidrogênio.

Previamente às reações de reforma, os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 1023 K durante 30 min com rampa de aquecimento de 10 K min⁻¹ sob vazão de 150 mL min⁻¹ da mistura 5% H₂/He. Após a redução, a vazão da mistura 5% H₂/He foi interrompido, o forno foi resfriado sob vazão de 150 mL min⁻¹ de He e, após a temperatura ambiente ser atingida, iniciou-se a alimentação da mistura reacional.

Para os ensaios de RVE, as vazões dos rotâmetros foram estabelecidas em 34 mL min⁻¹ para o saturador de etanol (mantido a 283 K) e 100 mL min⁻¹ para o saturador de água (mantido a 298 K). O cálculo da pressão de vapor de uma espécie *i* (P_i^{vap}) foi feito utilizando uma equação empírica (Equação 16) disponível no Banco de Dados Sul-Coreano de Propriedades Termofísicas (KDB²⁵) [156], cujos coeficientes A_i , B_i , C_i e D_i são dados na Tabela 3.3. A partir da pressão de vapor, determinou-se a fração volumétrica (Equação 17) e a vazão volumétrica (Equação 18) de cada espécie nas respectivas correntes de saída dos saturadores. Nas condições mencionadas acima, são arrastados 1,08 mL min⁻¹ de etanol e 3,25 mL min⁻¹ de água, o que leva a uma razão molar água/etanol igual a três. Contando com a massa de catalisador utilizada para fabricar a pastilha (60 mg de catalisador) e considerando a vazão mássica total alimentada ao reator, ou seja, 1333 mg h⁻¹ de He, 144 mg h⁻¹ de água e 129 mg h⁻¹ de etanol, a velocidade espacial do sistema é de 26 h⁻¹ com tempo de residência total de 2,24 min.

$$\ln P_i^{vap} (kPa) = A_i \ln T + B_i T^{-1} + C_i + D_i T^2 \quad (16)$$

$$y_i = \frac{P_i^{vap}}{101,325} \quad (17)$$

²⁵ Do inglês *Korea Thermophysical Properties Data Bank*.

$$\dot{V}_i = \dot{V}_{He} \left(\frac{y_i}{1 - y_i} \right) \quad (18)$$

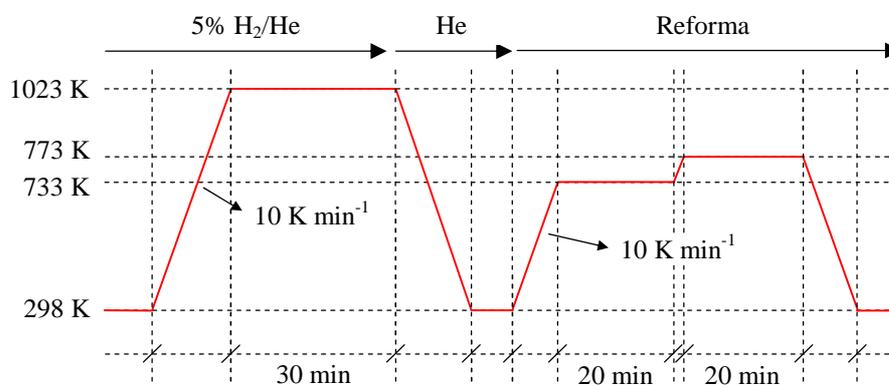
Tabela 3.3 Coeficientes para o cálculo das pressões de vapor da água e etanol a partir da Equação 16.

Espécie	Coeficientes			
	A	B	C	D
Água	-7,34	$-7,27 \cdot 10^3$	$6,70 \cdot 10^1$	$4,16 \cdot 10^{-6}$
Etanol	-5,09	$-6,61 \cdot 10^3$	$5,32 \cdot 10^1$	$5,95 \cdot 10^{-7}$

Após estabelecimento das vazões de He nos saturadores de água e etanol, os catalisadores foram aquecidos em atmosfera de reforma a vapor do etanol da temperatura ambiente até 733 K a 10 K min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 20 min. Após este tempo, o forno foi aquecido até 773 K a 10 K min^{-1} , temperatura na qual permaneceu por também 20 min (Figura 3.8). Durante o aquecimento, os produtos da reação foram monitorados por um espectrômetro de massa Omnistar GSD 301 O1, a partir do qual foi possível obter as frações molares de H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , acetaldeído e conversão de etanol. Para os cálculos das frações molares e da conversão de etanol, referir à Seção 3.3.1.

Observação: É importante mencionar que este esquema de aquecimento e resfriamento (Figura 3.8) é o esquema padrão adotado neste trabalho. Porém, alguns ensaios foram realizados em temperaturas diferentes. Quando isto acontecer, as temperaturas serão mencionadas no decorrer do texto.

Figura 3.8 Esquema de aquecimento/resfriamento do reator tubular para obtenção dos espectros de XANES durante reforma a vapor ou reforma a vapor com coalimentação de oxigênio na linhas de luz D06A-DXAS.



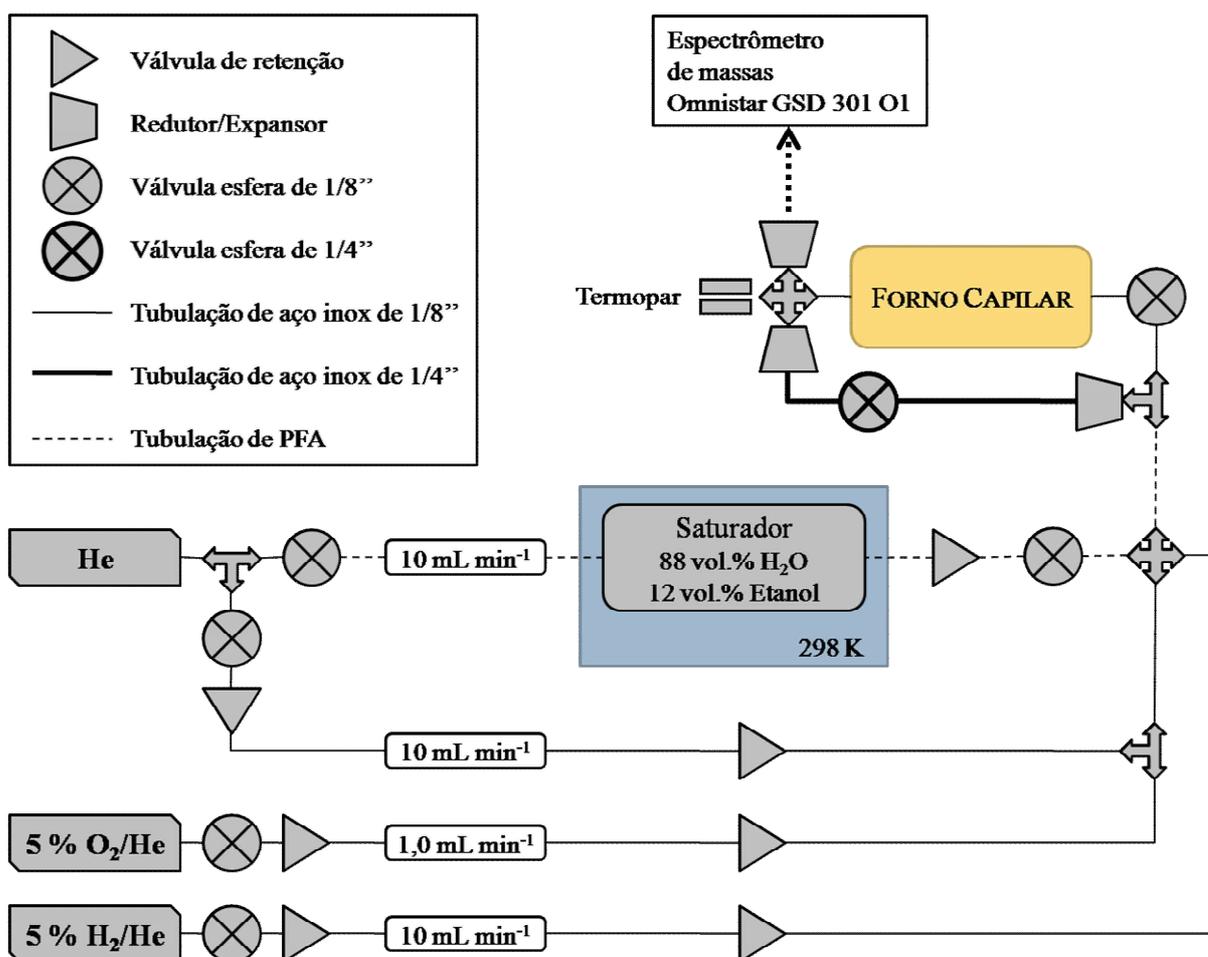
Nos ensaios de RVO, os catalisadores reduzidos foram resfriados a temperatura ambiente em atmosfera de He e a vazão dos rotômetros para os saturados de água e etanol

foram estabelecidos, conforme mencionado anteriormente para a reforma a vapor. No caso da reforma a vapor com coalimentação de oxigênio, foi iniciada também a alimentação de 10,4 mL min⁻¹ da mistura 5% O₂/He. Assim, o tempo de residência diminuiu de 2,24 min (na reforma a vapor) para 2,09 min. A partir deste ponto, os procedimentos de aquecimento foram os mesmos que aqueles descritos para a reforma a vapor.

E) XANES *in situ* com resolução espacial

Os ensaios de XANES *in situ* com resolução espacial foram realizados na linha de luz D06A-DXAS. O fluxograma da linha de reação utilizada pelo reator capilar na D06A-DXAS é mostrado na Figura 3.9.

Figura 3.9 Fluxograma do sistema reacional utilizado na linha de luz D06A-DXAS com o reator capilar.



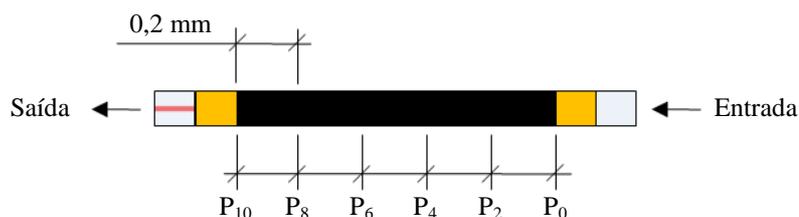
O reator é alimentado por misturas 5% O₂/He, 5% H₂/He e He puro, cujas tubulações seguem diretamente para a entrada do reator. Após o cilindro de He, existe uma conexão em T que divide a vazão de He entre uma tubulação de PFA que segue para um saturador contendo uma mistura com 12 vol.% etanol/água, mantida a 298 K por um banho termostático, e uma tubulação de aço inox que segue diretamente para a entrada do reator. O controle das vazões é feito por controladores Brooks ou MKS de 24 sccm.

Antes de se alimentar a mistura 5% H₂/He ao reator, a válvula da tubulação *bypass* foi aberta e a válvula da tubulação que entra no reator foi fechada. A vazão de 10 mL min⁻¹ da mistura 5% H₂/He foi então iniciada e estabilizada, seguido de abertura gradual da válvula de entrada no reator e fechamento gradual da válvula *bypass*. Em seguida, foi realizado um teste de vazamento no conjunto de porcas, anilhas e conector macho que vedam o reator capilar (Figura 3.4) com a utilização de um detector de hidrogênio. Durante a redução, o feixe de luz foi posicionado a meio caminho entre a entrada e a saída do leito catalítico. Não havendo indícios de vazamento, o forno foi aquecido até 1023 K com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹, permanecendo em 1023 K durante 30 min. Após a redução, o forno foi resfriado a temperatura ambiente na presença de He.

Observação: Foi mencionado na Seção 3.2.9-C que, inicialmente, o leito catalítico do reator capilar foi preparado de forma a ter 1 cm de comprimento. No entanto, após o ensaio de redução mencionado anteriormente, foi observado que o leito catalítico foi comprimido a 10% de seu tamanho inicial, ou seja, 1 mm, devido à pressão exercida pela vazão da mistura 5% H₂/He.

A Figura 3.10 mostra um esquema do leito catalítico comprimido dividido em cinco partes iguais de 0,2 mm, para as quais P₀ é a posição da entrada e P₁₀ é a posição de saída do leito. Antes do ensaio de reação ser iniciado, o feixe foi reposicionado na posição P₄, ou seja, 0,4 mm após a entrada do leito.

Figura 3.10 Reator capilar com o leito catalítico dividido em cinco partes iguais de 0,2 mm.



No reator capilar, foi realizado apenas o processo RVO. Antes da alimentação de He ao saturador ser iniciada, a válvula da tubulação *bypass* foi aberta e a válvula da tubulação que entra no reator foi fechada. As vazões de 10 mL min^{-1} He para o saturador e de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ da mistura 5% O_2/He entrando diretamente no reator foram iniciadas e estabilizadas. Sucessivamente, as válvulas de entrada no reator e da tubulação *bypass* foram gradualmente abertas e fechadas, respectivamente. Nas condições mencionadas acima, são alimentados, aproximadamente, $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ de etanol, $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ de água e $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ de oxigênio, o que leva a uma proporção molar água:etanol:oxigênio igual a 3:1:0,5. Se for considerado que a amostra possui a densidade da alumina e que o leito encontra-se completamente compactado, ou seja, que não existe porosidade²⁶, pode-se encontrar uma velocidade espacial de 30 h^{-1} e tempo de residência total de 2 min.

O reator capilar foi aquecido em atmosfera de RVO até 773 K com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} , permanecendo em 773 K por 30 min. Após este tempo, a alimentação dos reagentes foi mantida, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e um segundo ciclo de aquecimento/resfriamento foi realizado com o feixe mantido na posição P_4 . Após o segundo resfriamento, o feixe de luz foi reposicionado na entrada do leito catalítico (posição P_0) e um terceiro ciclo de aquecimento foi realizado. Após este ciclo de aquecimento, a temperatura foi mantida a 773 K e o leito catalítico foi varrido pelo feixe de luz nas seis posições igualmente espaçadas mostradas na Figura 3.10, ou seja, P_0 , P_2 , P_4 , P_6 , P_8 e P_{10} .

F) EXAFS *in situ*

Os sistemas reacionais dos experimentos de EXAFS *in situ* das linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2 foram montados seguindo o fluxograma mostrado na Figura 3.7. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* sob vazão de 200 mL min^{-1} da mistura 5% H_2/He . O aquecimento partiu da temperatura ambiente até 823 K a 10 K min^{-1} , permanecendo a 823 K por 2 h. Outro tipo de experimento também foi realizado com aquecimento até 1023 K a 10 K min^{-1} , permanecendo a 1023 K por 2 h. Após a redução, o reator foi resfriado a temperatura ambiente sob vazão de 150 mL min^{-1} de He. Após este procedimento, três espectros de EXAFS foram obtidos para cada catalisador reduzido. As condições de varredura em energia

²⁶ Esta consideração foi utilizada apenas para se obter valores para a velocidade espacial e tempo de residência, já que, obrigatoriamente, o leito deve ser poroso para permitir o fluxo de reagentes.

em torno da borda K do cobalto (7709 eV) podem ser visualizadas na Tabela 3.4. Para o caso específico da amostra CoCu_3/AM , que foi também caracterizada por EXAFS em torno da borda K do cobre, as condições de varredura em energia são mostradas na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 Condições de varredura em energia em torno da borda K do cobalto (7709 eV) para obtenção dos espectros de EXAFS *in situ* nas linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2.

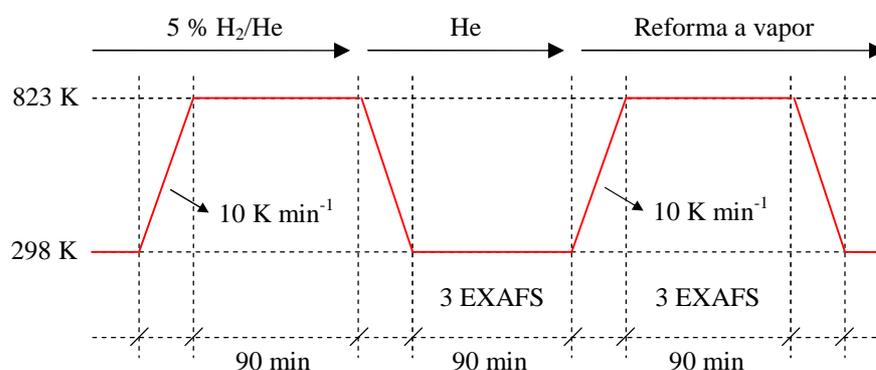
Energia inicial (eV)	Energia final (eV)	Passo (eV)	Tempo de contagem (s)
7600	7680	5,0	1,0
7680	7800	0,5	1,0
7800	8000	1,0	2,0
8000	8300	3,0	3,0
8300	8600	4,0	4,0

Após a redução, os catalisadores foram aquecidos a 823 K sob atmosfera RVE (ver Seção 3.2.9-D) com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} . Após 10 min no patamar de 823 K, três espectros de EXAFS foram obtidos utilizando as condições de varredura das Tabelas 2 ou 3, dependendo da borda de absorção. O esquema geral de aquecimento e resfriamento para obtenção dos espectros de EXAFS *in situ* é mostrado na Figura 3.11.

Tabela 3.5 Condições de varredura em energia em torno da borda K do cobre (8979 eV) para obtenção dos espectros de EXAFS *in situ* nas linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2.

Energia inicial (eV)	Energia final (eV)	Passo (eV)	Tempo de contagem (s)
8860	8965	2,0	1,0
8965	9015	0,5	2,0
9015	9500	1,0	2,0

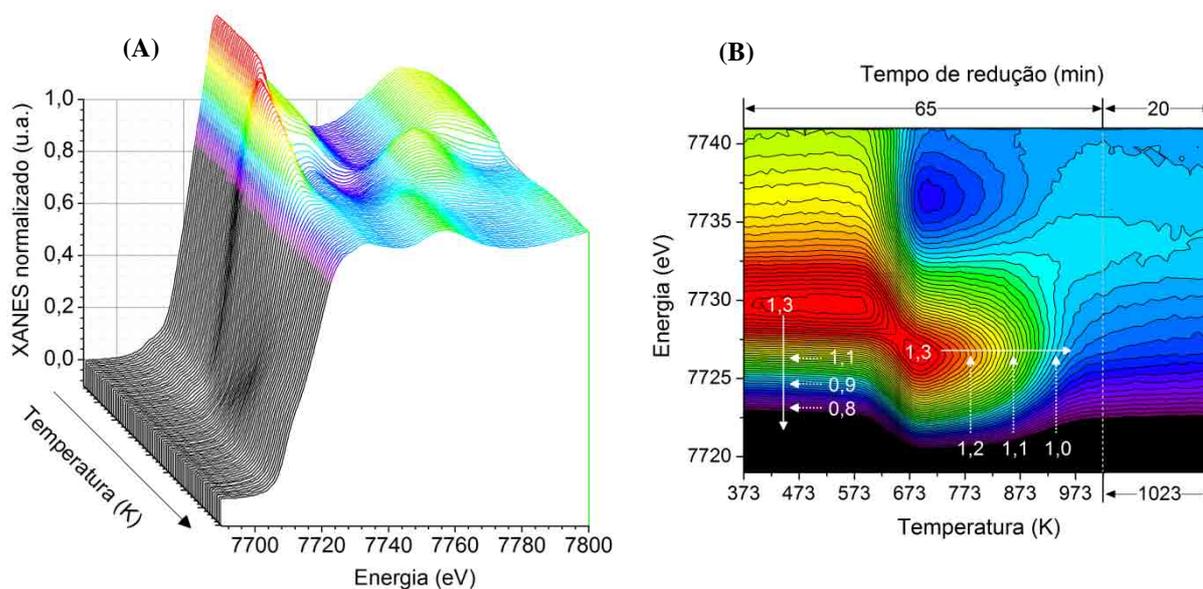
Figura 3.11 Esquema de aquecimento/resfriamento do reator tubular para obtenção dos espectros de EXAFS nas linhas de luz D04B-XAFS1 e D08B-XAFS2. Outro tipo de experimento foi realizado reduzindo as amostras até 1023 K a 10 K min^{-1} e permanecendo a 1023 K por 2 h.



G) Tratamento dos dados de XANES

O tratamento dos dados de XANES foi realizado com a utilização do software livre ATHENA em interface com o software livre IFEFFIT [157]. A normalização dos espectros foi feita subtraindo-se uma reta da pré-borda e multiplicando todo o espectro com o intuito de que as oscilações ocorressem em torno de um no eixo normalizado. Neste trabalho, os resultados de XANES resolvidos na temperatura são apresentados na forma típica, ou seja, em um gráfico tridimensional no qual o eixo vertical representa a absorção normalizada, e na forma de gráfico de contorno, no qual a absorção aumenta em direção às cores em tom de vermelho (um exemplo de gráfico de contorno é mostrado na Figura 3.12). Os gráficos de contorno foram utilizados para visualizar com mais precisão as temperaturas nas quais ocorrem as transições de fase. Na Figura 3.12-B é possível observar que a transição da fase espinela (Co_3O_4) para a fase cúbica de face centrada (CoO-fcc) ocorre entre 523 K e 673 K para a amostra Co_{12}/Al durante redução.

Figura 3.12 Exemplo de XANES resolvido na temperatura para a amostra Co_{12}/Al durante aquecimento em atmosfera de 5% H_2/He . Os espectros de XANES são representados por (A) um gráfico tridimensional, no qual a absorção normalizada é visualizada no eixo vertical, e (B) um gráfico de contorno, no qual a absorção de raios X aumenta em direção às cores em tom de vermelho. No gráfico de contorno, é possível observar que a transição da fase espinela (Co_3O_4) para cúbica de face centrada (CoO-fcc) ocorre entre 523 e 673 K.



Após a normalização, os espectros de XANES coletados durante redução ou na etapa de reação foram tratados de forma a serem representados por combinações lineares dos espectros

das referências Co_3O_4 , CoAl_2O_4 , CoO e Co^0 obtidos em temperatura ambiente. Para isto, o coeficiente de absorção de uma determinada amostra na energia i ($\hat{\mu}_i^A$) é representado pela soma dos coeficientes de absorção das referências j na mesma energia i obtidas experimentalmente ($\mu_{i,j}^R$) multiplicadas por suas respectivas contribuições (β_j), acrescido de um erro (ε_i). O erro é resultado do desvio entre o coeficiente de absorção da amostra obtido experimentalmente (μ_i^A) e o coeficiente de absorção calculado pelo modelo ($\hat{\mu}_i^A$) (Equação 19)²⁷. Como a soma das contribuições deve ser igual a 100%, o coeficiente de absorção de uma das referências é forçado a ser 100% menos a soma dos coeficientes restantes, como demonstrado na Equação 20.

$$\hat{\mu}_i^A = \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \mu_{i,j}^R + \varepsilon_i \quad E_0 - 14 \text{ eV} \leq i \leq E_0 + 36 \text{ eV} \quad (19)$$

$$\beta_{N_R} = 1 - \sum_{j=1}^{N_R-1} \beta_j \quad (20)$$

A determinação dos coeficientes de cada espectro de absorção foi realizada utilizando-se o método dos mínimos quadrados. O objetivo deste método é determinar o valor exato das contribuições de cada referência que minimizem o somatório do quadrado dos desvios (L) entre a absorção experimental e a absorção calculada pelo modelo (Equação 21). Por definição, o mínimo da soma dos quadrados é encontrado igualando o gradiente de L a zero, como mostrado na Equação 22.

$$L = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} \varepsilon_i^2 = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} \left(\mu_i^A - \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \mu_{i,j}^R \right)^2 \quad (21)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = 0 \quad (22)$$

²⁷ Para que a absorção de uma determinada amostra em uma temperatura específica seja precisamente representada pela combinação linear dos espectros das referências óxidas e metálicas, seria preciso realizar a combinação linear com espectros das referências obtidos na mesma temperatura. Neste trabalho, os espectros das referências foram obtidos somente em temperatura ambiente e, por isto, deve-se considerar a existência de um erro inerente ao desvio de temperatura.

A avaliação da qualidade das regressões lineares foi feita analisando o valor do fator R , dado pela Equação 23. Como demonstrado na equação, o valor experimental dos espectros será mais bem representado pelo modelo quanto menor for o valor de R .

$$R = \frac{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A - \hat{\mu}_i^A)^2}{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A)^2} \quad (23)$$

H) Tratamento dos dados de EXAFS

Os dados de EXAFS foram normalizados seguindo o procedimento comentado na Seção 3.2.9-G. Após a normalização, os espectros foram calibrados com o intuito de corrigir desvios da borda de absorção a partir do espectro da referência metálica. As oscilações de EXAFS $\chi(k)$, definidas pela Equação 24, foram isoladas ajustando uma função μ_α à região do espectro acima da borda de absorção.

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_\alpha}{\mu_\alpha - \mu_0} \quad (24)$$

Na Equação 24, μ_0 é o coeficiente de absorção atômico dos elétrons situados em camadas diferentes da camada analisada, μ_α é o coeficiente de absorção atômico da camada em questão e μ é o coeficiente de absorção total da amostra. De acordo com Cezar [151] (p. 24), o coeficiente μ

é o resultado dos coeficientes de absorção atômicos (μ_0 e μ_α) e dos efeitos devido ao fato dos átomos do material em questão estarem em um estado condensado. É a grandeza obtida na experiência de EXAFS, através da medida das intensidades incidente e transmitida.

A transformação de energia do fóton (E) para módulo do vetor de onda do fotoelétron (k) foi feita aplicando-se a Equação 25 à coluna de energia de cada espectro.

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (25)$$

Na Equação 25, m_e é a massa do elétron, E_0 é a energia de ligação do elétron que foi excitado e \hbar é a constante de Planck reduzida.

Após realizar as transformações mencionadas anteriormente, as curvas de $\chi(k)$ foram ajustadas à equação de EXAFS, representada pelas Equações 26 e 27.

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^{n_c} \left[S_0^2 \left(\frac{n_i}{kr_i^2} \right) f_i \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-\frac{2r_i}{\lambda}\right) \text{sen}(2kr_i + \psi_i) \right] \quad (26)$$

$$\psi_i = 2\delta + \varphi_i \quad (27)$$

Nas equações acima, S_0 é o fator de redução de amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica, n_i é o número de átomos da i -ésima esfera de coordenação, r_i é a distância interatômica entre a i -ésima esfera de coordenação e o átomo absorvedor, σ_i^2 é o fator de desordem atômica da i -ésima esfera de coordenação, também conhecido como fator de Debye-Waller, λ_c é o livre caminho médio do fotoelétron, f_i é a amplitude de retroespalhamento do fotoelétron, δ é a defasagem do retroespalhamento devida ao átomo absorvedor e φ_i é a defasagem do retroespalhamento devida aos átomos da i -ésima esfera de coordenação.

O fator de Debye-Waller da i -ésima esfera de coordenação é constituído de duas partes (ver Equação 28). A primeira parte ($\sigma_{s,i}^2$) é devida à desordem estrutural da amostra e é assumida ser independente da temperatura. A segunda parte ($\sigma_{T,i}^2$) é devida à desordem térmica da amostra e, portanto, depende da temperatura.

$$\sigma_i^2 = \sigma_{s,i}^2 + \sigma_{T,i}^2 \quad (28)$$

Neste trabalho, o fator de Debye-Waller devido à desordem térmica é calculado a partir do modelo de Einstein dado pela Equação 29 [158]. Neste modelo, \hbar é a constante de Planck reduzida, m_R^{a-b} é a massa reduzida do par de átomos $a-b$ nos quais ocorre o espalhamento, k_B é a constante de Boltzmann, Θ_E é a temperatura de Einstein e T é a temperatura da amostra.

$$\left(\sigma_{T,i}^{a-b} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m_R^{a-b} k_B \Theta_E} \frac{1 + \exp(-\Theta_E/T)}{1 - \exp(-\Theta_E/T)} \quad (29)$$

As massas reduzidas de cada par de átomos $a-b$ são dadas na Tabela 3.6. A temperatura de Einstein é uma constante da Equação 29 e deve ser determinada por regressão não-linear

de dados de EXAFS em função da temperatura para cada amostra. No entanto, as temperaturas de Einstein utilizadas neste trabalho foram fixadas em 294 K, valor obtido por Sprouster *et al.* [159] (p. 155414) para amostras de cobalto hexagonal puro²⁸. Portanto, as desordens estruturais das amostras deste trabalho são funções apenas da temperatura e das massas reduzidas dos pares de átomos *a-b*. Desta forma, a desordem estrutural relativa ao espalhamento simples Co-O na *i*-ésima esfera de coordenação será sempre igual a aproximadamente 2,34 vezes a desordem estrutural relativa ao espalhamento simples Co-Co na *i*-ésima esfera de coordenação, tanto no Co⁰-hcp quanto no CoO-fcc (Equação 30). Similarmente, a desordem estrutural relativa ao espalhamento simples Cu-O será sempre igual a aproximadamente 2,48 vezes a desordem estrutural relativa ao espalhamento simples Cu-Cu no Cu⁰-fcc (Equação 31).

$$\left(\sigma_{T,i}^{Co-O}\right)^2 = 2,34\left(\sigma_{T,i}^{Co-Co}\right)^2 \quad (30)$$

$$\left(\sigma_{T,i}^{Cu-O}\right)^2 = 2,48\left(\sigma_{T,i}^{Cu-Cu}\right)^2 \quad (31)$$

Conforme demonstrado na Seção 2.7, o leito catalítico em condições de oxidação parcial do metano possui um perfil de oxidação no qual o metal encontra-se mais oxidado na entrada do leito e mais reduzido em direção à saída [137, 141]. Além disto, as partículas de cobalto podem apresentar estrutura do tipo *core-shell*, na qual o núcleo encontra-se no estado metálico e a superfície encontra-se no estado oxidado [138, 139]. Desta forma, com o intuito de verificar as contribuições das frações reduzidas e oxidadas das partículas de cobalto e cobre, os espectros de EXAFS deste trabalho foram ajustados em relação a espalhamentos das referências metálicas (Co⁰-hcp e Cu⁰-fcc) e óxidas (CoO-fcc e CuO-monoclínico). A Tabela 3.6 mostra as propriedades de cada um destes espalhamentos.

Para os ajustes dos espectros obtidos na borda K do cobalto, foi considerado um espalhamento simples (Co-Co) no Co⁰-hcp (Figura 3.13) e dois espalhamentos simples (Co-Co e Co-O) no CoO-fcc (Figura 3.14). De acordo com dados cristalográficos publicados por Kulesko e Seryagin [89] disponíveis no banco de dados online ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [92], a primeira esfera de vizinhos do Co⁰-hcp é formada por seis átomos de cobalto a 2,4965 Å de distância do átomo absorvedor (em laranja) e seis átomos de cobalto

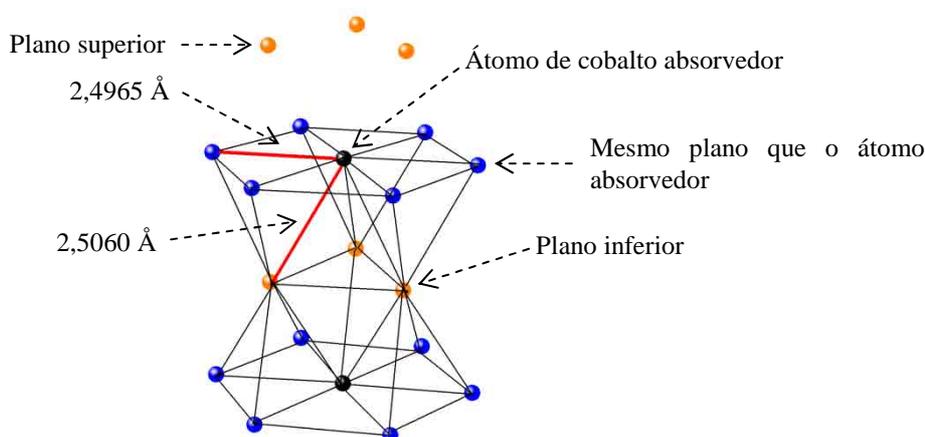
²⁸ Do inglês *bulk Co⁰-hcp*.

a 2,5060 Å de distância do átomo absorvedor (em azul), totalizando doze átomos. Neste trabalho, será adotada a hipótese de que a primeira esfera de coordenação do Co^0 -hcp contém doze átomos de cobalto situados a 2,4965 Å do átomo absorvedor. Em relação à parte oxidada da amostra, pode-se ver que o átomo de cobalto absorvedor na estrutura CoO -fcc (Figura 3.14) está compreendido entre seis átomos de oxigênio a 2,1333 Å de distância (átomos vermelhos indicados por setas vermelhas) e doze átomos de cobalto mais afastados, ou seja, a 3,017 Å de distância (átomos azuis).

Tabela 3.6 Propriedades dos espalhamentos utilizados neste trabalho para ajustar os dados de EXAFS obtidos na borda K do Co e do Cu. Borda K do Co: espalhamento simples Co-Co no Co^0 -hcp e dois espalhamentos simples (Co-Co e Co-O) no CoO -fcc. Borda K do Cu: espalhamentos simples Cu-Cu e Cu-O no Cu^0 -fcc e no CuO , respectivamente.

Espalhamento i - j	Referência	n	r (Å)	m_i ($\times 10^{-26}$ kg)	m_j ($\times 10^{-26}$ kg)	m_R^{i-j} ($\times 10^{-26}$ kg)
Co-Co	Co^0 -hcp	12	2,4965	9,78405	9,78405	4,89203
Co-O	CoO -fcc	6	2,1333	9,78405	2,65781	2,09005
Co-Co	CoO -fcc	12	3,017	9,78405	9,78405	4,89203
Cu-Cu	Cu^0 -fcc	12	2,5562	10,5482	10,5482	5,27409
Cu-O	CuO -monoclínico	4	1,9508	10,5482	2,65781	2,12290

Figura 3.13 Célula unitária com três camadas da estrutura hexagonal compacta do cobalto metálico (Co^0 -hcp). A primeira esfera de vizinhos do átomo absorvedor é composta por dois grupos de seis átomos. Átomo preto: cobalto absorvedor. Átomos azuis e alaranjados: primeira esfera de vizinhos (átomos de cobalto)



Em relação aos espectros obtidos na borda K do cobre, foi considerado um espalhamento simples (Cu-Cu) no Cu^0 -fcc (Figura 3.15) e um espalhamento simples (Cu-O) no óxido de cobre II (CuO), de estrutura monoclínica (não mostrado). O átomo de cobre absorvedor na estrutura Cu -fcc está compreendido entre outros doze átomos de cobre a 2,5562

Å de distância (átomos azuis). No caso da estrutura monoclnica do óxido de cobre II, existem quatro átomos de oxigênio a 1,9508 Å de distância do átomo de cobre absorvedor.

Figura 3.14 Célula unitária da estrutura cúbica de face centrada do óxido de cobalto II (CoO-fcc). Átomo preto: cobalto absorvedor. Átomos vermelhos indicados pela seta vermelha: primeira esfera de vizinhos (átomos de oxigênio). Átomos azuis: segunda esfera de vizinhos (átomos de cobalto).

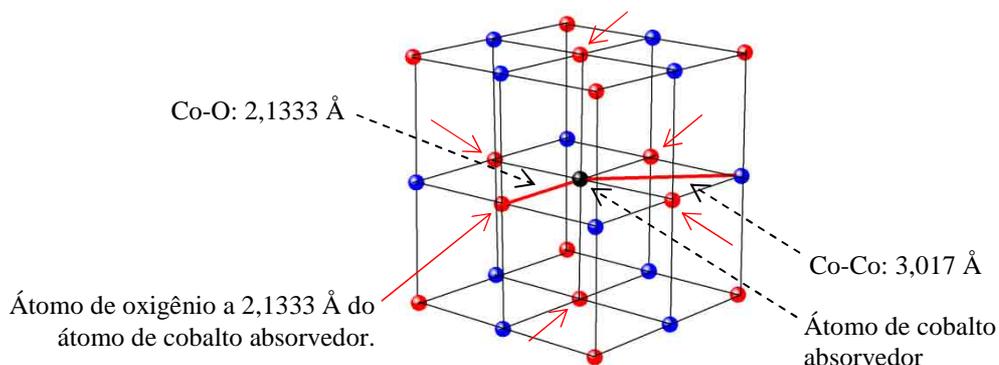
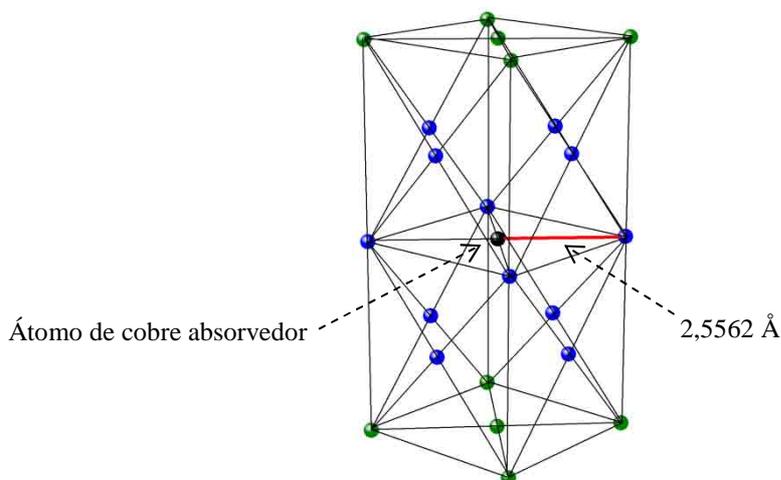


Figura 3.15 Duas células unitárias da estrutura cúbica de face centrada do cobre metálico (Cu⁰-fcc). Átomo preto: cobre absorvedor. Átomos azuis: primeira esfera de vizinhos (átomos de cobre). Átomos verdes: átomos de cobre em outras esferas de coordenação.



Antes dos dados experimentais serem ajustados à Equação de EXAFS, as contribuições de cada esfera de coordenação foram isoladas aplicando-se a transformada de Fourier. Desta forma, os espectros de EXAFS, que antes eram funções do módulo de vetor de onda do fotoelétrón, passam a ser funções do espaço real. Os cálculos das transformadas de Fourier foram realizados utilizando peso k^2 , com janela de apodização do tipo Hanning, no intervalo de 3 a 11,5 Å⁻¹. Os ajustes dos espectros à Equação de EXAFS foram realizados no espaço de 1 a 3 Å, variando o número de coordenação, a distância interatômica, o fator de Debye-Waller e a energia de ligação do elétron que foi excitado. Os ajustes foram realizados no espaço real,

ou seja, com os dados calculados pela transformada de Fourier, e com a utilização do software livre ARTEMIS em interface com os softwares livre IFEFFIT e ATOMS [157, 160, 161].

3.3. Ensaios catalíticos

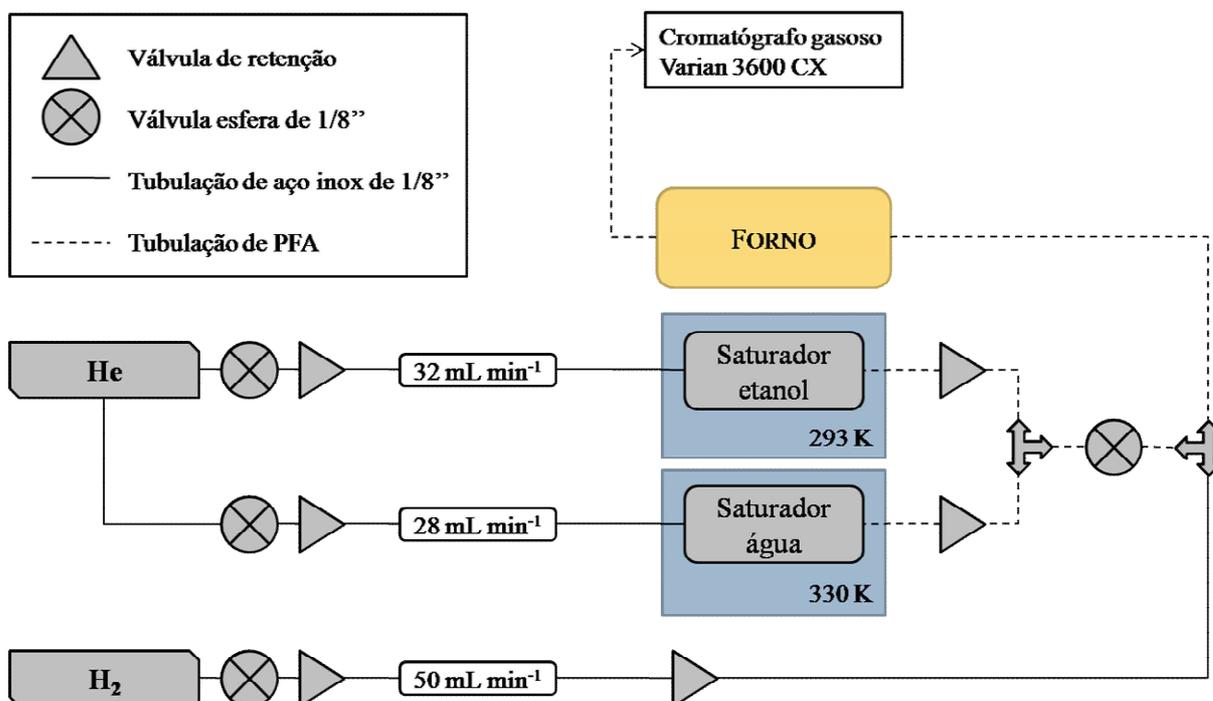
Os ensaios catalíticos para o primeiro e o segundo grupo de amostras foram realizados no Laboratório de Catálise (LabCat) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), no Rio de Janeiro. Com exceção do catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$, os testes de atividade e estabilidade dos catalisadores do primeiro grupo foram conduzidos por Liberatori [40] no DEQ-UFSCar e no INT, respectivamente. Os testes de atividade dos catalisadores do segundo grupo foram realizados no DEQ-UFSCar e são descritos na Seção 3.3.1. O teste de estabilidade do catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$ foi realizado no INT e é descrito na Seção 3.3.2.

3.3.1. Testes de atividade

A Figura 3.16 mostra o fluxograma do sistema reacional do LabCat utilizado para realizar os testes de atividade dos catalisadores do segundo grupo em atmosfera de RVE. Os testes foram realizados em pressão atmosférica em um reator de quartzo de leito fixo de 8 mm de diâmetro e 230 mm de comprimento. Uma amostra com 120 mg de catalisador foi distribuída homogeneamente sobre um pedaço de lã de quartzo de forma a não possibilitar gradientes de temperatura no leito. O catalisador foi primeiramente reduzido *in situ* a 973 K durante 1 h com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} sob vazão de 50 mL min^{-1} de hidrogênio. Após 1 h de redução, a vazão de hidrogênio foi trocada por hélio e a temperatura foi diminuída a 298 K. As vazões dos controladores foram estabelecidas em 32 mL min^{-1} para o saturador de etanol (mantido a 293 K) e 28 mL min^{-1} para o saturador de água (mantido a 330 K). A pressão de vapor foi calculada utilizando-se a Equação 16, cujos coeficientes A, B, C e D são dados na Tabela 3.3. A partir da pressão de vapor, determinou-se a fração volumétrica (Equação 17) e a vazão volumétrica (Equação 18) de cada espécie nas respectivas correntes de saída dos saturadores. Nas condições mencionadas acima, são arrastados $1,96 \text{ mL min}^{-1}$ de etanol e $5,87 \text{ mL min}^{-1}$ de água, o que leva a uma razão molar água/etanol igual a três. Contando com a massa de catalisador empregada (120 mg) e considerando a vazão mássica

total alimentada ao reator, ou seja, 596 mg h⁻¹ de He, 234 mg h⁻¹ de água e 225 mg h⁻¹ de etanol, a velocidade espacial do sistema é de 8,8 h⁻¹ com tempo de residência total de 6,8 min.

Figura 3.16 Fluxograma do sistema reacional do LabCat utilizado para realizar os testes de atividade dos catalisadores do segundo grupo em atmosfera de RVE.



Após estabelecimento das vazões de He nos saturadores, as amostras foram aquecidas em atmosfera de RVE de 473 a 823 K em intervalos de 50 K a 2 K min⁻¹. Em cada patamar de temperatura, foram realizadas três injeções do efluente do reator em um cromatógrafo gasoso Varian 3600 CX equipado com detector de condutividade térmica e coluna Chromosorb 20% Carbowax[®] 20 M ON 80/100. As frações molares das espécies (y_i) foram calculadas pela Equação 32 e a conversão de etanol (X_{Etanol}) foi estimada pela Equação 33.

$$y_i (\%) = \frac{F_i}{\sum_{j=1}^{N_T} F_j} \times 100 \quad (32)$$

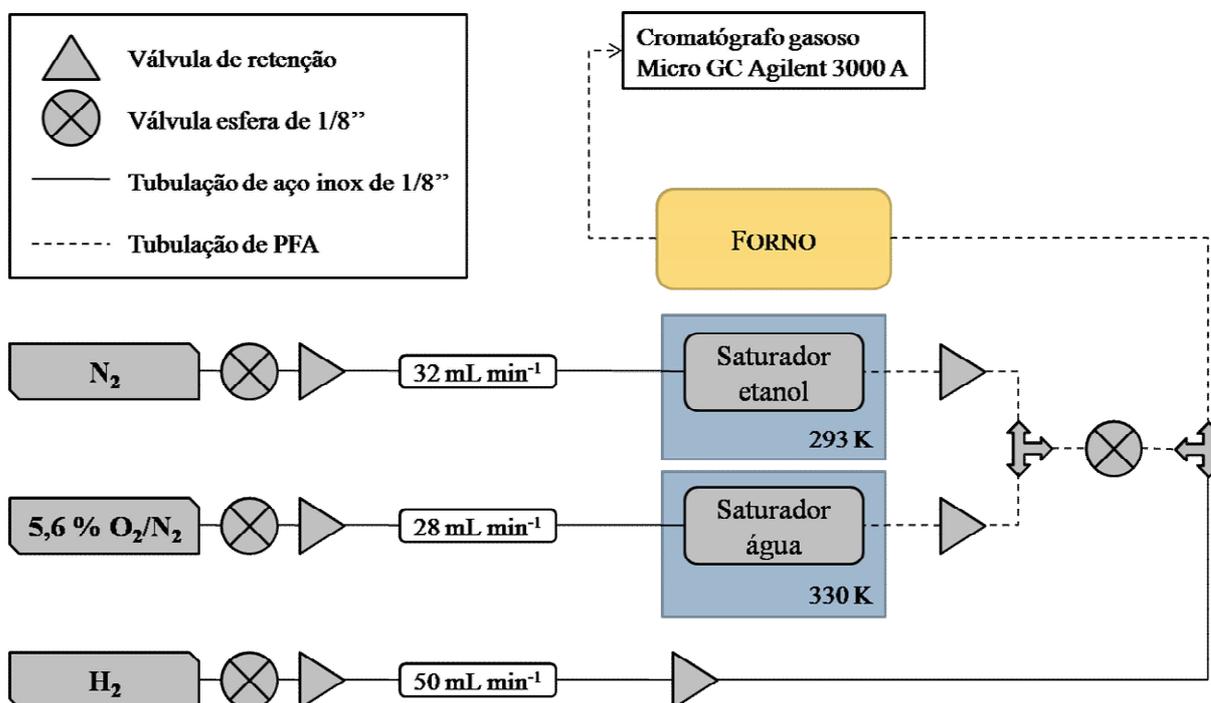
$$X_{Etanol} (\%) = \frac{\sum_{j=1}^{N_T-H_2} \alpha_j F_j - \alpha_{Etanol} F_{Etanol}}{\sum_{j=1}^{N_T-H_2} \alpha_j F_j} \times 100 \quad (33)$$

Nas Equações 32 e 33, F_i e F_j são as vazões molares das espécies i e j , respectivamente, α_j é o número de átomos de carbono presente na espécie j e N_T é o número total de espécies presentes no efluente do reator. Especificamente neste trabalho, $N_T = 8$, referindo-se às seguintes espécies: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , acetaldeído, metanol e etanol.

3.3.2. Testes de estabilidade

A Figura 3.17 mostra o fluxograma do sistema reacional do INT utilizado para realizar os testes de atividade dos catalisadores do primeiro grupo em atmosferas de RVE e RVO. Os testes de estabilidade foram realizados com 10 e 20 mg de amostra. Para evitar gradientes de temperatura, os catalisadores foram diluídos em carbeto de silício (SiC) de forma a obter uma razão mássica SiC/catalisador igual a três.

Figura 3.17 Fluxograma do sistema reacional do INT utilizado para realizar os testes de atividade dos catalisadores do primeiro grupo em atmosfera de RVO. Para a reforma a vapor, a mistura 5,6% O_2/N_2 foi substituída por N_2 puro.



Os catalisadores foram reduzidos seguindo os procedimentos da Seção 3.3.1 e resfriados em atmosfera de N_2 . Na reforma a vapor, as vazões dos controladores foram estabelecidas em 32 mL min⁻¹ de N_2 para o saturador de etanol (mantido a 293 K) e 28 mL min⁻¹ de N_2 para o

saturador de água (mantido a 330 K). Nestas condições, são arrastados $1,96 \text{ mL min}^{-1}$ de etanol e $5,87 \text{ mL min}^{-1}$ de água, o que leva a uma razão molar água/etanol igual a três. Contando com a massa de catalisador empregada (20 mg) e considerando a vazão mássica total alimentada ao reator, ou seja, 4170 mg h^{-1} de N_2 , 234 mg h^{-1} de água e 225 mg h^{-1} de etanol, a velocidade espacial do sistema é de $231,5 \text{ h}^{-1}$ com tempo de residência total de 0,26 min. O reator foi aquecido de 298 a 773 K com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} e mantido nesta temperatura durante 6 h.

Em relação aos testes de estabilidade em condições de RVO, as vazões dos controladores foram estabelecidas em 32 mL min^{-1} para a alimentação de N_2 ao saturador de etanol (mantido a 293 K) e 28 mL min^{-1} para a alimentação de uma mistura 5,6% O_2/N_2 ao saturador de água (mantido a 330 K). Nestas condições, a proporção molar água:etanol:oxigênio é igual a 3:1:0,5. Nos testes com 20 mg de amostra, a velocidade espacial é de $193,8 \text{ h}^{-1}$ com tempo de residência de 0,3 min. Nos testes com 10 mg de amostra, a velocidade espacial é de $383,6 \text{ h}^{-1}$ com tempo de residência de 0,15 min. O reator foi aquecido de 298 a 773 K com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} e mantido nesta temperatura durante 30 h.

Em ambos os testes de estabilidade, os efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Micro GC Agilent 3000 A equipado com detectores de condutividade térmica, uma peneira molecular e uma coluna CP-PoraPLOT U. As frações molares das espécies presentes no efluente gasoso e a conversão de etanol foram calculadas utilizando as Equações 32 e 33, respectivamente.

CAPÍTULO 4. PRIMEIRO GRUPO DE CATALISADORES

“A natureza nos mostra apenas a cauda do leão. Mas não tenho dúvida de que o leão pertence a ela, ainda que não possa aparecer de uma só vez devido ao seu grande tamanho. Só podemos vê-lo do modo como um piolho em cima dele veria.”

(Albert Einstein)

“Primeiro consiga os fatos, depois os distorça como quiser.”

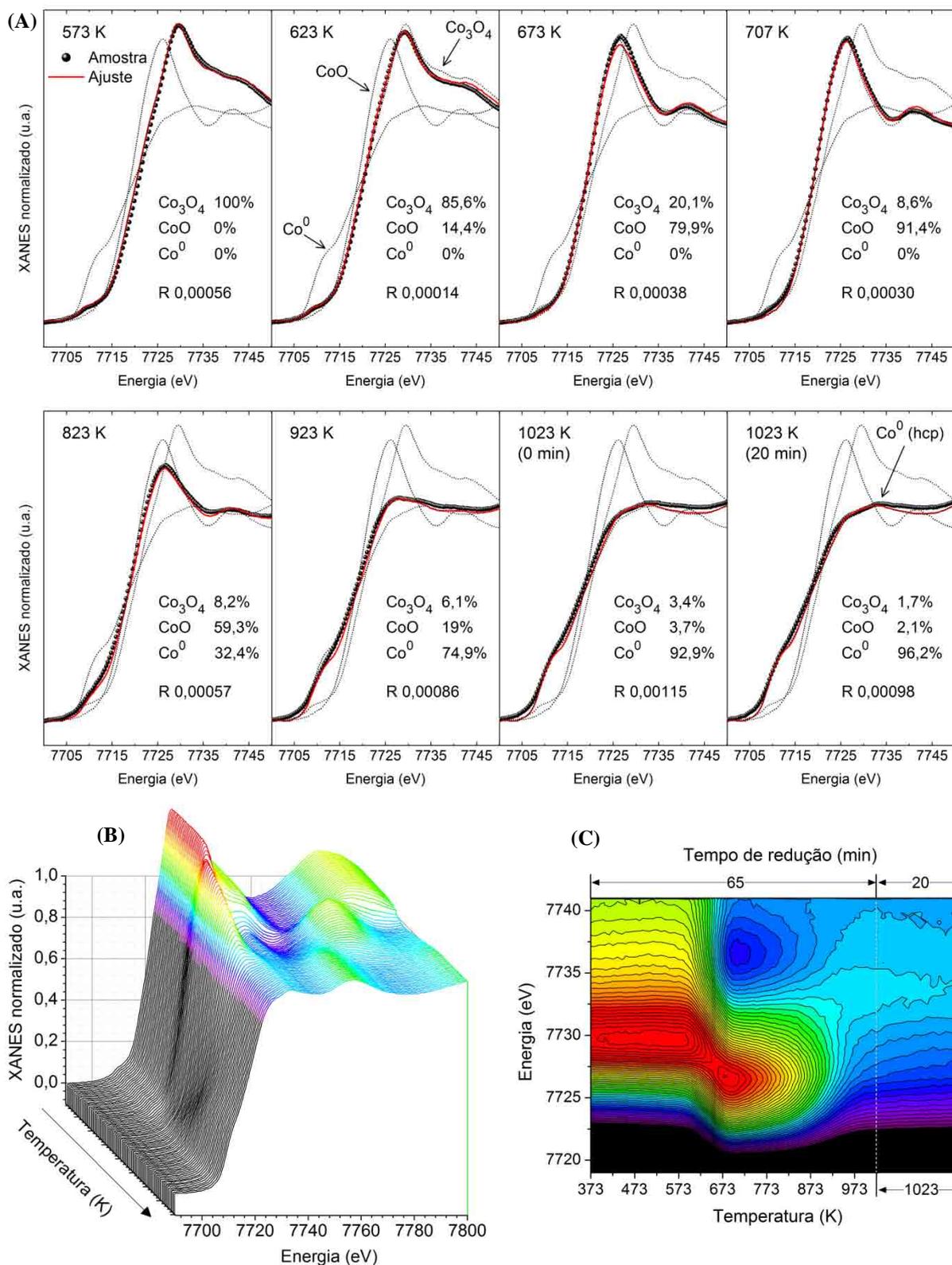
(Mark Twain)

Foi mencionado na Seção 3.1 que os catalisadores deste trabalho são divididos em dois grupos. O primeiro compreende os catalisadores sintetizados por Liberatori [40], contendo 12% em massa de cobalto, promovidos por 0,05% de platina, suportados em γ -alumina modificada com 12% de cério ou lantânio. O segundo grupo envolve os catalisadores com 6 ou 12% de cobalto, promovidos por 12% de cério ou de 0,5 a 3% de cobre e suportados em aluminato de magnésio. Esta seção mostra os resultados obtidos para o primeiro grupo.

4.1. XANES na borda K do cobalto durante redução e reação no reator tubular

As medidas de XANES na borda K do Co durante redução das amostras foram realizadas em atmosfera de 5% H₂/He seguindo o procedimento descrito na Seção 3.2.9. A Figura 4.1 mostra os espectros da amostra Co₁₂/Al em algumas temperaturas durante o aquecimento e os respectivos ajustes por combinação linear com os espectros das referências Co₃O₄, CoO-fcc e Co⁰-hcp. A dinâmica dos espectros é representada na Figura 4.1-B em um gráfico tridimensional e na Figura 4.1-C e em um gráfico de contorno, nos quais, conforme mencionado na Seção 3.2.9-G, a absorção aumenta em direção às cores em tom de vermelho.

Figura 4.1 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução da amostra Co_{12}/Al em atmosfera de 5% H_2/He . (A) Ajustes por combinação linear dos espectros das amostras em várias temperaturas com espectros das referências de Co_3O_4 , CoO -fcc e Co^0 -hcp. Os espectros são também representados em (B) um gráfico tridimensional e (C) um gráfico de contorno, nos quais a absorção aumenta em direção às cores em tom de vermelho.

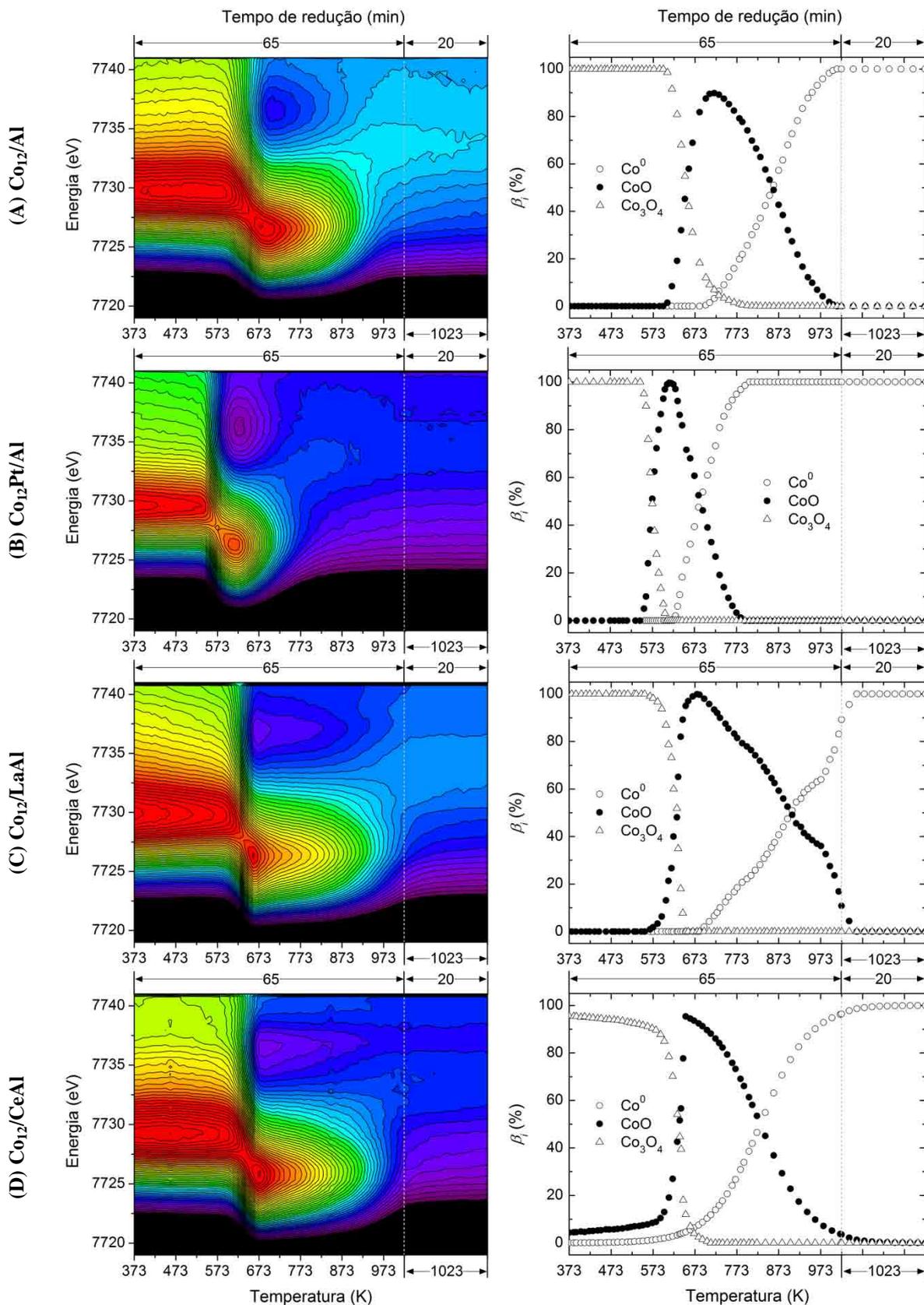


Conforme demonstrado pelos valores do fator R , os espectros das amostras se ajustaram bem à combinação linear dos espectros das referências. No início da redução, a 373 K, as partículas de cobalto na amostra Co_{12}/Al apresentam-se na forma de Co_3O_4 , com sistema cristalino cúbico e estrutura do tipo espinélio, com um cátion Co^{2+} ocupando um sítio tetraédrico e dois cátions Co^{3+} ocupando sítios octaédricos [94]. Na Figura 4.1-B e C, é possível ver que a estrutura do cobalto permanece inalterada até 593 K, temperatura a partir da qual começa a ocorrer a transição $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$. Em 673 K, as partículas de Co estão na forma de CoO, de estrutura cúbica com átomos de Co^{2+} ocupando os vértices e as faces da célula unitária, semelhante ao cloreto de sódio. De acordo com Papaefthimiou *et al.* [138], após a transição $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$, os núcleos das partículas possuem estrutura fcc, de fácil oxidação e redução, mas as superfícies possuem estrutura do tipo wurtzita, com sistema cristalino hexagonal. O CoO do tipo wurtzita (CoO-w) é mais difícil de ser oxidado ou reduzido que o CoO-fcc devido ao grande rearranjo cristalográfico necessário para transformá-lo em Co_3O_4 ou Co^0 . Assim, os autores cogitam a possibilidade de que a oxidação ou redução das partículas se inicie do núcleo para a superfície. Este fato foi comprovado experimentalmente por Kimmerle *et al.* [137]. A partir de 673 K, a transição de CoO para Co^0 é gradual e lenta, de forma que após 20 min a 1023 K, 96,2% de toda a massa de cobalto da amostra se encontra na fase metálica. A estrutura da fase metálica é hexagonal compacta, conforme sugere a única oscilação larga presente no espectro da amostra após a linha branca (Figura 4.1-A) [151]. De fato, o espectro da amostra é semelhante à folha de cobalto hcp utilizada como referência.

A Figura 4.1 mostra que o processo de redução do cobalto na amostra Co_{12}/Al acontece em duas etapas, ou seja, $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$, conforme também reportado por Jacobs *et al.* [162]. As amostras $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$, $\text{Co}_{12}/\text{LaAl}$ e $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ apresentam comportamentos similares, conforme pode ser visualizado nos resultados da Figura 4.2. Na figura, os resultados dos ajustes por combinação linear são representados pelo coeficiente β_i , que representa a fração molar da referência i na amostra. Os gráficos tridimensionais das amostras em função da temperatura são mostrados na Figura A.1 dos Apêndices.

Similarmente aos resultados publicados previamente por Jacobs e Davis [83] e Kwak *et al.* [163], a adição de platina à amostra Co_{12}/Al diminui as temperaturas de transição das etapas $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ e $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ para 520 K e 700 K, respectivamente. A 900 K, a amostra Co_{12}/Al apresenta 80% de Co^0 e 20% de CoO enquanto que a amostra $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$ apresenta-se completamente reduzida.

Figura 4.2 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução das amostras Co_{12}/Al , $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$, $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e $\text{Co}_{12}/\text{LaAl}$ em atmosfera de 5% H_2/He . Coluna da esquerda: gráficos de contorno dos espectros em função da temperatura. Coluna da direita: combinação linear com espectros das referências de Co_3O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$.



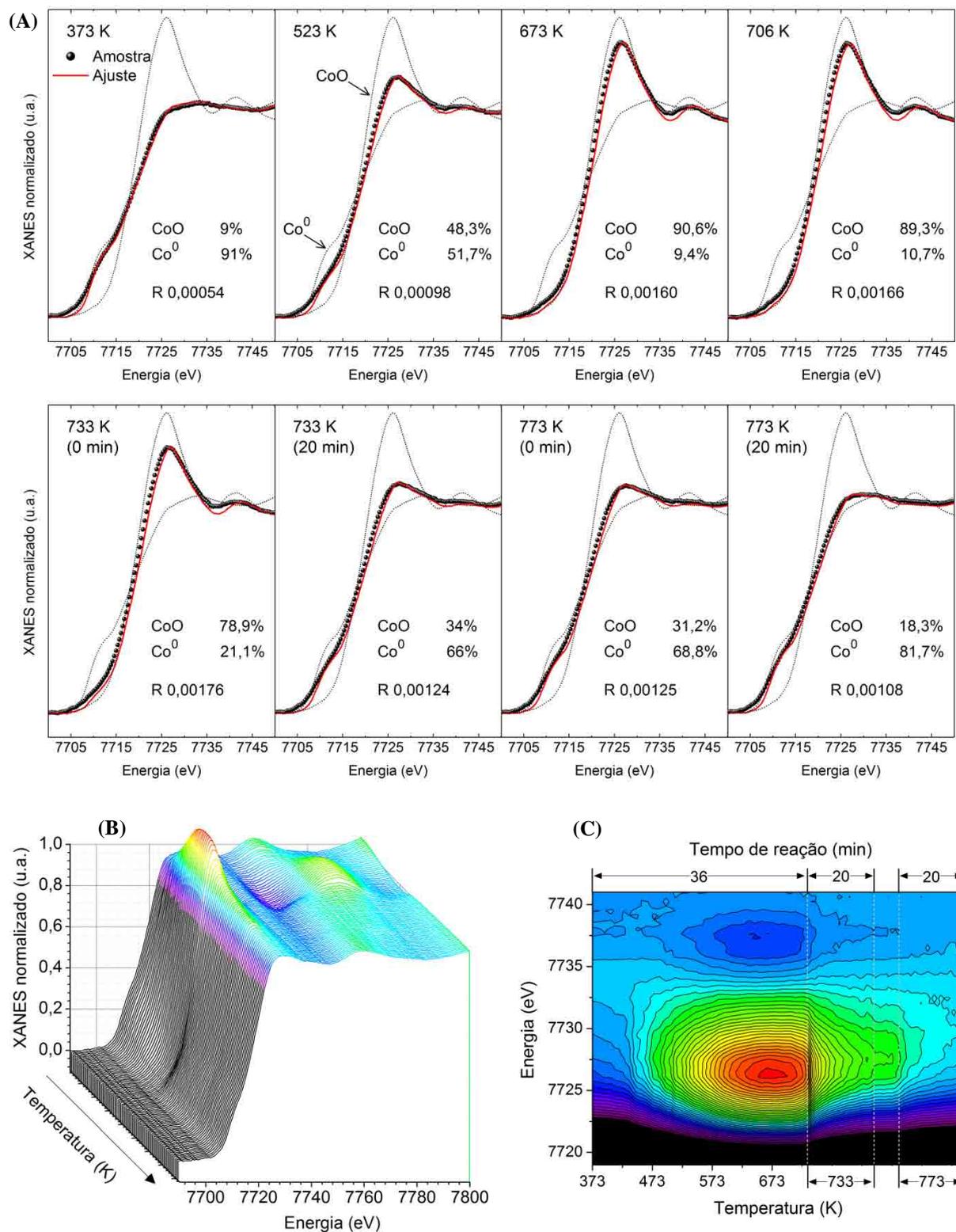
Na amostra com platina, as moléculas de hidrogênio passam a ser ativadas nos sítios de platina metálica ao invés de serem ativadas nas vacâncias da estrutura do cobalto espinélio, conforme acontece na amostra Co_{12}/Al . A ativação das moléculas de hidrogênio gera hidrogênio atômico que é transferido aos óxidos de cobalto por difusão na superfície das partículas, mecanismo conhecido como *spillover* [164, 165]. As amostras que contêm lantânio e cério apresentam temperaturas de redução similares às observadas para a amostra Co_{12}/Al , embora nesta última, a transição de Co_3O_4 para CoO aconteça em uma temperatura menor e de forma mais lenta. Este efeito reflete a diminuição da interação das partículas de cobalto com a γ -alumina quando o suporte é modificado com lantânio ou cério. Em relação às amostras $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{LaAl}$ e $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$, o comportamento das mudanças de fase em função da temperatura foi semelhante à amostra $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$. O gráfico tridimensional e o gráfico de contorno da amostra $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$ durante o processo de redução podem ser visualizados na Figura A.2 dos Apêndices.

É importante mencionar que, apesar de não ser demonstrado neste trabalho, foram realizados ajustes por combinação linear incluindo o espectro de aluminato de cobalto aos espectros das referências Co_3O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$. A inclusão de CoAl_2O_4 não modificou o fator R de forma expressiva (não mostrado), o que leva à conclusão de que as amostras não apresentaram quantidades expressivas desta espécie.

Após ser reduzida *in situ* na linha D06A-DXAS do LNLS, a amostra Co_{12}/Al foi submetida a condições de RVO e analisada *in situ* na borda K do cobalto durante aquecimento do reator a 10 K min^{-1} , conforme descrito na Seção 3.2.9. A Figura 4.1 mostra alguns espectros do ensaio e os respectivos ajustes por combinação linear com os espectros das referências de CoO e Co^0 . A dinâmica dos espectros de XANES durante o processo de redução da amostra Co_{12}/Al é também representada em um gráfico tridimensional (Figura 4.1-B) e em um gráfico de contorno (Figura 4.1-C).

Conforme demonstrado pelos valores do fator R (com variação média entre a terceira e a quarta casa decimal), os espectros das amostras se ajustaram bem à combinação linear dos espectros das referências. Após a alimentação dos reagentes, 9% da massa total de cobalto presente na amostra é imediatamente oxidada a CoO . O grau de oxidação aumenta linearmente com o aumento da temperatura até atingir um valor máximo de 90,6% em torno de 673 K. A partir de 673 K, a fração de Co^0 aumenta com a temperatura, o que indica que a taxa de oxidação das partículas de cobalto devido à ação da água e do oxigênio se torna menor que a taxa de redução das partículas devido à reação com o etanol.

Figura 4.3 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento da amostra Co_{12}/Al em atmosfera de RVO. (A) Ajustes por combinação linear dos espectros das amostras em várias temperaturas com espectros das referências de CoO -fcc e Co^0 -hcp. Os espectros são também representados por (B) um gráfico tridimensional e (C) um gráfico de contorno, nos quais a absorção aumenta em direção às cores em tom de vermelho.



Após atingir 733 K, a taxa de redução $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ ainda é alta, de forma que, no início do patamar, a fração de Co^0 é de 21,1%, e após 20 min a 733 K este valor sobe para 66%. O aumento da temperatura eleva o grau de redução do cobalto para 81,7% após 20 min a 773 K.

Os resultados de XANES *in situ* na borda K do cobalto durante reação em atmosfera de RVE da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e RVO das amostras Co_{12}/Al , $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$ são demonstrados na coluna do lado esquerdo da Figura 4.4. A coluna do lado direito da mesma figura mostra os ajustes por combinação linear das amostras com os espectros das referências de CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$. A comparação entre as frações de cobalto metálico nas amostras em função da temperatura é dada na Figura 4.5.

Durante a caracterização por XANES *in situ*, os principais produtos das reações foram medidos por espectrometria de massa, conforme descrito na Seção 3.2.9. As distribuições de produtos para as amostras $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$ em atmosferas de RVE e RVO, respectivamente, são demonstradas na Figura 4.6.

A temperatura, o tipo de meio reacional, o tipo de suporte e a presença de promotores, como a platina, influenciam a fração de Co^0 nas amostras. Comparando-se a amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosferas de RVE e RVO, é possível ver que a adição de oxigênio na alimentação diminui a fração de Co^0 na amostra em todas as faixas de temperatura. Em condições de RVE, a fração de Co^0 é praticamente 100% após 20 min a 773 K, enquanto que na mesma temperatura, mas na presença de oxigênio, este valor diminui para aproximadamente 67%. Em combinação com os dados de espectrometria de massa para a amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVE (Figura 4.6), é possível ver que após a etapa de oxidação, ou seja, após 563 K, a taxa de redução é diretamente proporcional à conversão de etanol e à fração molar de hidrogênio. A etapa de oxidação anterior a 563 K é devida à adsorção de água às partículas de cobalto.

O tipo de suporte é outro fator determinante do grau de redução do catalisador. Em atmosfera de RVO, as amostras $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e Co_{12}/Al apresentam perfis de redução diferentes. A amostra Co_{12}/Al parece ser mais facilmente oxidada em temperaturas intermediárias e apresenta taxas de redução e oxidação maiores que a amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$. Em aproximadamente 730 K, temperatura na qual ocorrem as taxas máximas de redução para as duas amostras, enquanto a amostra Co_{12}/Al apresenta taxa de redução de $1,5\% \text{ K}^{-1}$, a amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ apresenta taxa de $1,0\% \text{ K}^{-1}$. Após 20 min a 773 K, existe 82% de $\text{Co}^0\text{-hcp}$ na amostra Co_{12}/Al em comparação aos 67% da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ mencionados anteriormente.

Figura 4.4 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento das amostras Co_{12}/Al , $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$ em atmosferas de RVE e RVO. Coluna da esquerda: gráficos de contorno dos espectros em função da temperatura. Coluna da direita: combinação linear com espectros das referências de CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$.

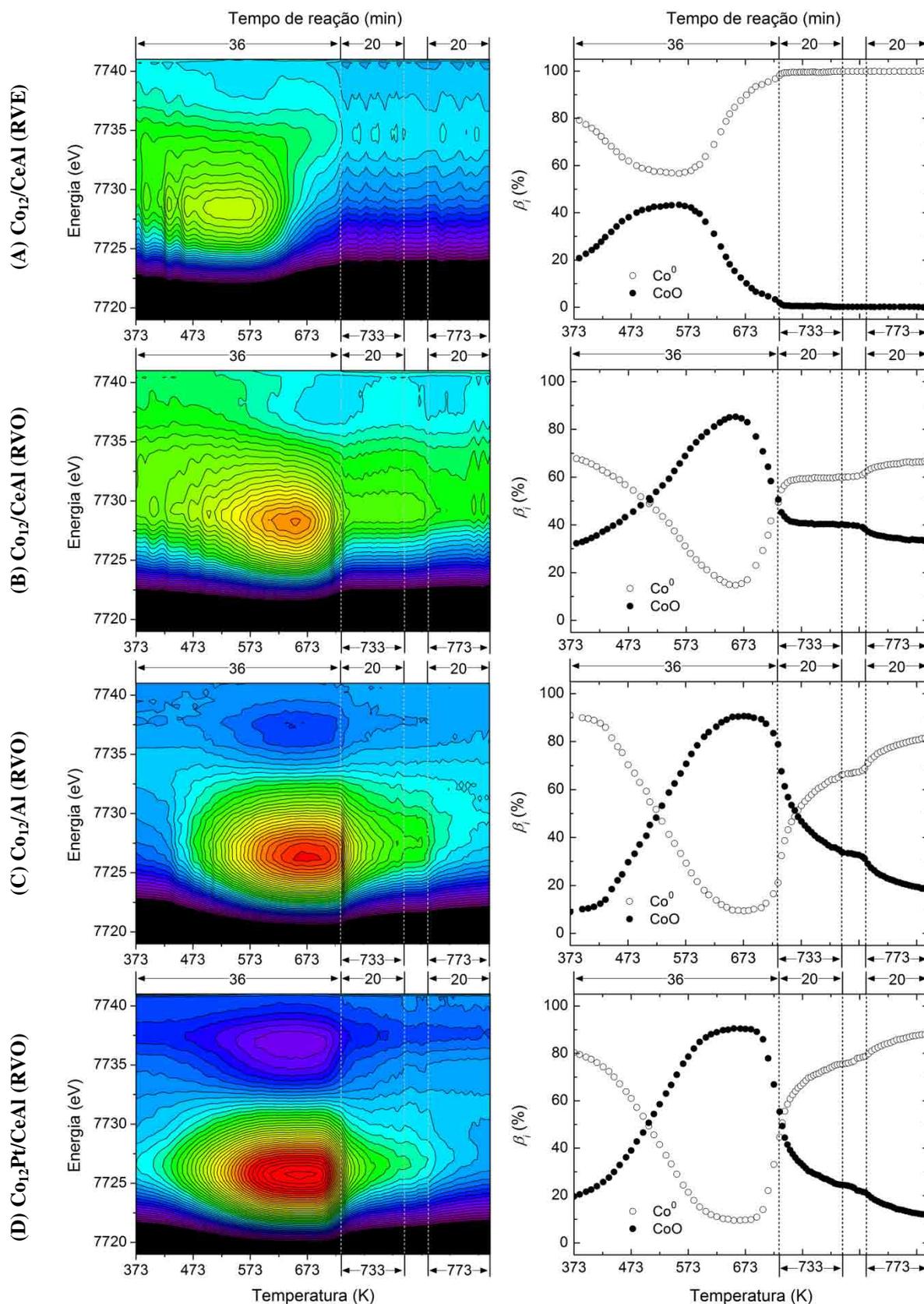


Figura 4.5 Frações de cobalto metálico hcp presentes na amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVE e nas amostras Co_{12}/Al , $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVO em função da temperatura de reação. Ajustes feitos por combinação linear dos espectros das amostras com espectros das referências de CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$.

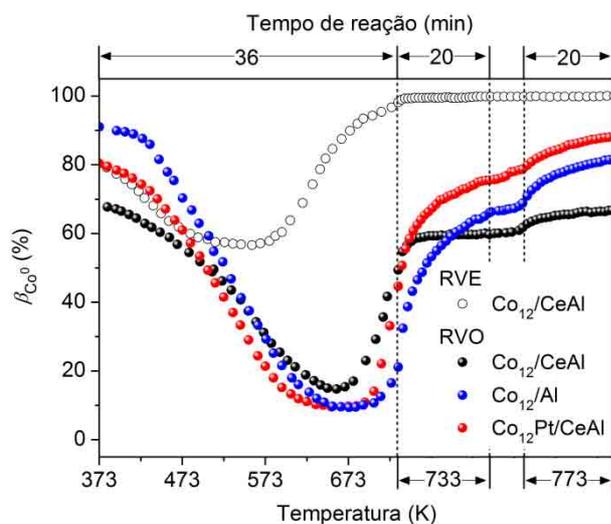
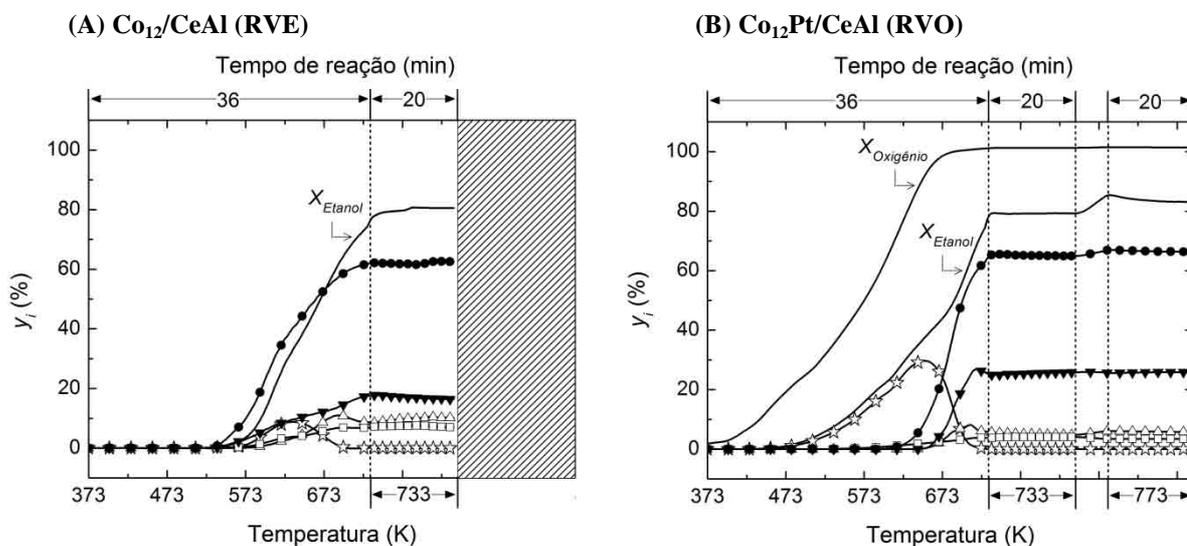


Figura 4.6 Distribuições de produtos em função da temperatura para as amostras $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$ em atmosferas de RVE e RVO, respectivamente: (●) H_2 , (▼) CO_2 , (Δ) CO , (□) CH_4 e (★) acetaldeído.



A presença de um promotor tal como a platina também influencia diretamente o comportamento de oxirredução dos catalisadores de cobalto. A adição de 0,05% de platina à amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de oxigênio promove a oxidação da amostra em temperaturas baixas e intermediárias, mas aumenta a fração de Co^0 em temperaturas mais altas. As partículas de cobalto na amostra $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$ estão 88% reduzidas após 20 min a 773 K, valor 21% maior que o grau de redução da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ nas mesmas condições. A alta taxa de oxidação do cobalto em temperaturas baixas (até aproximadamente 623 K) é

devida à ação do oxigênio e da água. De fato, a Figura 4.6-B mostra um aumento do consumo de oxigênio pela amostra $\text{Co}_{12}\text{Pt/CeAl}$ até aproximadamente 623 K, temperatura a partir da qual o consumo de oxigênio começa a se estabilizar. Até este ponto a conversão de etanol é devida à reação de desidrogenação oxidativa [166-168], como sugere a máxima fração molar de acetaldeído a 623 K. A partir de 623 K começa a ocorrer a quebra da ligação C-C com o conseqüente aumento da fração molar de hidrogênio e dos produtos de reforma. De 623 K a aproximadamente 663 K, o grau de redução do catalisador permanece estável em torno de 10%. Porém, o catalisador começa a ser reduzido lentamente a 673 K até que em 733 K a taxa de redução é máxima, ou seja, 1,2% de Co são reduzidos a cada acréscimo de 1 K na temperatura. Estes dados sugerem que, a 623 K, a taxa de redução do catalisador devida à ação do etanol e do hidrogênio iguala-se à taxa de oxidação devida à ação do oxigênio e da água, e que a partir de 673 K, a taxa de redução torna-se predominante.

Nesta seção, foi demonstrado que a temperatura, o tipo de meio reacional, o tipo de suporte e a presença de promotores como a platina, influenciam o grau de redução das partículas de cobalto. Atmosferas mais oxidantes, como é o caso da atmosfera RVO em comparação à RVE, geram catalisadores mais oxidados, e a platina promove a redução. Os catalisadores apresentaram a seguinte ordem de redução após 20 min a 773 K em atmosfera de RVO: $\text{Co}_{12}\text{Pt/CeAl} > \text{Co}_{12}/\text{Al} > \text{Co}_{12}/\text{CeAl}$. O catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVE apresentou um grau de redução maior que os anteriores.

4.2. XANES na borda K do cobalto durante redução e reação no reator capilar

Os resultados da seção anterior foram obtidos através do direcionamento do feixe de luz síncrotron na direção normal à face de uma pastilha contendo 60 mg de amostra e 60 mg de nitreto de boro, cuja preparação é descrita na Seção 3.2.9-C. Como o feixe de luz atravessa toda a espessura da pastilha, a absorção de raios X obtida é, na verdade, uma média da absorção relativa a cada uma das estruturas presentes no caminho do feixe. No entanto, sabe-se que reações de oxidação são rápidas e que, provavelmente, o oxigênio deve ser consumido ainda na entrada do leito catalítico [140]. Isto provocaria uma mudança do estado de oxidação das partículas de cobalto ao longo do leito, que depende, principalmente, da curvatura da partícula [117, 119, 169] e da composição da fase gasosa [13], o que não seria detectado no sistema convencional.

Para se obter resolução espacial e, conseqüentemente, ter-se uma idéia do perfil de oxidação do leito catalítico durante o processo RVO, foi utilizado um reator capilar de quartzo de 1,2 mm de diâmetro interno com 0,1 mm de espessura de parede, preenchido por 1 mm de uma mistura homogênea compactada contendo iguais proporções em massa da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ e nitreto de boro (BN) (ver Seção 3.2.9-C). Neste sistema, os reagentes percolam os espaços vazios no interior do leito, o que evita os problemas de difusão de massa externa inerentes à pastilha utilizada no sistema convencional. A resistência à difusão de massa pode ser visualizada em todos os ensaios de XANES *in situ* (Figura 4.4), nos quais a etapa de redução das amostras após a quebra da ligação C-C acontece em taxas muito lentas. A resistência à difusão de massa externa ocorre devido à compactação da pastilha, que para ser fabricada, é pressionada a 2 kgf cm^{-2} por uma prensa hidráulica.

Conforme mencionado na Seção 3.2.9-E, foram realizados três ciclos de aquecimento e resfriamento a 10 K min^{-1} da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVO com medidas de XANES *in situ* com o feixe posicionado em duas posições diferentes do reator capilar. Nos dois primeiros ciclos, o feixe foi posicionado na posição P_4 , e no último ciclo, o feixe foi deslocado para a posição P_0 (a divisão do capilar é mostrada Figura 3.10). A Figura 4.7 mostra os espectros nas temperaturas de 373 K, 650 K, no início do patamar de 733 K e após 20 min no patamar de 773 K para cada um dos três ciclos de aquecimento. Juntamente dos espectros da amostra são mostrados também os ajustes por combinação linear com os espectros das referências de CoAl_2O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$. As dinâmicas de oxidação e redução para os três ciclos de aquecimento são mostrados por gráficos de contorno na Figura 4.8 e por gráficos tridimensionais, na Figura A.3 dos apêndices.

Como pode ser visto na Figura 4.7, as combinações lineares para os ciclos de aquecimento no reator capilar foram realizadas utilizando-se os espectros das referências de CoAl_2O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$. Apesar de não terem resultado em valores para o fator R tão baixos quanto os valores obtidos na pastilha, é possível ver que os ajustes se adéquam bem aos dados experimentais. De acordo com a Figura A.4 dos apêndices, a combinação linear com espectros das referências de CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$ geraram bons ajustes apenas para os dois primeiros ciclos, realizados na posição P_4 . Na posição P_0 , foi necessário inserir o espectro da referência de CoAl_2O_4 , sugerindo a existência desta espécie na entrada do leito catalítico.

Voltando à Figura 4.7, os resultados indicam que durante o primeiro ciclo de aquecimento na posição P_4 , após redução a 1023 K, a amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ é reoxidada pela

água e pelo oxigênio da alimentação até atingir uma oxidação máxima (5,5% de $\text{Co}^0\text{-hcp}$) em torno de 673 K. A partir desta temperatura, a amostra apresenta taxa de redução de $1,4\% \text{ K}^{-1}$.

Figura 4.7 Espectros de XANES na borda K do Co para os três ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVO no reator capilar de quartzo. O primeiro e o segundo ciclo foram realizados na posição P_4 , e o terceiro ciclo foi realizado na posição P_0 . Os ajustes foram realizados por combinação linear com os espectros das referências CoAl_2O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$.

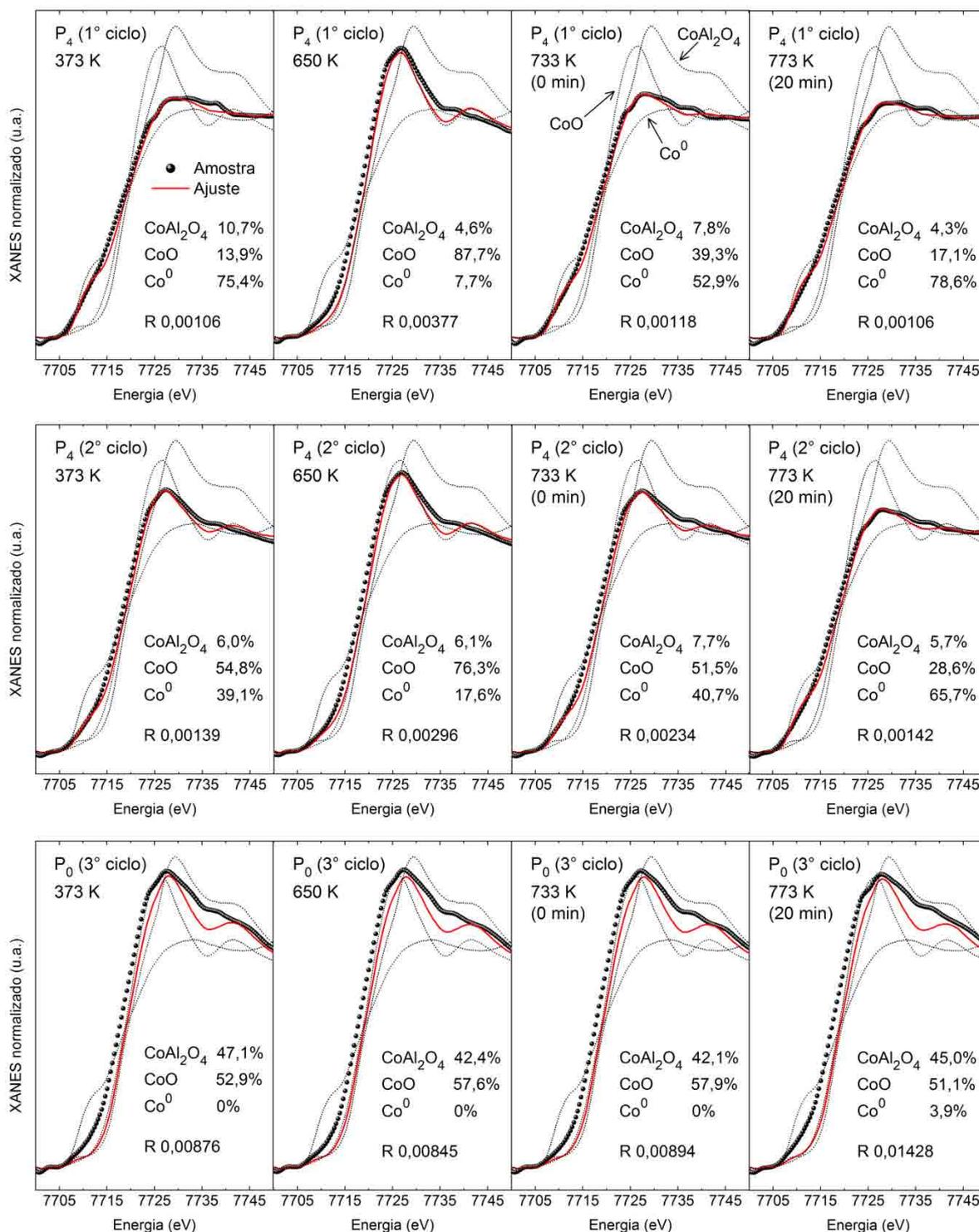
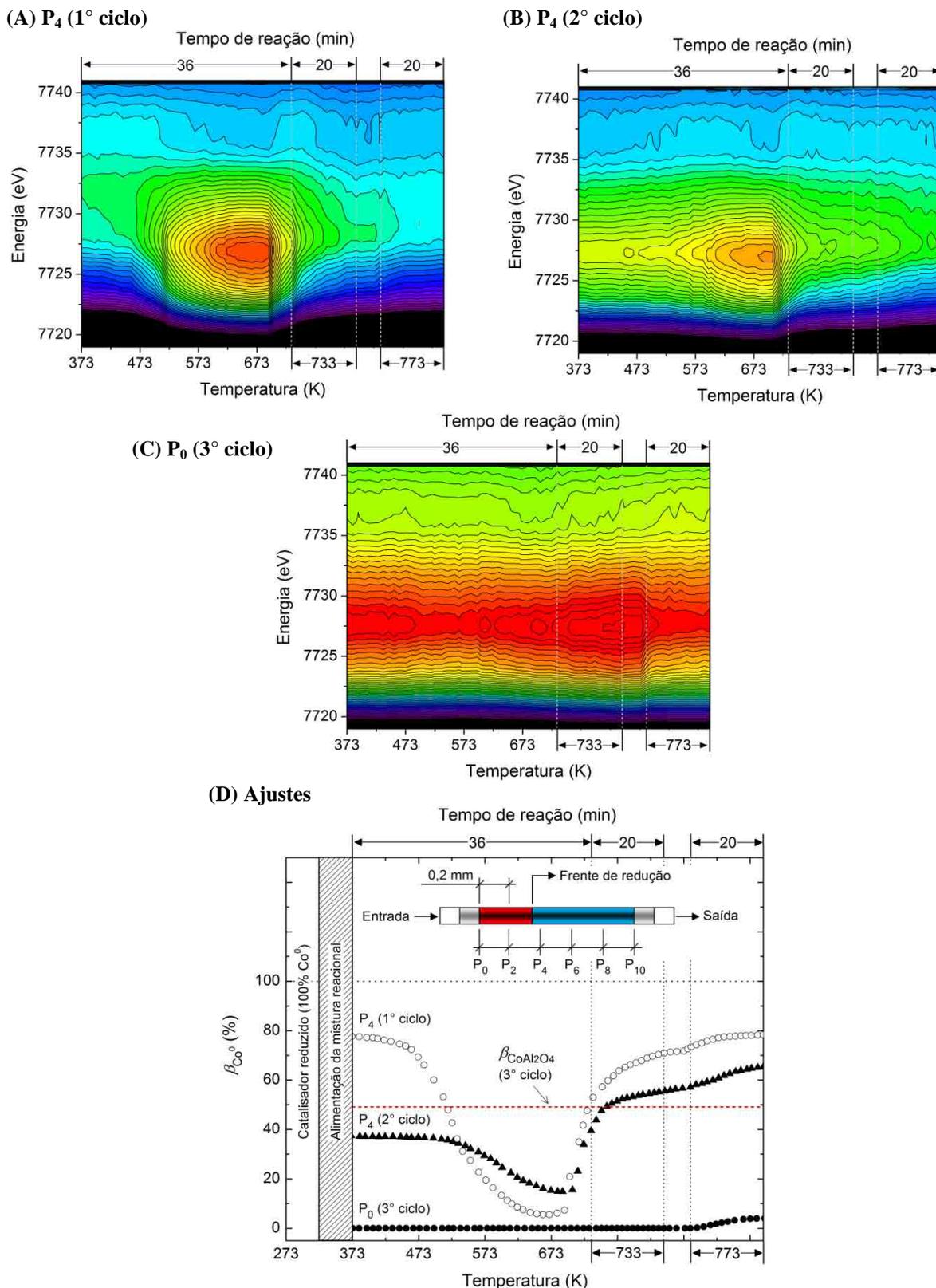


Figura 4.8 Espectros de XANES na borda K do Co para os três ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVO no reator capilar de quartzo. O primeiro e o segundo ciclo foram realizados na posição P_4 e o terceiro ciclo foi realizado na posição P_0 . Os resultados são representados por gráficos de contorno nas figuras (A), (B) e (C), respectivamente. Os ajustes foram realizados por combinação linear com os espectros das referências CoAl_2O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$. A figura (D) mostra as frações de Co^0 em função da temperatura.

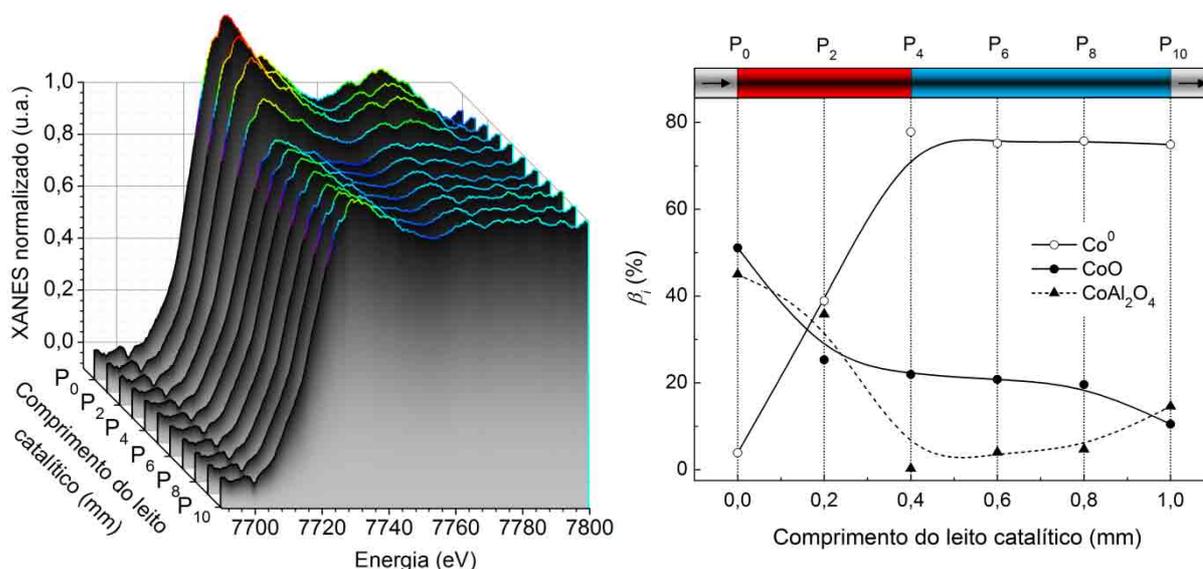


Se comparada à taxa de redução da pastilha no reator tubular, no qual a amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ apresenta taxa de redução de 1,0% a cada acréscimo de 1 K na temperatura (Figura 4.4-B), a utilização do reator capilar aumenta este valor em 0,4%. A diminuição do efeito da resistência à difusão de massa externa com a utilização do reator capilar é bem representada por este resultado. Após 673 K, a taxa de redução devida à ação do etanol e do hidrogênio predomina sobre a taxa de oxidação devida à ação do oxigênio e da água, o que leva a uma re-redução da amostra. Após 20 min a 773 K, a fração de Co^0 é de 79%, ou seja, 12% maior que o valor obtido na pastilha.

Quando a amostra foi resfriada a temperatura ambiente sob alimentação da mistura reacional de RVO e o segundo ciclo de aquecimento foi iniciado na posição P_4 , a amostra apresentou um grau de oxidação maior que os resultados obtidos no primeiro ciclo. No entanto, similarmente ao primeiro ciclo, a ignição da reforma do etanol ocorreu em torno de 673 K. No terceiro e último ciclo de aquecimento, com o feixe de luz deslocado para a posição P_0 , diferentemente do que foi observado nos dois primeiros ciclos, a amostra permaneceu predominantemente oxidada durante todo o processo de aquecimento. Este fato reflete a alta concentração de oxigênio na entrada do leito catalítico. Outro fato importante de ser mencionado é que, durante as medidas de XANES *in situ* no terceiro ciclo de aquecimento na posição P_0 , a amostra apresentou uma quantidade de CoAl_2O_4 variando em torno de 45%. Na posição P_4 , durante os dois primeiros ciclos de aquecimento, a quantidade de CoAl_2O_4 atinge, no máximo, 10,7%, valor muito menor que aquele obtido na posição P_0 .

Após o terceiro ciclo de aquecimento, a temperatura foi mantida a 773 K e o leito catalítico foi varrido pelo feixe de luz nas seis posições igualmente espaçadas mostradas na Figura 3.10, ou seja, P_0 , P_2 , P_4 , P_6 , P_8 e P_{10} . O perfil de oxidação do eixo axial do leito catalítico em estado estacionário a 773 K é mostrado na Figura 4.9. De acordo com os resultados desta figura, o leito catalítico encontra-se predominantemente oxidado até o comprimento de 0,3 mm após a entrada, posição na qual a frente de redução está situada no estado estacionário. Nesta região, os resultados dos ajustes por combinação linear com os espectros das referências sugerem a presença de uma quantidade significativa de CoAl_2O_4 . Estes dados sugerem que a redução do catalisador é iniciada do final do leito em direção à entrada do mesmo, refletindo o gradiente de concentração de oxigênio e hidrogênio ao longo do leito catalítico previamente relatado por Schwiedernoch *et al.* [136] para a oxidação parcial do metano.

Figura 4.9 XANES-RVO com resolução espacial na borda K do Co para a amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$: (A) espectros de XANES-RVO e (B) resultados dos ajustes por combinação linear com os espectros das referências CoAl_2O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$. Os espectros foram obtidos no patamar de 773 K após o último ciclo de aquecimento da amostra no reator capilar.



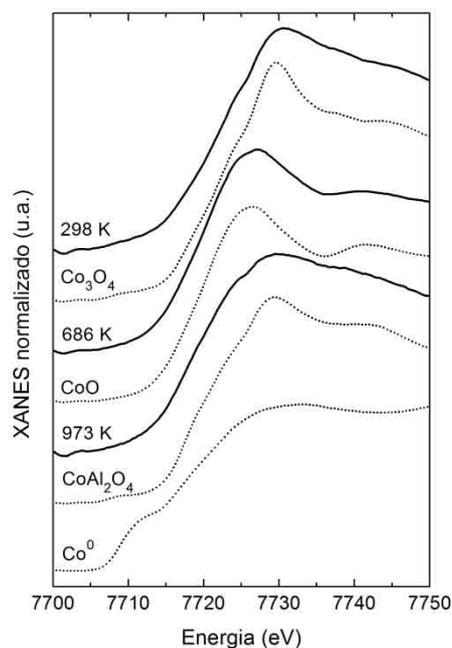
Os resultados de XANES da Figura 4.2-D mostram que a máxima percentagem de CoO obtida durante redução do catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ acontece em aproximadamente 650 K. Sabe-se que a migração de cobalto para a estrutura da alumina acontece na forma de íons Co^{2+} presentes no óxido CoO-fcc [118]. Desta forma, para se obter mais informações sobre a possível formação de CoAl_2O_4 na região oxidada do leito catalítico, o catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ foi reduzido no reator capilar em atmosfera da mistura 5% H_2/He até 650 K. Após esta temperatura, o fluxo de gás foi mudado para He e o aquecimento continuou até 973 K, temperatura na qual o catalisador foi reduzido para realização do teste de estabilidade em atmosfera de RVO (ver Seção 4.3, Figura 4.11-C). Os resultados deste tratamento térmico podem ser visualizados na Figura 4.10. No final do tratamento térmico foi obtida uma foto do reator capilar com um microscópio estereoscópico Leica S6D, mostrada na Figura A.5-A dos apêndices.

Assim como nos resultados de redução *in situ* obtidos no reator tubular com a pastilha de catalisador, o cobalto encontra-se na forma de Co_3O_4 a 298 K. O pico na primeira derivada de XANES a 7709 eV representa a absorção devida a uma organização tetraédrica dos átomos de cobalto. Desta forma, sua intensidade é baixa em geometrias octaédricas, como é o caso do óxido CoO-fcc [170]. No caso do cobalto espinélio, no qual um terço dos átomos de cobalto encontram-se em sítios tetraédricos no estado de oxidação Co^{2+} e dois terços encontram-se em

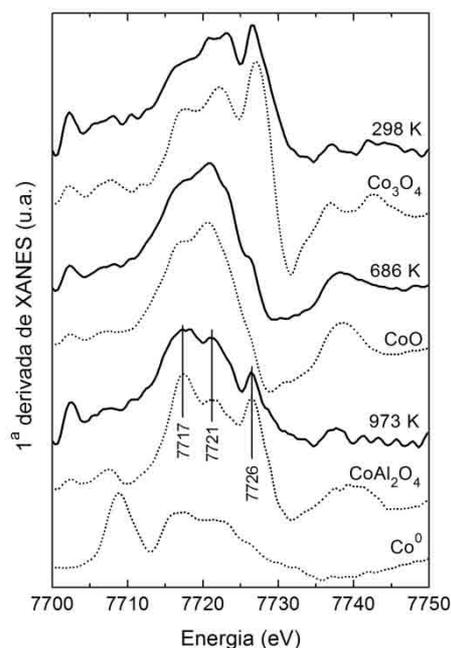
sítios octaédricos no estado de oxidação Co^{3+} , a intensidade do pico em 7709 eV é um pouco mais alta [170, 171]. A 650 K, o cobalto está 95% oxidado na forma de CoO -fcc. No entanto, a primeira derivada do espectro a 973 K não se parece com as derivadas dos espectros das referências Co^0 -hcp, CoO -fcc ou Co_3O_4 (Figura 4.10-B). A derivada de XANES da amostra a 973 K apresenta picos em 7718 e 7727 eV, similares ao aluminato de cobalto. O pico em 7718 eV é característico do CoAl_2O_4 , no qual os átomos de cobalto ocupam sítios tetraédricos [172]. Os dois picos na amostra mantêm uma proporção similar aos mesmos picos na referência de CoAl_2O_4 , o primeiro sendo 10% mais intenso que o segundo.

Figura 4.10 (A) Espectros normalizados e (B) primeira derivada dos espectros de XANES das referências (linhas pontilhadas) e da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ (linhas sólidas) durante aquecimento no reator capilar. A amostra foi aquecida em atmosfera da mistura 5% H_2/He até 650 K e em atmosfera de He de 650 a 973 K.

(A) Espectros de XANES normalizados



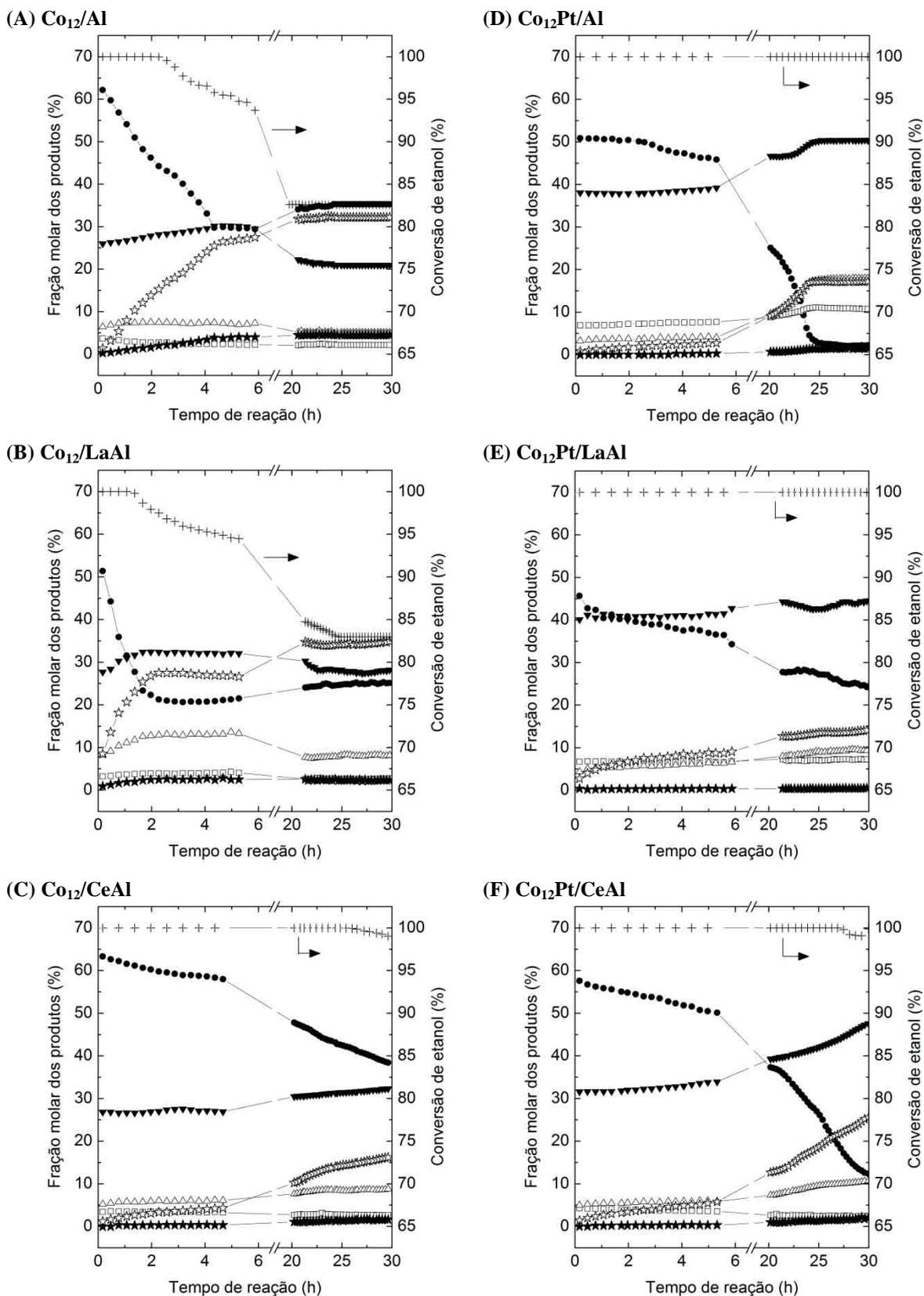
(B) 1ª derivada dos espectros de XANES



4.3. Testes de estabilidade

Os testes de estabilidade para os catalisadores do primeiro grupo em atmosfera de RVO foram realizados a 773 K durante 30 h empregando 10 mg de catalisador e alimentação de água:oxigênio:etanol na proporção de 3:0,5:1, resultando em tempos de residência de 0,15 min, conforme detalhado na Seção 3.3.2. Os resultados são mostrados na Figura 4.11.

Figura 4.11 Fração molar dos produtos e conversão de etanol em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores do primeiro grupo. Condições: $T = 773$ K, $H_2O:O_2:etanol = 3:0,5:1$, tempo de residência total = 0,15 min. Legenda: (●) H_2 , (▼) CO_2 , (△) CO , (□) CH_4 , (★) etileno e (☆) acetaldeído.



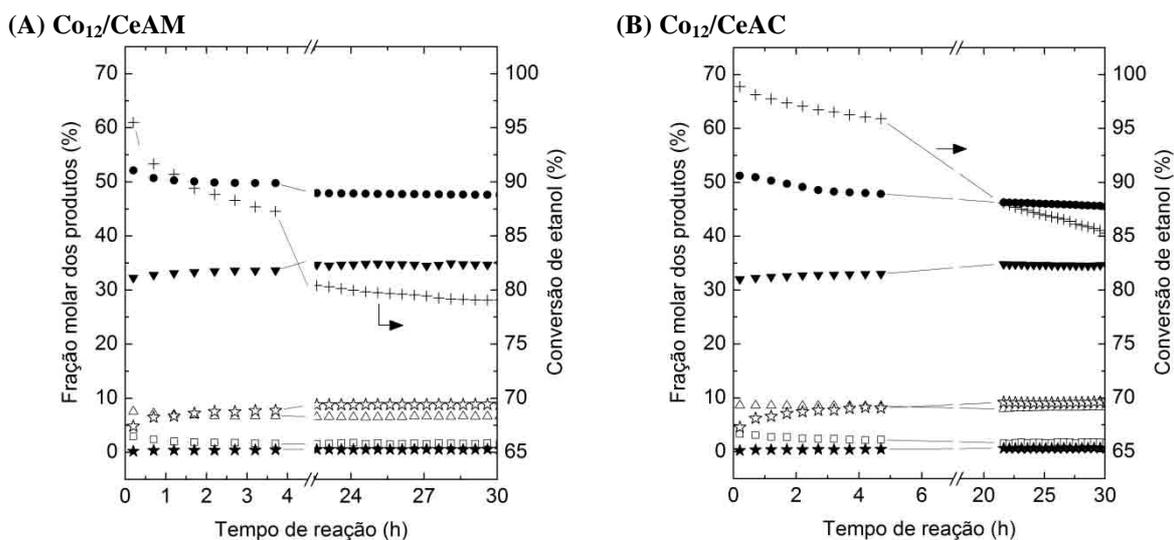
Os catalisadores Co_{12}/Al e $\text{Co}_{12}/\text{LaAl}$ perdem rapidamente a atividade para a conversão de etanol e para a formação de hidrogênio, mas aumentam a atividade para produtos de oxidação, tais como acetaldeído. A adição de platina ou cério inibe a perda de atividade para a conversão de etanol, mas a queda da fração molar de hidrogênio com o tempo de reação permanece. No teste de estabilidade do catalisador $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$ (Figura 4.11-D), a fração de hidrogênio diminui até sua extinção após 25 h de reação. Este caso reflete a alta taxa de ativação de oxigênio nos sítios Pt^0 , que transferem oxigênio atômico para a superfície das partículas de cobalto pelo mecanismo de *spillover* de oxigênio [173-175], oxidando totalmente átomos Co^0 a Co^{2+} e inibindo a reforma. É importante observar que a queda e aumento da produção de hidrogênio e acetaldeído, respectivamente, não ocorre nos testes de estabilidade realizados com tempo de residência total de 0,3 min, como pode ser visto na Figura 2.8. Estes resultados podem ser interpretados da seguinte forma: os ensaios com maior tempo de residência foram realizados com uma quantidade maior de catalisador e, por isto, possuíam leitos catalíticos maiores que os ensaios realizados com menor tempo de residência. Como foi demonstrado anteriormente (Figura 4.8), a oxidação do leito catalítico se inicia da entrada (região com maior concentração de oxigênio) em direção à saída (região com menor concentração de oxigênio). Apesar da diferença de tamanho dos leitos, a taxa de oxidação de espécies Co^0 a Co^{2+} é igual nas duas situações. Similarmente, não existem razões para que as taxas de formação de CoAl_2O_4 nas regiões oxidadas dos dois leitos possuam valores diferentes. Desta forma, se existe uma perda constante de espécies de cobalto ativas devido à formação de CoAl_2O_4 nas regiões oxidadas dos leitos, haverá também uma frente de oxidação que se deslocará em direção à saída dos mesmos com o passar do tempo. Conseqüentemente, a oxidação total do leito catalítico ocorrerá mais rapidamente no leito de menores proporções do que no leito de maiores proporções, o que justifica a desativação mais rápida dos catalisadores nos ensaios realizados com menor tempo de residência.

Os mesmos testes de estabilidade em atmosfera de RVO com tempos de residência de 0,15 min foram realizados para os catalisadores $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$ e $\text{Co}_{12}/\text{CeAC}$ ²⁹ (Figura 4.12). O fato importante proveniente destes testes é que, diferentemente dos catalisadores suportados em γ -alumina, os catalisadores suportados em aluminatos não apresentaram quedas bruscas nas frações molares de hidrogênio, que se mantiveram estáveis em torno de 50%. As frações

²⁹ O catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAC}$ é um catalisador preparado da mesma forma que o catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$. No entanto, o suporte de aluminato de magnésio (AM) foi substituído por aluminato de cobalto (AC), preparado por um método sol-gel semelhante ao utilizado para preparar o aluminato de magnésio.

molares de acetaldeído também não ultrapassaram 10%. Isto quer dizer que não houve desativação devido à perda de sítios metálicos por oxidação. As quedas nas conversões e etanol são possíveis reflexos de perda de sítios por sinterização.

Figura 4.12 Fração molar dos produtos e conversão de etanol em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$ e $\text{Co}_{12}/\text{CeAC}$. Condições: $T = 773 \text{ K}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{etanol} = 3:0,5:1$, tempo de residência total = 0,15 min). Legenda: (●) H_2 , (▼) CO_2 , (Δ) CO , (□) CH_4 , (★) etileno e (☆) acetaldeído.



4.4. Discussão

A redução dos catalisadores de cobalto suportados em γ -alumina acontece basicamente em duas etapas: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$. O óxido de cobalto II apresenta majoritariamente estrutura cúbica de face centrada (Co-fcc) e o cobalto metálico possui estrutura hexagonal compacta (Co^0 -hcp). Na amostra Co_{12}/Al , as espécies CoO formadas durante a primeira etapa de redução interagem fortemente com a superfície de γ -alumina, de modo que a 973 K, a fração de Co^0 é de, aproximadamente, 93%. A promoção do catalisador com cério ou lantânio parece aumentar a interação das espécies CoO com o suporte mas não leva a modificações perceptíveis na temperatura de 973 K. A promoção do catalisador com platina surte grande efeito no estado de oxidação das amostras em todas as faixas de temperatura nas duas etapas de redução. No geral, as amostras promovidas com platina são mais facilmente reduzidas do que as amostras não promovidas. Isto porque nas amostras não promovidas o hidrogênio molecular é ativado diretamente nas vacâncias dos óxidos de cobalto, enquanto que nas amostras promovidas, o hidrogênio molecular é ativado em sítios Pt^0 , com posterior migração

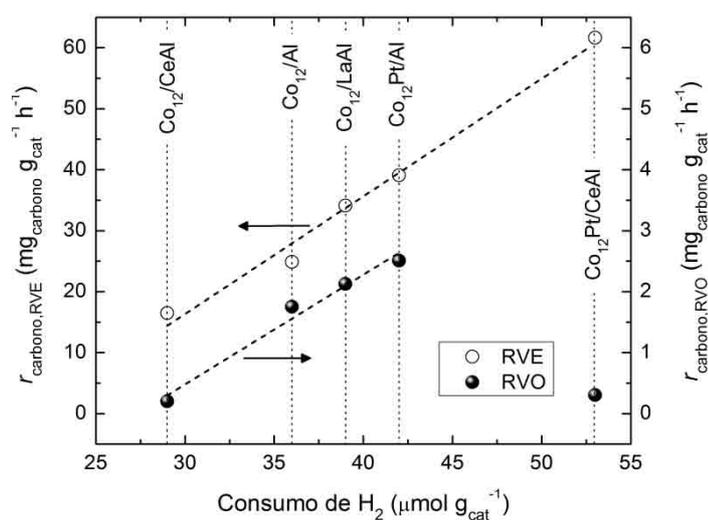
do hidrogênio atômico para as superfícies dos óxidos Co_3O_4 e CoO . O resultado destas análises é que o ganho de redutibilidade está diretamente relacionado à diminuição da interação dos óxidos de cobalto com o suporte e ao efeito promotor da platina. Estes dados são refletidos no aumento do consumo de hidrogênio obtido pela técnica de quimissorção de hidrogênio (Tabela 4.1) e no aumento das bandas de CO em torno de 2010 cm^{-1} características de espécies Co^0 (não mostrado), obtidas nas análises de DRIFTS-CO conduzidas por Liberatori [40] (p. 109).

Tabela 4.1 Consumo de hidrogênio obtido através da técnica de quimissorção de hidrogênio (Seção 3.2.4) para as amostras de cobalto suportadas em γ -alumina.

Amostra	Co_{12}/Al	$\text{Co}_{12}/\text{LaAl}$	$\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$	$\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$	$\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{LaAl}$	$\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{CeAl}$
Consumo de H_2 ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	36	39	29	42	-	53

Se os dados de consumo de hidrogênio (Tabela 4.1) forem correlacionados às taxas de acúmulo de carbono em atmosferas de RVE e RVO obtidas por Liberatori [40] (Tabela 2.2), é possível ver que existe uma dependência linear direta da taxa de acúmulo com o consumo de hidrogênio (ver Figura 4.13).

Figura 4.13 Taxas de acúmulo de carbono após reações em atmosferas de RVE e RVO *versus* consumo de hidrogênio: dados experimentais e ajustes por regressão linear.



Tuti e Pepe [176] demonstraram que a taxa de ativação do etanol é mais rápida na presença de superfícies metálicas do que na presença de óxidos. A reforma do etanol ocorre

via espécies intermediárias OC-CH_x, com posterior quebra da ligação C-C, decomposição de espécies CH_x* e formação de carbono ativo (C*), que pode ser removido da superfície do catalisador pela reação com oxigênio atômico adsorvido (O*), formando CO [16, 17]. Desta forma, considerando (i) o mecanismo descrito acima, (ii) o fato de que carbono se acumula na superfície do catalisador em atmosfera de RVE com formação de filamentos e (iii) a correlação linear entre as taxas de deposição de carbono em atmosfera de RVE e a quantidade de sítios de cobalto reduzido (dado pelo consumo de hidrogênio), pode-se concluir que a taxa de oxidação do carbono depositado é a etapa limitante da velocidade da reforma do etanol. Isto significa que o carbono acumulado originado da quebra da ligação C-C bloqueia o acesso de novas moléculas de etanol aos sítios metálicos. É necessário oxidar este carbono para manter um equilíbrio entre a taxa de adsorção do etanol e a quantidade de sítios metálicos livres necessários para que a adsorção/quebra da ligação C-C ocorra. O tipo de suporte (Al, LaAl e CeAl) e a presença/ausência de platina não influenciam diretamente as taxas de oxidação do carbono depositado, indicando que a ativação de água ou dióxido de carbono nos suportes não é relevante em baixas razões molares água/etanol. Na verdade, as taxas de oxidação são influenciadas pelo grau de oxidação do catalisador que, como será demonstrado adiante, varia em função da morfologia das partículas de cobalto.

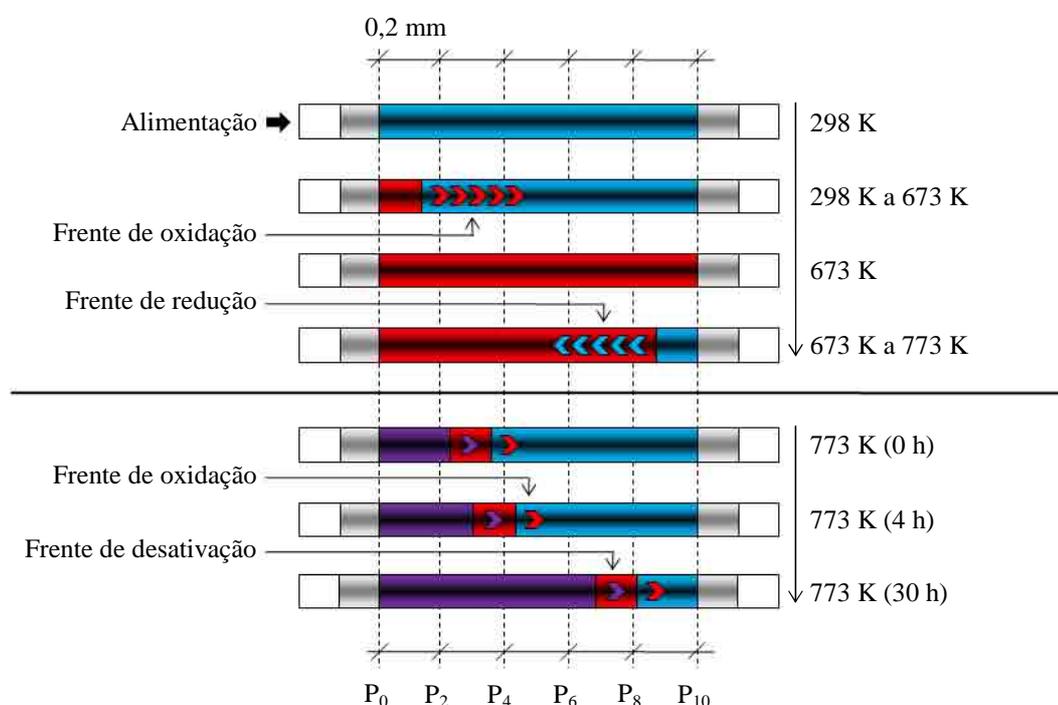
A adição de oxigênio na alimentação diminui bruscamente a taxa de acúmulo de carbono (Figura 4.13), acompanhada também do aumento da razão Co²⁺/Co⁰ na temperatura de reação (Figura 4.5). Desta forma, é sensato dizer que as propriedades de oxidação e redução do cobalto são importantes para o controle da oxidação do carbono depositado. De fato, em análises termodinâmicas conduzidas em processos simultâneos de oxidação e redução de partículas pequenas de cobalto metálico, as energias livres padrões das reações 34 e 12 (ver abaixo) dependem da morfologia das partículas [119] e da curvatura das mesmas [177]. Nestas reações, a oxidação é propiciada diminuindo-se o tamanho das partículas [178] e a temperatura do meio reacional [13, 178] e aumentando a concentração de água na alimentação [13].



Até aqui foi possível ver que uma das causas de desativação do catalisador é a deposição de carbono e que, para controlá-la, é necessário manipular a razão $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ de forma a propiciar a oxidação do carbono. Em condições de reação, a razão $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ pode ser controlada manipulando-se a composição da alimentação, a temperatura de reação e o tamanho dos aglomerados de cobalto. De certa forma, Liberatori [40] obteve um sistema estável em 30 h de reação a 773 K em atmosfera de RVO e tempo de residência total de 0,3 min empregando-se o catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ reduzido a 973 K (Figura 2.8-C e D). Entretanto, uma questão ainda permanece sem respostas: porque existe uma queda constante da fração molar de hidrogênio e um aumento da fração de produtos de oxidação (tais como o acetaldeído) quando o tempo de residência foi diminuído para 0,15 min (Figura 4.11-C)? Para sanar esta dúvida é preciso analisar os dados obtidos no sistema reacional com resolução espacial empregando-se o reator capilar.

Um esquema do reator capilar ilustrando o equilíbrio de oxirredução durante aquecimento em atmosfera de RVO é apresentado na Figura 4.14. O esquema representa os resultados apresentados na Figura 4.8 e Figura 4.9.

Figura 4.14 Esquema do reator capilar ilustrando o equilíbrio de oxirredução e a perda de sítios ativos pela formação de aluminato de cobalto durante aquecimento em atmosfera de RVO.



Na Figura 4.8-D é possível ver que existe uma oxidação de toda a extensão do leito catalítico quando este é aquecido até 673 K. Esta oxidação se inicia na entrada do leito e segue em direção à saída do mesmo. A oxidação do catalisador é acompanhada de um aumento da fração molar de acetaldeído, produzido pela desidrogenação do etanol (Figura 4.6-B). Após esta temperatura, a taxa de redução predomina sobre a taxa de oxidação e o leito catalítico é re-reduzido no sentido contrário ao sentido da alimentação dos reagentes. No início do patamar de 773 K, a frente de oxidação encontra-se próxima à posição P₄, ou seja, existe uma diminuição linear da razão $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ até 0,4 mm partindo da entrada do leito em direção à saída do mesmo. A partir daí, o leito encontra-se essencialmente reduzido e o grau de redução do catalisador é determinado pelo equilíbrio termodinâmico entre as partículas de cobalto e a composição do meio reacional, estabelecido pelo equilíbrio termodinâmico da reação de deslocamento gás-água.

O perfil de oxidação do reator capilar obtido em estado estacionário a 773 K a partir das análises de XANES *in situ* (Figura 4.9) mostra que o catalisador permanece oxidado na entrada do leito catalítico, onde a concentração de oxigênio é alta. Existe um equilíbrio entre espécies Co^{2+} e Co^0 nesta região, mas é notória a existência de uma estrutura espinela pertencente à espécie CoAl_2O_4 . É possível que íons Co^{2+} se difundam no suporte e ocupem os espaços vazios existentes na estrutura espinela defeituosa da γ -alumina [125], levando à perda de sítios ativos nesta região do leito catalítico, de acordo com a Equação 13. Esta hipótese é reforçada pelos resultados do tratamento térmico *in situ* realizado no catalisador $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$, nos quais se verifica a existência de CoAl_2O_4 a 973 K por XANES (Figura 4.10) e pela mudança de cor do catalisador de preto para azul claro, cor característica do aluminato de cobalto (Figura A.5-A). Uma frente de desativação é então propagada da entrada do leito catalítico em direção às regiões que contém oxigênio (cor roxa na Figura 4.14). A diminuição progressiva da produção de hidrogênio com aumento de acetaldeído (Figura 4.11-C) é resultado da diminuição progressiva da fração de Co^0 causada pela frente desativação. Este fato já havia sido previamente mencionado por van de Loosdrecht *et al.* [117] para catalisadores de cobalto aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. A difusão de íons Co^{2+} no suporte pode ser evitada com a substituição da γ -alumina por aluminatos. Este fato é comprovado pelos testes de estabilidade utilizando aluminato de magnésio e aluminato de cobalto como suporte (Figura 4.12). Nestes testes, a oxidação do cobalto não acontece em uma taxa suficientemente grande para causar uma queda na fração molar de hidrogênio em baixo tempo de residência (0,15 min).

CAPÍTULO 5. SEGUNDO GRUPO DE CATALISADORES

“Mas os anos de busca ansiosa, procurando na escuridão por uma Verdade que se sente, mas que não se consegue expressar, o intenso desejo e as variações de confiança e receio até finalmente emergir na luz – só aqueles que passaram pela experiência podem compreendê-la.”

(Albert Einstein)

“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram.”

(Alexander Graham Bell)

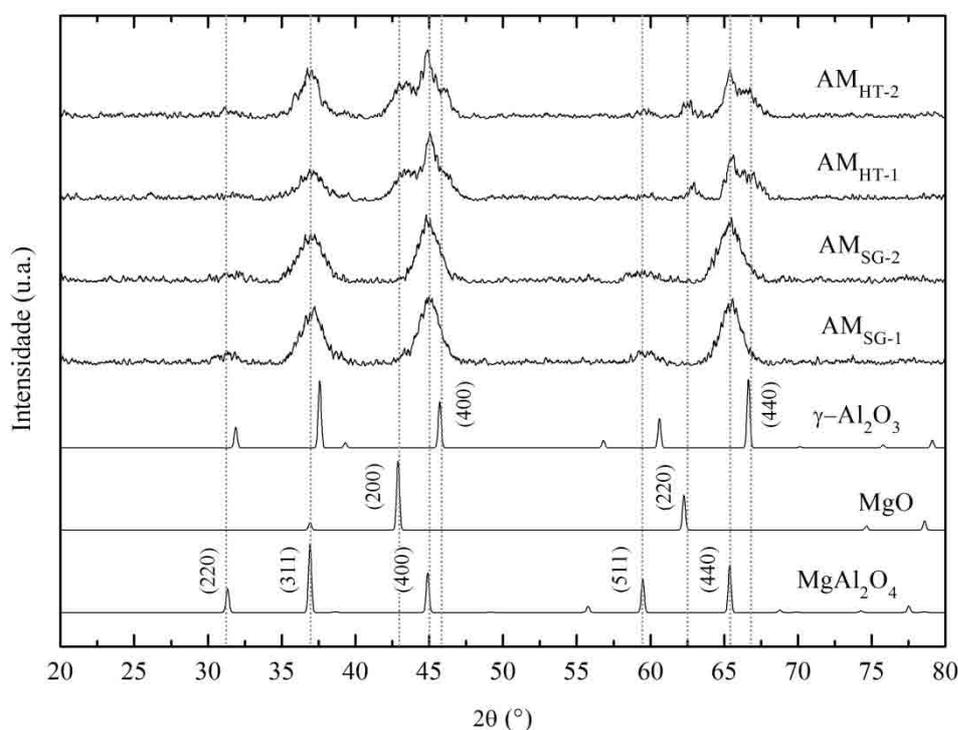
A preparação do aluminato de magnésio (AM) envolveu um estudo preliminar para verificar as condições de síntese que propiciavam materiais com características adequadas para utilização como suporte. Os diferentes tipos de procedimentos utilizados para sintetizar o aluminato de magnésio são descritos nas Seções 3.1.1 e 3.1.2. Após a escolha do procedimento de síntese, o suporte foi (i) impregnado com 12% em massa de cério e 12% de cobalto, conforme descrito na Seção 3.1.3, ou (ii) coimpregnado com 12% em massa de cobalto e de 0,5 a 3% de cobre, conforme descrito na Seção 3.1.4.

5.1. Escolha da metodologia de síntese do aluminato de magnésio

A Figura 5.1 mostra os difratogramas de raios X dos quatro diferentes tipos de aluminatos de magnésio preparados de acordo com os procedimentos descritos nas Seções 3.1.1 e 3.1.2. Na mesma figura são mostrados os difratogramas padrões de $MgAl_2O_4$, MgO e $\gamma-Al_2O_3$ publicados por Zorina e Kvitka [179], Cohen, Ronald e Gong [180] e Smrcok, Langer e Krestan [181], respectivamente, disponíveis no banco de dados online do ICSD [92]. O aluminato de magnésio possui sistema cristalino cúbico e estrutura do tipo espinélio, com um

cátion Mg^{2+} ocupando um sítio tetraédrico e dois cátions Al^{3+} ocupando sítios octaédricos [133] (Figura 2.13-B). O óxido de magnésio possui estrutura cúbica com cátions Mg^{2+} ocupando os vértices e as faces da célula unitária, semelhante ao cloreto de sódio [180]. A estrutura da γ -alumina é geralmente descrita como um espinélio com defeitos $Al_{8/3}O_4$ devido à grande semelhança com o aluminato de magnésio [125] (Figura 2.13-A).

Figura 5.1 Difratogramas de raios X dos diferentes tipos de aluminatos de magnésio preparados de acordo com os procedimentos descritos nas Seções 3.1.1 e 3.1.2, e difratogramas padrões de $MgAl_2O_4$, MgO e $\gamma-Al_2O_3$ publicados por Zorina e Kvitka [179], Cohen, Ronald e Gong [180] e Smrcok, Langer e Krestan [181], respectivamente, e disponíveis no banco de dados online do ICSD [92].



De acordo com Pasquier, Komarneni e Roy [182], aluminato de magnésio puro é formado quando a razão entre as intensidades das reflexões dos planos (400) e (311) ($I_{(400)}/I_{(311)}$) é igual a 0,65. Se $I_{(400)}/I_{(311)}$ é maior que 0,65, ocorre a formação de uma solução sólida de $\gamma-Al_2O_3$ e $MgAl_2O_4$. Os suportes AM_{SG-1}, AM_{SG-2}, AM_{HT-1}, AM_{HT-2} apresentaram $I_{(400)}/I_{(311)}$ igual a 1,16, 1,37, 1,49 e 1,35, respectivamente. Os suportes sintetizados pelo método hidrotérmico apresentaram evidências de MgO, conforme demonstrado pelas reflexões dos planos (200) e (220) do óxido. É possível ver nos difratogramas destes suportes as contribuições relativas às reflexões dos planos (400) e (440) da γ -alumina, em 46 e 67°,

respectivamente. A presença destes óxidos nos suportes AM_{HT-1} e AM_{HT-2} demonstra que o método hidrotérmico não gerou bons rendimentos para a formação de $MgAl_2O_4$.

Associando os resultados de DRX com as áreas específicas obtidas pela técnica de fisissorção de nitrogênio (Tabela 5.1), o suporte AM_{SG-2} apresentou a maior área específica ($161,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Porém, em comparação com o suporte AM_{SG-1} , o suporte AM_{SG-2} apresentou uma leve contribuição relativa à reflexão do plano (400) da γ -alumina. De fato, se os diâmetros médios das partículas dos suportes são comparados (ver Tabela 5.1), é visível que o suporte AM_{SG-1} é mais cristalino ($d_{DRX} = 5,4 \text{ nm}$) devido à maior quantidade de $MgAl_2O_4$ e, portanto, a obtenção de uma área específica (S_{BET}) menor é coerente. Assim, todas as sínteses geraram misturas de γ - Al_2O_3 , MgO e $MgAl_2O_4$, mas baseado no fato de que o suporte AM_{SG-1} apresentou uma quantidade maior de $MgAl_2O_4$, ele foi escolhido como o principal suporte deste trabalho. A partir deste ponto, ele será chamado apenas “AM”.

Tabela 5.1 Propriedades dos diferentes tipos de aluminato de magnésio: razão entre as intensidades das reflexões dos planos (400) e (311) ($I_{(400)}/I_{(311)}$) e diâmetros médios de partículas relativos aos difratogramas de raios X (Figura 5.1) e áreas específicas.

	AM_{SG-1}	AM_{SG-2}	AM_{HT-1}	AM_{HT-2}
$I_{(400)}/I_{(311)}$	1,16	1,37	1,49	1,35
$d_{DRX}^{(a)}$ (nm)	5	4	5	6
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	130,4	161,9	160,8	116,3

^(a) Obtido a partir da aplicação do método de Scherrer ao pico relativo à reflexão do plano (311) do $MgAl_2O_4$.

Conforme pode ser visualizado na Figura 5.2, as isotermas de adsorção e dessorção do suporte AM são do tipo IV com histerese do tipo H3 em aproximadamente $P/P_0 = 0,3$. De acordo com Neimark, Sing e Thommes [183], isotermas do tipo IV são características de materiais mesoporosos, nos quais a adsorção inicial monocamada ou multicamada nas paredes dos mesoporos é seguida de condensação capilar. O volume e diâmetro médio de poros (Figura 5.2) obtidos pelo método BJH [145] valem $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $4,8 \text{ nm}$, respectivamente. Valores semelhantes foram obtidos por Zhang [184] utilizando um método hidrotérmico.

5.2. Impregnação do aluminato de magnésio com cério, cobalto e cobre

A impregnação de cério, cobalto e cobre ao suporte AM diminuiu o volume de poros e a área específica (Tabela 5.2). Semelhante ao suporte AM, as isotermas de adsorção e dessorção

dos catalisadores são também do tipo IV com histerese do tipo H3 variando entre 0,3 e 0,4 em P/P_0 (Figura A.6 dos Apêndices).

Figura 5.2 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de diâmetro de poros do suporte AM (gráfico interno).

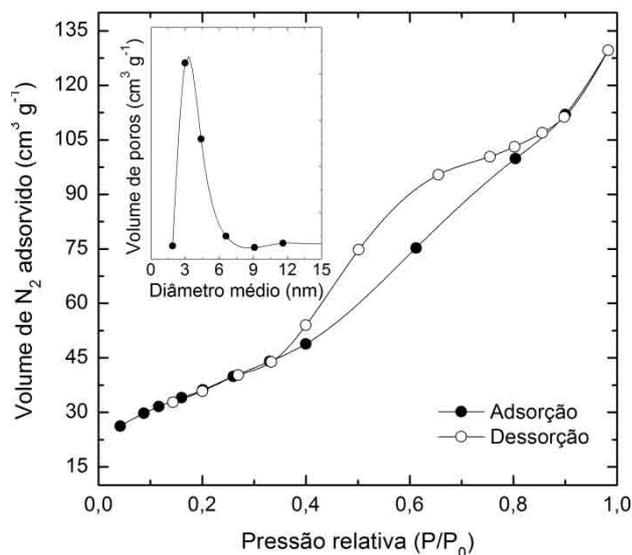


Tabela 5.2 Propriedades texturais dos catalisadores.

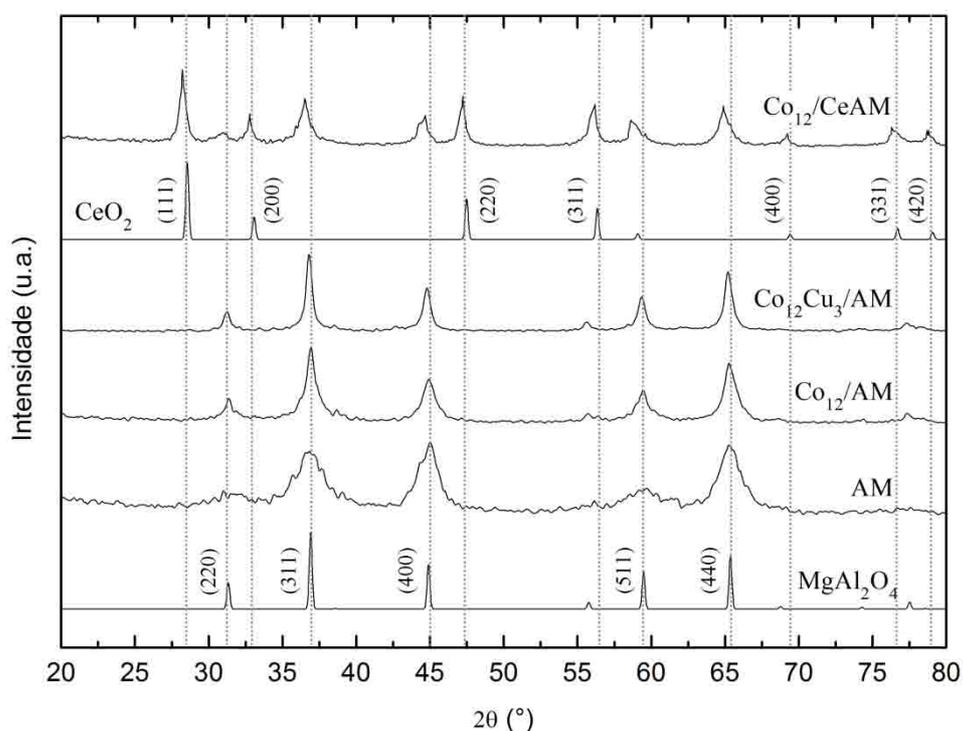
Amostra	Carga de Co (%)	Carga de Cu (%)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($cm^3 g^{-1}$)	$d_{DRX}^{(a)}$ (nm)
AM	-	-	130	0,20	5
Co ₁₂ /AM	12,0	0,0	112	0,13	12
Co ₁₂ Cu _{0,5} /AM	12,0	0,5	113	0,13	-
Co ₁₂ Cu ₁ /AM	12,0	1,0	114	0,13	-
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	12,0	3,0	133	0,16	18
CeAM	-	-	95	0,11	-
CeAC	-	-	75	0,13	-
Co ₁₂ /CeAM	12,0	0,0	85	0,10	14
Co ₁₂ /CeAC	12,0	0,0	67	0,10	-

^(a) Obtido a partir da aplicação do método de Scherrer ao pico relativo à reflexão do plano (311) do MgAl₂O₄.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em MgAl₂O₄ são mostrados na Figura 5.3. Os difratogramas padrões de MgAl₂O₄ e CeO₂ foram publicados por Zorina e Kvitka [179] e Harwood [185], respectivamente. Nos catalisadores calcinados Co₁₂/AM, Co₁₂Cu₃/AM e Co₁₂/CeAM, o cobalto está na forma de Co₃O₄, que como o aluminato de magnésio, possui sistema cristalino cúbico e estrutura do tipo espinélio, com um cátion Co²⁺ ocupando um sítio tetraédrico e dois cátions Co³⁺ ocupando sítios octaédricos [93] (Figura 2.9

e Tabela 2.3). Os picos de difração do aluminato de magnésio em $31,3^\circ$, $36,9^\circ$, $44,9^\circ$, $59,5^\circ$ e $65,4^\circ$, referentes aos planos (220), (311), (400), (511) e (440), respectivamente, se sobrepõem aos picos do cobalto espinélio, impossibilitando a diferenciação das duas espécies por DRX. A coimpregnação de cobre leva a picos de difração mais intensos e estreitos, o que pode indicar partículas maiores, conforme apresentado nos resultados de d_{DRX} da Tabela 5.2. Não foi possível detectar picos de difração referentes a qualquer espécie de cobre.

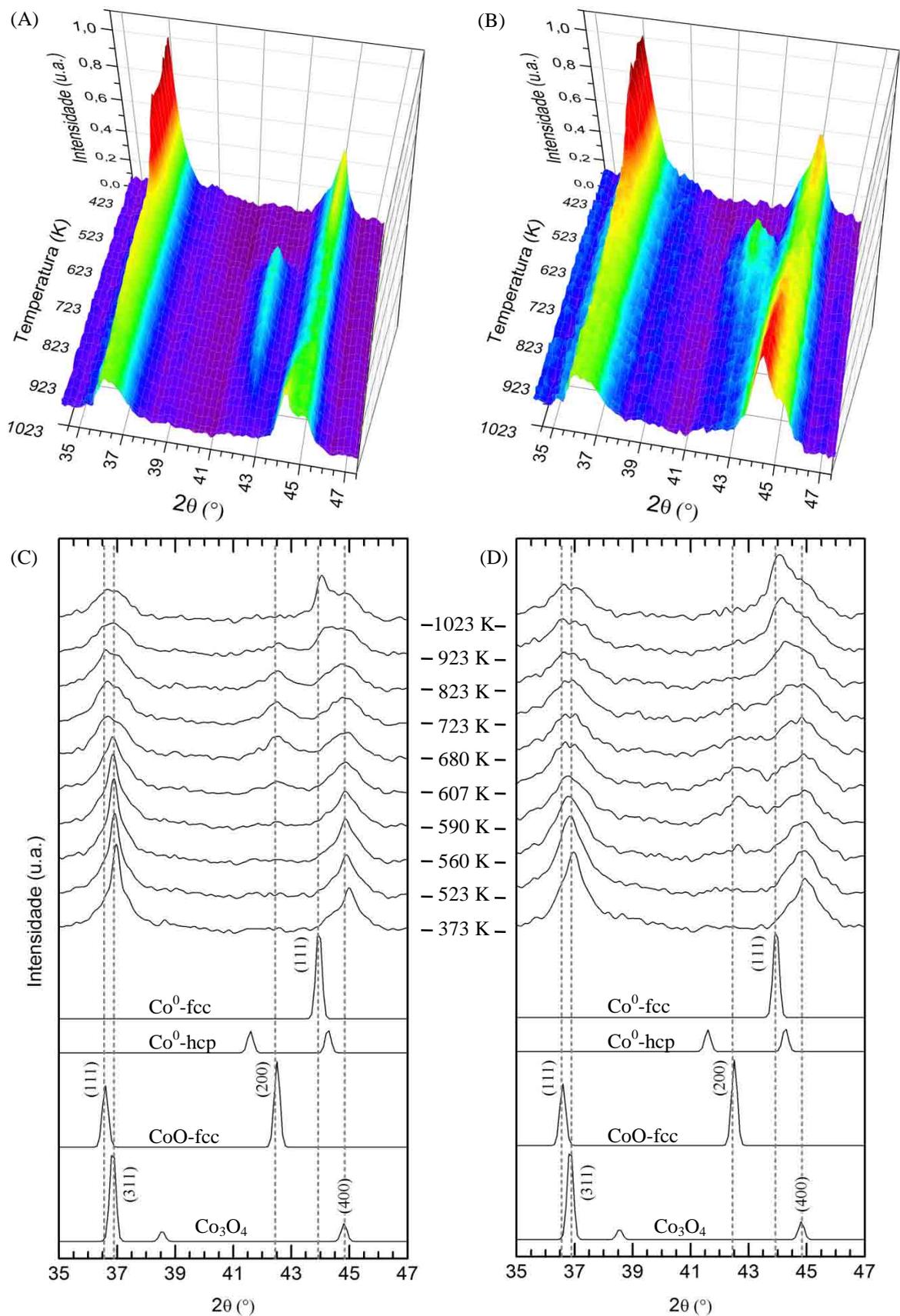
Figura 5.3 Difractogramas de raios X dos catalisadores suportados em aluminato de magnésio e difratogramas padrões de MgAl_2O_4 e CeO_2 publicados por Zorina e Kvitka [179] e Harwood [185], respectivamente, e disponíveis no banco de dados online do ICSD [92].



5.3. Caracterizações *in situ* durante redução dos catalisadores no reator tubular

As amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ foram caracterizadas por DRX *in situ* durante aquecimento até 1023 K em atmosfera de 5% H_2/He na linha de luz XPD do LNLS (Seção 3.2.8). As varreduras foram realizadas de 34 a 48° com o intuito de visualizar os picos em $36,9^\circ$ e $44,9^\circ$ referentes aos planos (311) e (400) do Co_3O_4 , respectivamente, os picos em $36,6^\circ$ e $42,5^\circ$ referentes aos planos (111) e (200) do CoO -fcc, respectivamente, os picos em $41,6^\circ$ e $44,3^\circ$ referentes aos planos (100) e (002) do Co^0 -hcp, respectivamente, e o pico em $43,9^\circ$ referente ao plano (111) do Co^0 -fcc. Os resultados são mostrados na Figura 4.8.

Figura 5.4 Difratomogramas de raios X *in situ* ($32^\circ < 2\theta < 48^\circ$) durante aquecimento das amostras (A e C) Co_{12}/AM e (B e D) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He obtidos na linha XPD do LNLS.



Os difratogramas de raios X demonstram que o cobalto passa pelo processo de redução em duas etapas descrito anteriormente (Seção 4.1). Um fato interessante mostrado pela figura é que a adição de cobre promove as duas etapas de redução do cobalto. Enquanto na amostra não promovida o óxido Co_3O_4 começa a ser reduzido em 580 K, esta temperatura diminui para 510 K na amostra com cobre. Os difratogramas mostram também que, após redução, a estrutura do cobalto é a cúbica de face centrada. A ocorrência desta estrutura é determinada pela posição do pico referente à reflexão do plano (111) em aproximadamente $43,9^\circ$ nas duas amostras, característico do Co^0 -fcc. Se o cobalto estivesse na fase hexagonal compacta, os dois picos em $41,6^\circ$ e $44,3^\circ$ referentes aos planos (100) e (002) do Co^0 -hcp deveriam aparecer. Estes resultados estão de acordo com a literatura [31], na qual foi demonstrado que a fase hexagonal compacta do cobalto é estável em temperaturas menores que aproximadamente 693 K. A partir desta temperatura, a fase cúbica de face centrada passa a ser mais estável. Um fato importante a ser discutido é que apesar do cobalto apresentar estrutura fcc após redução, a transformação de fase hcp \rightarrow fcc deveria ser evitada, pois foi demonstrado que a atividade de catalisadores com estrutura hcp para RVE é maior que a atividade de catalisadores com estrutura fcc [31]. Alguns estudos demonstram que esta é uma transformação reversível influenciada pela história térmica (taxas de aquecimento e resfriamento e números de ciclos de transformação) do cobalto [107, 108]. Porém, Lin *et al.* [31] conseguiram estabilizar a fase hcp em temperaturas altas (≈ 873 K) promovendo-se o catalisador com céria (CeO_2).

Os catalisadores foram também caracterizados por XANES *in situ* durante redução em atmosfera de uma mistura 5% H_2/He seguindo o procedimento descrito na Seção 3.2.9. As dinâmicas dos espectros de XANES obtidos na borda K do cobalto durante os processos de redução das amostras são representadas na coluna esquerda da Figura 5.5 em gráficos de contorno, e os respectivos ajustes por combinação linear com os espectros das referências Co_3O_4 , CoO -fcc e Co^0 -hcp³⁰ são mostrados na coluna direita da mesma figura. Os gráficos de XANES tridimensionais podem ser visualizados na Figura A.7 dos Apêndices. Além disto, a Figura A.8 dos Apêndices apresenta alguns espectros de XANES da amostra Co_{12}/AM durante a redução com os respectivos ajustes por combinação linear. A amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ também foi analisada na borda K do cobre durante a redução. Os resultados desta análise são demonstrados na Figura 5.6.

³⁰ Apesar de ter sido demonstrado por DRX *in situ* que o cobalto apresenta estrutura cúbica de face centrada após redução, a referência metálica hexagonal será utilizada em todos os ajustes dos dados de EXAFS deste trabalho.

Figura 5.5 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução das amostras Co_6/AM , Co_{12}/AM , $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$, $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He . Coluna da esquerda: gráficos de contorno dos espectros. Coluna da direita: combinação linear com as referências de Co_3O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$.

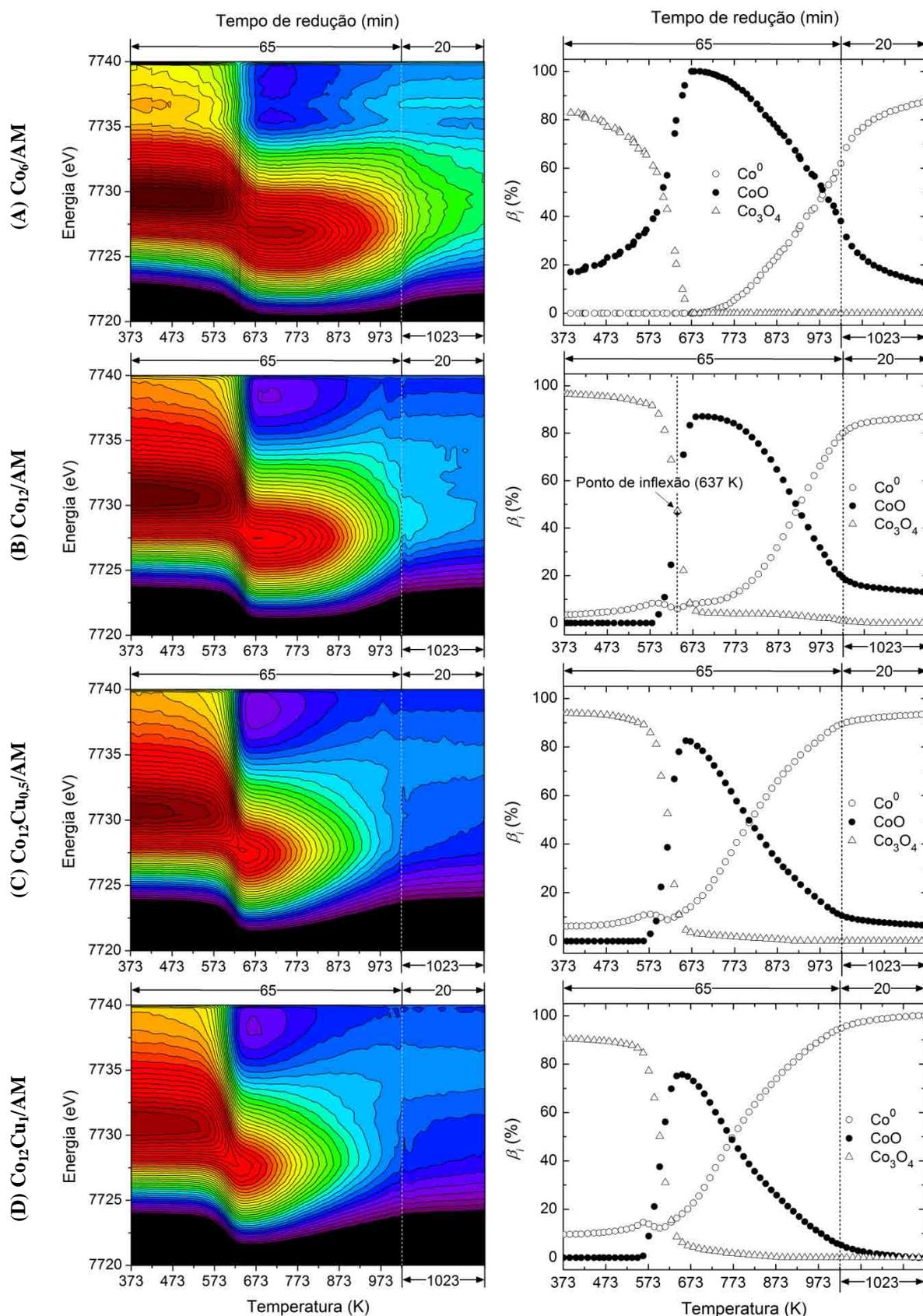
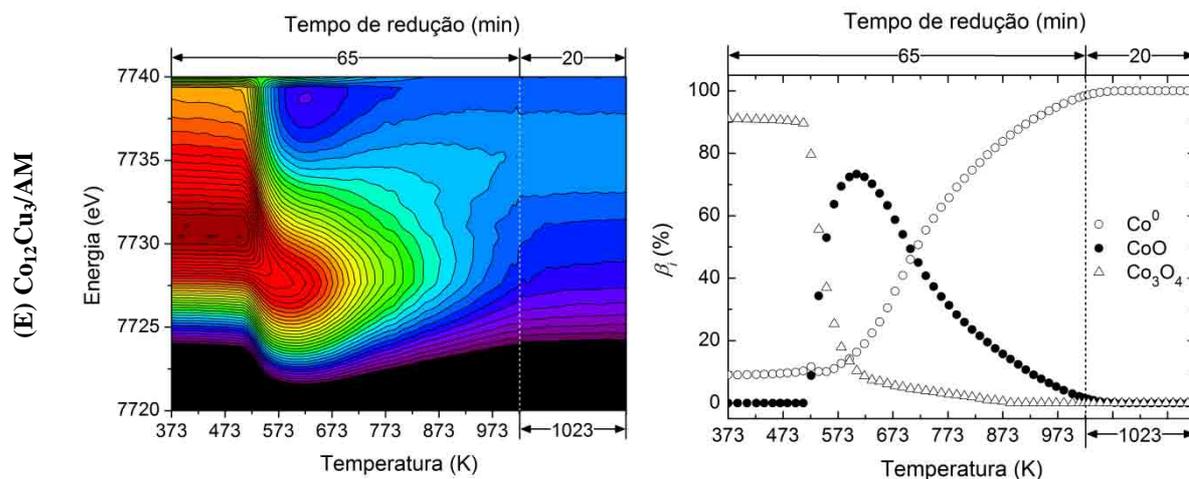
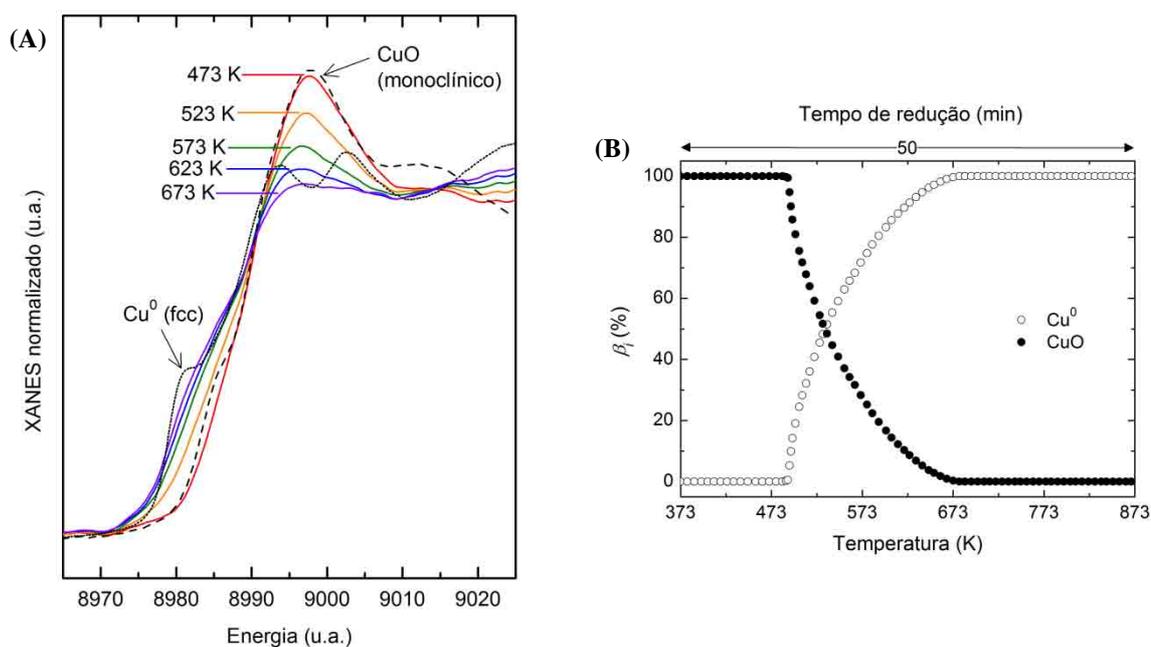


Figura 5.5 (Continuação)**Figura 5.6** XANES na borda K do Cu durante redução da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He . (A) Espectros de XANES em algumas temperaturas e (B) combinação linear com espectros das referências de CuO -monoclínico e Cu^0 -fcc.

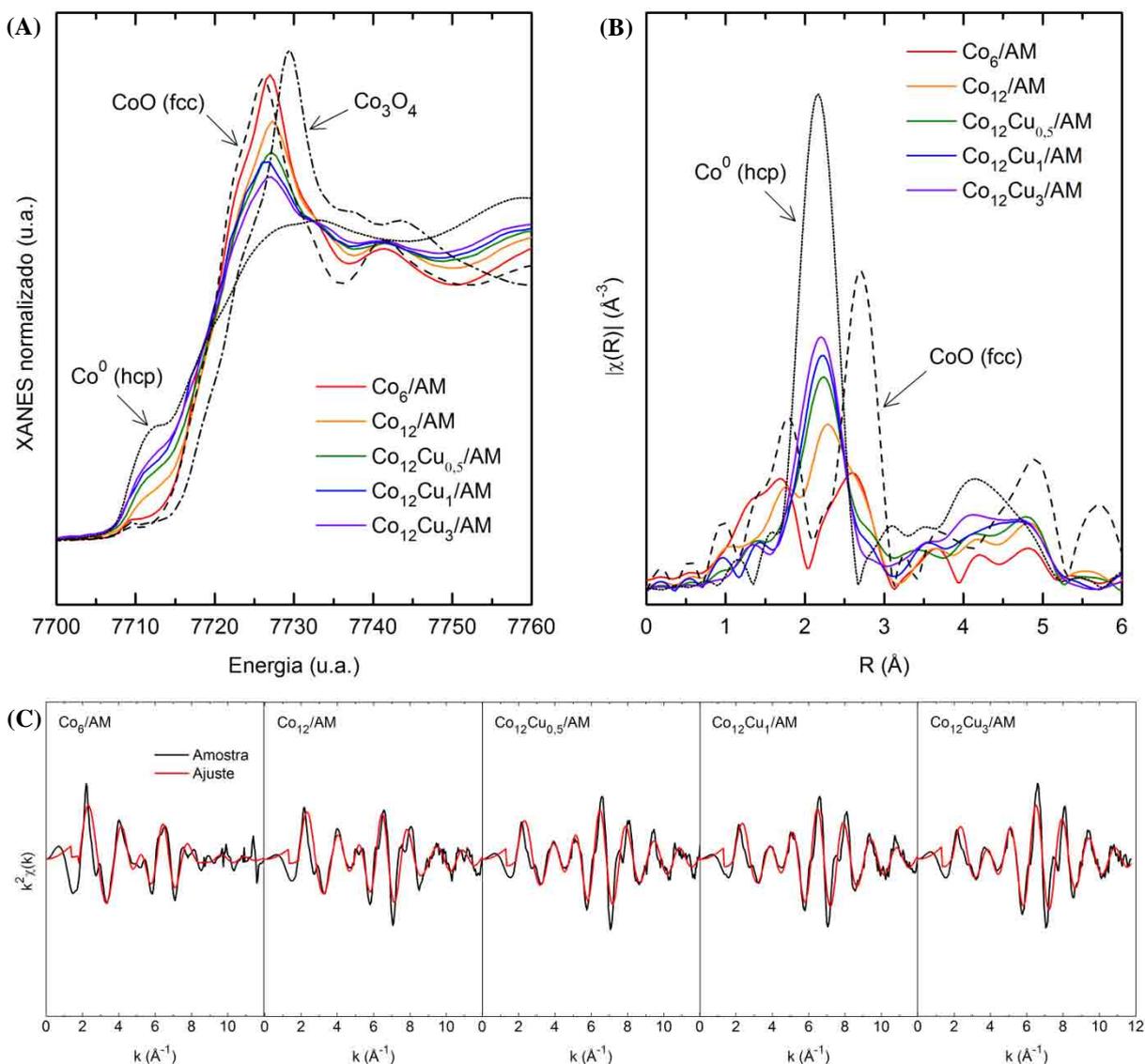
A amostra Co_{12}/AM apresenta inicialmente um espectro característico de Co_3O_4 . O perfil de redução indica a formação de CoO e, subsequentemente, Co^0 , como mostrado também nos difratogramas de raios X resolvidos na temperatura (Figura 5.4-A). A redução de Co_3O_4 a CoO começa a ocorrer a 580 K de forma que a máxima percentagem de CoO (87%) é alcançada a 680 K (Figura 5.5-B). A maior taxa de transformação de Co_3O_4 a CoO ocorre no ponto de inflexão da curva de CoO ou Co_3O_4 , ou seja, a 637 K. Nesta temperatura, 47% do metal está na forma de CoO e a taxa de redução é de 16 %/min. Por outro lado, nos

experimentos de RTP *ex situ*, o máximo consumo de hidrogênio ocorre a 585 K na amostra Co_{12}/AM (Figura A.9 dos Apêndices). A diferença de temperatura entre o máximo consumo de hidrogênio no RTP *ex situ* (585 K) e o ponto de inflexão dos dados de XANES *in situ* (673 K) é devida à resistência à transferência de massa e energia nas pastilhas utilizadas nos experimentos de XANES. Se as pastilhas não apresentassem esta resistência, como é o caso dos experimentos utilizando o reator capilar (ver Seção 4.2), o ponto de inflexão seria deslocado em direção ao ponto em que ocorre o início da redução de Co_3O_4 a CoO , ou seja, 580 K (ver Figura 5.5-B), o que é próximo à temperatura obtida no RTP *ex situ*.

A coimpregnação de 0,5%, 1% e 3% de cobre diminui proporcionalmente a temperatura de redução das amostras. O início da etapa de redução das espécies Co_3O_4 a CoO diminui de 580 K na amostra Co_{12}/AM para 510 K na amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$. Após 20 minutos a 1023 K em atmosfera de 5% H_2/He o catalisador $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ se encontra completamente reduzido e o catalisador Co_{12}/AM alcança um grau de redução de apenas 87%. O cobre está presente no estado de oxidação Cu^{2+} nos catalisadores calcinados, mas a redução a Cu^0 -fcc acontece em temperaturas baixas. Na amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$, a redução das espécies Cu^{2+} a Cu^0 começa a ocorrer em aproximadamente 490 K, de forma que a 510 K tem-se 28% de espécies Cu^0 e a 673 K o cobre já se encontra completamente reduzido (Figura 5.6). Sabe-se que o hidrogênio molecular se adsorve dissociativamente na superfície do cobre [186-188] com barreiras de ativação muito baixas [189]. É possível que os átomos de hidrogênio sejam transferidos por *spillover* da superfície do cobre para o cobalto, facilitando a redução deste último. De fato, a presença de 28% de Cu^0 na amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em 510 K explica a diminuição da temperatura de redução de espécies Co_3O_4 a CoO quando comparada à amostra Co_{12}/AM .

As análises de XANES durante redução foram complementadas por análises de EXAFS em temperatura ambiente após redução dos catalisadores a 873 K durante 2 h em atmosfera de 5% H_2/He . Os dados de EXAFS foram obtidos tanto na borda K do Co quanto na borda K do Cu. A Figura 5.7 mostra os espectros de absorção normalizados na região de XANES, as oscilações de EXAFS (χ) em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron (k) multiplicadas por um fator k^2 e as transformadas de Fourier das oscilações para a borda K do Co. Os resultados dos ajustes no espaço real, ou seja, após aplicação da transformada de Fourier são mostrados na Tabela 5.3. Na Figura 5.8 são mostrados os dados de EXAFS obtidos na borda K do Cu, enquanto que a Tabela 5.4 mostra os resultados dos ajustes para estes mesmos dados.

Figura 5.7 EXAFS na borda K do Co obtido em temperatura ambiente após redução das amostras Co_6/AM , Co_{12}/AM , $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$, $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He a 823 K durante 2 h. (A) Espectros de absorção normalizados na região de XANES. (B) Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS. (C) Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron multiplicadas por um fator k^2 : dados experimentais (linhas pretas) e valores ajustados (linhas vermelhas).



Existem duas diferenças básicas entre os espectros de absorção das amostras: (i) conforme demonstrado nos dados de XANES *in situ* (Figura 5.5), a intensidade da linha branca diminui com o aumento do teor de cobre e (ii) a intensidade da pré-borda a 7709 eV aumenta com o aumento do teor de cobre. Além disto, nas amostras Co_6/AM , Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$, a primeira etapa da redução ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$) não está completa. Estes resultados indicam que, conforme já demonstrado nas análises de XANES *in situ*, o grau de redução das amostras é diretamente proporcional ao teor de cobre.

Tabela 5.3 Resultados dos ajustes de EXAFS na borda K do Co obtidos em temperatura ambiente após redução das amostras Co₆/AM, Co₁₂/AM, Co₁₂Cu_{0,5}/AM, Co₁₂Cu₁/AM e Co₁₂Cu₃/AM em atmosfera de 5% H₂/He a 823 K durante 2 h. Foi considerado um espalhamento simples no Co⁰-hcp e dois espalhamentos simples no CoO-fcc. As correções das energias da borda de absorção (ΔE_0) foram mantidas fixas nos valores do metal e do óxido.

Amostra	n	r (Å)	σ_s^2 ($\times 10^{-3}$ Å ²)	ΔE_0 (eV)	Fator $R^{(a)}$
<i>Espalhamento simples Co-Co na 1ª esfera de coordenação do Co⁰-hcp</i>					
Co ⁰ -hcp	12	2,4925 ± 0,0003	6,2 ± 0,1	7,5 ± 0,1	0,000045
Co ₆ /AM	4,6 ± 0,4	2,501 ± 0,006	15,4 ± 0,6	7,5 (fixo)	0,007245
Co ₁₂ /AM	7,7 ± 0,2	2,498 ± 0,002	10,3 ± 0,2	7,5 (fixo)	0,001412
Co ₁₂ Cu _{0,5} /AM	9,3 ± 0,2	2,496 ± 0,001	9,6 ± 0,2	7,5 (fixo)	0,000744
Co ₁₂ Cu ₁ /AM	10,0 ± 0,2	2,498 ± 0,002	9,6 ± 0,2	7,5 (fixo)	0,000810
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	10,8 ± 0,3	2,496 ± 0,002	9,6 ± 0,2	7,5 (fixo)	0,000791
<i>Espalhamento simples Co-O na 1ª esfera de coordenação do CoO-fcc</i>					
CoO-fcc	6	2,112 ± 0,002	13,5 ± 0,9	11,5 ± 0,2	0,000759
Co ₆ /AM	5,7 ± 0,3	2,082 ± 0,005	15,4 ± 0,6	11,5 (fixo)	0,007245
Co ₁₂ /AM	4,1 ± 0,1	2,144 ± 0,004	10,3 ± 0,2	11,5 (fixo)	0,001412
Co ₁₂ Cu _{0,5} /AM	3,0 ± 0,1	2,143 ± 0,005	9,6 ± 0,2	11,5 (fixo)	0,000744
Co ₁₂ Cu ₁ /AM	2,6 ± 0,2	2,144 ± 0,006	9,6 ± 0,2	11,5 (fixo)	0,000810
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	2,1 ± 0,2	2,13 ± 0,01	9,6 ± 0,2	11,5 (fixo)	0,000791
<i>Espalhamento simples Co-Co na 1ª esfera de coordenação do CoO-fcc</i>					
CoO-fcc	12	3,0216 ± 0,0007	9,1 ± 0,2	11,5 ± 0,2	0,000759
Co ₆ /AM	5,6 ± 0,6	3,061 ± 0,009	15,4 ± 0,6	11,5 (fixo)	0,007245
Co ₁₂ /AM	3,5 ± 0,2	3,079 ± 0,005	10,3 ± 0,2	11,5 (fixo)	0,001412
Co ₁₂ Cu _{0,5} /AM	2,2 ± 0,2	3,089 ± 0,007	9,6 ± 0,2	11,5 (fixo)	0,000744
Co ₁₂ Cu ₁ /AM	1,5 ± 0,3	3,08 ± 0,01	9,6 ± 0,2	11,5 (fixo)	0,000810
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	1,1 ± 0,3	3,05 ± 0,02	9,6 ± 0,2	11,5 (fixo)	0,000791

^(a) Resultante dos ajustes envolvendo o conjunto de variáveis do espalhamento simples Co-Co no Co⁰-hcp e dos espalhamentos simples Co-O e Co-Co no CoO-fcc.

Os ajustes obtidos para o fator de Debye-Waller estrutural (σ_s^2) geraram valores entre $9,6 \times 10^{-3}$ e $15,4 \times 10^{-3}$ Å², o que está dentro da faixa publicada na literatura para misturas Co/Cu em temperatura ambiente [159, 190, 191]. Os resultados mais interessantes são aqueles relacionados ao número de coordenação ou número de primeiros vizinhos (n) e relacionados à distância média entre primeiros vizinhos (r).

O número de primeiros vizinhos do cobalto relativo ao espalhamento Co-Co no Co⁰-hcp é diretamente proporcional aos teores de cobre e cobalto. O aumento do número de primeiros vizinhos devido ao aumento do teor de cobalto pode ser creditado ao aumento do diâmetro médio das partículas. Por outro lado, o aumento do número de primeiros vizinhos devido ao aumento do teor de cobre pode ser devido ao aumento do grau de redução das partículas de cobalto em contato com o cobre. Com estes dados é sensato supor que as amostras com cobre estão mais reduzidas. Porém, não necessariamente as amostras com cobre apresentam partículas com diâmetros maiores.

Figura 5.8 EXAFS na borda K do Cu obtido em temperatura ambiente após redução da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He a 823 K durante 2 h. Dados experimentais e valores ajustados.

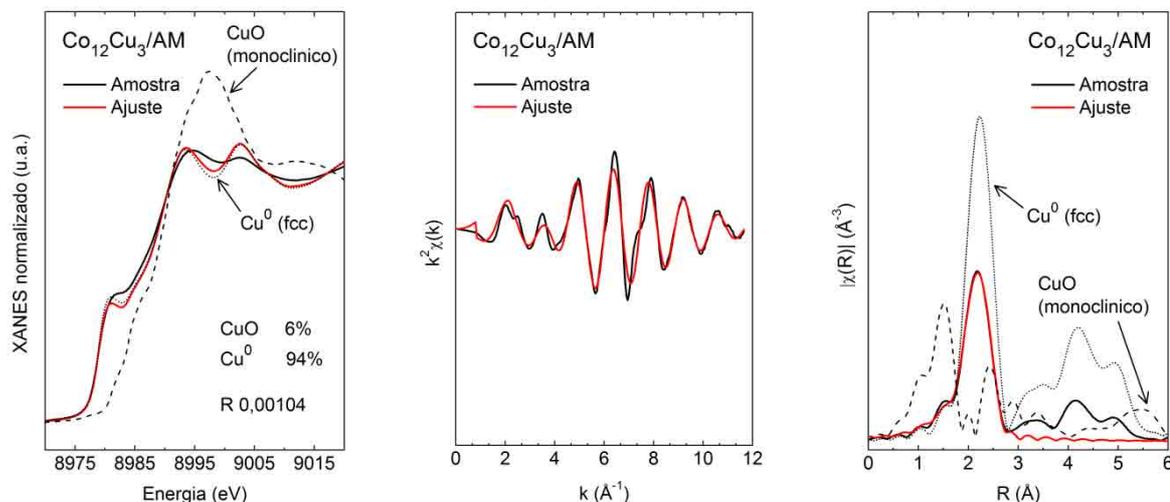


Tabela 5.4 Resultados dos ajustes dos dados de EXAFS na borda K do Cu obtidos (i) em temperatura ambiente após redução da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He a 823 K durante 2 h e (ii) a 823 K durante RVE após redução da mesma amostra a 823 K. Foi considerado um espalhamento simples Cu-Cu no Cu^0 -fcc e um espalhamento simples Cu-O no CuO-monoclinico.

Amostra	n	r (Å)	σ_s^2 ($\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$)	σ_T^2 ($\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$)	ΔE_0 (eV)	Fator $R^{(a)}$
<i>Espalhamento simples Cu-Cu na 1ª esfera de coordenação do Cu^0-fcc</i>						
Cu^0 -fcc	12	$2,543 \pm 0,001$	$8,9 \pm 0,1$	-	$4,5 \pm 0,2$	0,000148
Pós-redução (T_{amb})	$8,0 \pm 0,2$	$2,499 \pm 0,001$	$11,3 \pm 0,2$	-	$2,6 \pm 0,2$	0,000774
RVE (823 K)	$8,9 \pm 0,2$	$2,457 \pm 0,002$	11,3 (fixo)	$9,8 \pm 0,3$	$-1,6 \pm 0,2$	0,002356
<i>Espalhamento simples Cu-O na 1ª esfera de coordenação do CuO-monoclinico</i>						
CuO-monoclinico	4	$1,947 \pm 0,002$	$3,9 \pm 1,2$	-	$-1,4 \pm 0,3$	0,001905
Pós-redução (T_{amb})	$0,7 \pm 0,1$	$1,84 \pm 0,02$	$11,3 \pm 0,2$	-	-1,4 (fixo)	0,000774
RVE (823 K)	$1,5 \pm 0,3$	$2,01 \pm 0,02$	11,3 (fixo)	$24,3^{(b)}$	-1,4 (fixo)	0,002356

^(a) Resultante dos ajustes envolvendo o conjunto de variáveis do espalhamento simples Cu-Cu no Cu^0 -fcc e do espalhamento simples Cu-O no CuO-monoclinico.

^(b) O fator de Debye-Waller térmico para o espalhamento Cu-O é igual a 2,48 vezes o valor do fator de Debye-Waller térmico para o espalhamento Cu-Cu no metal.

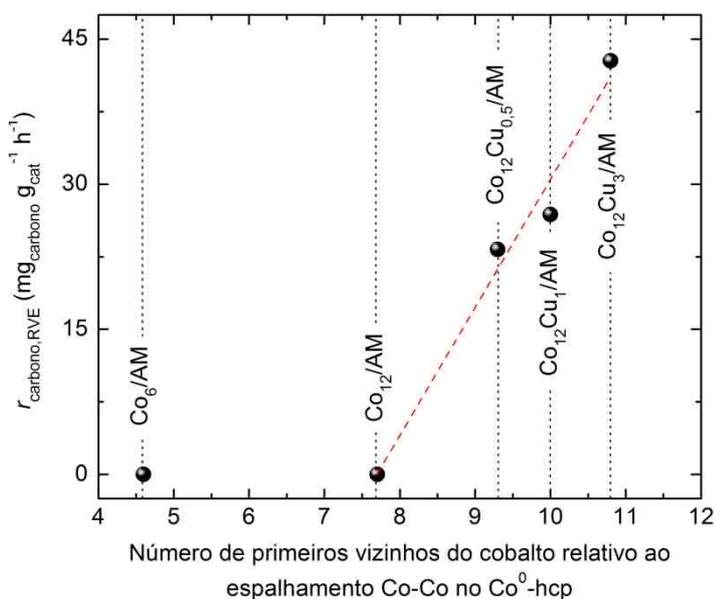
Em relação à distância média entre primeiros vizinhos do cobalto relativo ao espalhamento Co-Co no Co^0 -hcp, não existem variações muito grandes dos valores obtidos para as amostras em relação à referência metálica, para a qual a distância média é de 2,4925 Å. Nas amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$, a distância entre primeiros vizinhos é de 2,498 e 2,496 Å, respectivamente, valores muito próximos um do outro. Por outro lado, se a amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ é analisada na borda K do cobre, a distância média entre os primeiros vizinhos do átomo de cobre absorvedor é de 2,499 Å, valor semelhante à distância obtida na análise realizada para a mesma amostra na borda K do cobalto. Esta semelhança pode ser explicada da seguinte maneira: imaginando um átomo de cobre isolado substituindo um átomo de

cobalto em uma matriz de $\text{Co}^0\text{-fcc}$ (que é a estrutura do cobalto na parte reduzida da partícula), o valor de r esperado não seria o valor da distância de ligação Cu-Cu no $\text{Cu}^0\text{-fcc}$ ($r = 2,543 \text{ \AA}$), mas sim o valor da distância de ligação Co-Co no $\text{Co}^0\text{-fcc}$, ou seja, $2,4925 \text{ \AA}$. Isto indica que nas amostras coimpregnadas com cobre, átomos de cobre estão suficientemente próximos aos átomos de cobalto de forma que o espalhamento de um elétron no átomo de cobre absorvedor consegue alcançar um átomo de cobalto vizinho.

5.4. Testes de estabilidade e atividade

Após serem reduzidos a 823 K em atmosfera de H_2 durante 2 h , os catalisadores foram resfriados à temperatura ambiente em atmosfera de He , temperatura na qual foram injetados os reagentes para iniciar a RVE (água/etanol = 12). A temperatura foi aumentada até 823 K a 10 K min^{-1} e um teste de estabilidade de 6 h foi realizado com cada amostra. As perdas de massa após os testes foram obtidas por ATG (ver Figura A.14 dos Apêndices). O gráfico da Figura 5.9 mostra uma correlação entre as taxas de acúmulo de carbono e os números de primeiros vizinhos do cobalto relativo ao espalhamento Co-Co no $\text{Co}^0\text{-hcp}$ (Tabela 5.3).

Figura 5.9 Taxas de acúmulo de carbono após RVE (água/etanol = 12) versus número de primeiros vizinhos do cobalto relativo ao espalhamento Co-Co no $\text{Co}^0\text{-hcp}$: dados experimentais e ajustes por regressão linear.



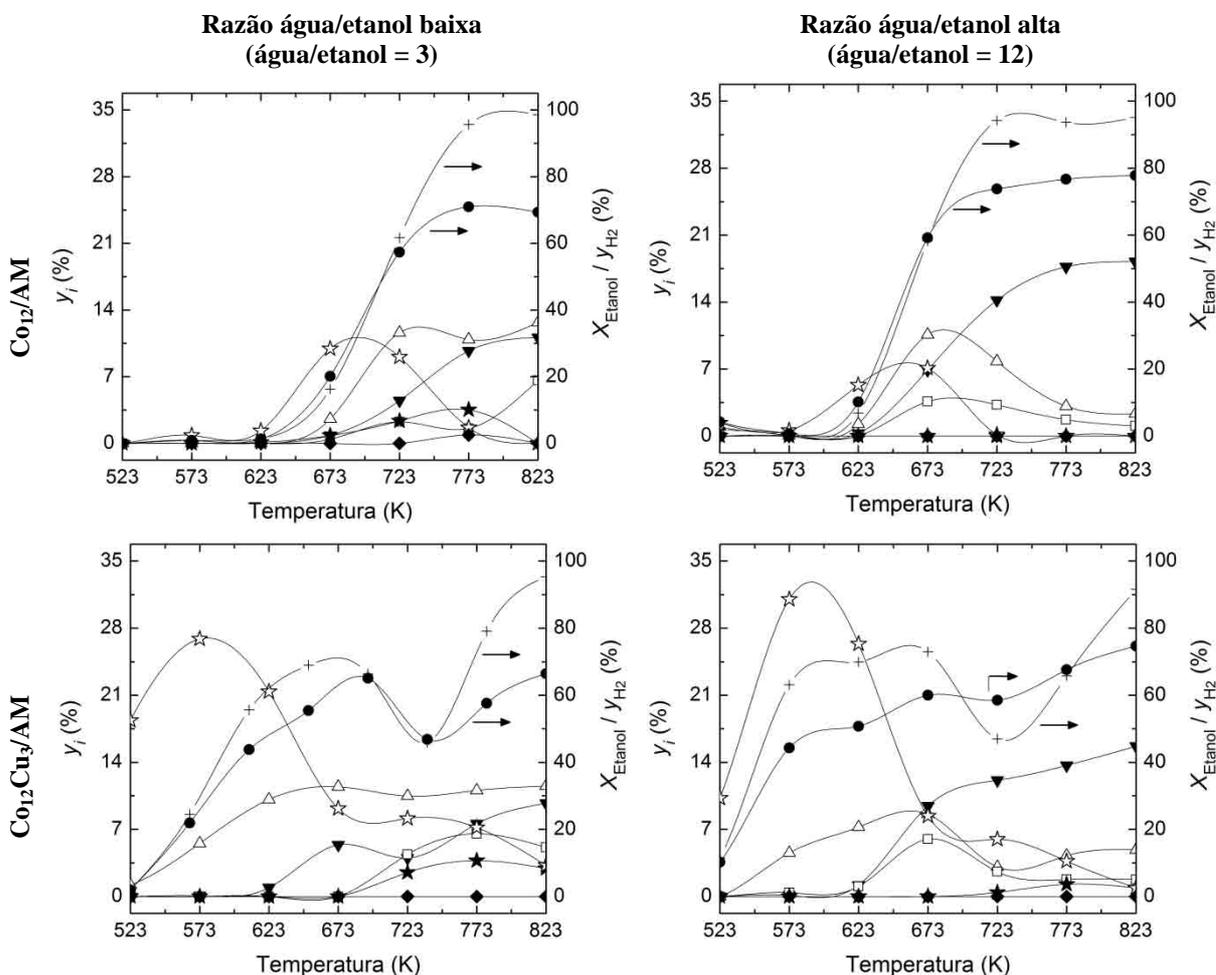
A taxa de acúmulo de carbono na amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ durante RVE é de $42,7 \text{ mg}_{\text{carbono}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. Este valor diminui linearmente com a diminuição do número de primeiros vizinhos

do cobalto relativo ao espalhamento Co-Co no Co^0 -hcp. Por outro lado, a taxa de acúmulo de carbono é diretamente proporcional ao número de primeiros vizinhos do cobalto relativo ao espalhamento Co-O no CoO-fcc (ver Tabela 5.3). Estas duas correlações indicam que a taxa de acúmulo de carbono é proporcional à quantidade de cobalto reduzido e que, desta forma, é possível reduzir a quantidade de carbono pela oxidação dos sítios ativos. Na Figura 5.9 é possível ver que tanto a amostra Co_{12}/AM como a Co_6/AM não apresentaram depósitos de carbono após RVE, e que esta última amostra não se encaixa na correlação linear indicada pela linha pontilhada vermelha. Provavelmente, a concentração de oxigênio superficial nas partículas metálicas da amostra Co_{12}/AM seja suficientemente alta em condição de alta razão água/etanol (água/etanol = 12) de forma a permitir que todo o carbono formado seja oxidado. Desta forma, um aumento da concentração de oxigênio superficial devido à diminuição da carga de cobalto de 12% para 6% não possui efeito direto na taxa de acúmulo de carbono nestas condições de RVE.

A Figura 5.10 mostra a fração molar dos produtos (y_i) em base seca e a conversão de etanol para razões água/etanol baixa (água/etanol = 3) e alta (água/etanol = 12) das amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em função da temperatura de reação após redução a 823 K durante 2 h. Os resultados das amostras $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1/\text{AM}$ são mostrados na Figura A.10 dos Apêndices.

A conversão de etanol no catalisador Co_{12}/AM começa a aproximadamente 623 K. Nesta temperatura, o etanol é desidrogenado a acetaldeído via espécies etóxi adsorvidas. As espécies etóxi são convertidas a acetatos intermediários adsorvidos que são hidrogenados a CH_4 e CO_2 após a quebra da ligação C-C [32, 192]. Para o catalisador Co_{12}/AM em condições de baixa razão água/etanol, a quebra da ligação C-C ocorre a 673 K. Conseqüentemente, a fração molar de acetaldeído atinge um valor máximo em torno de 700 K. A partir de 673 K as frações molares de CH_4 e CO aumentam, mas a razão CO/CH_4 é muito maior que a unidade, o que pode indicar que uma parte do CH_4 é imediatamente decomposta a carbono e hidrogênio. De fato, assim como descrito por de Ávila *et al.* [13], a formação de carbono é termodinamicamente propiciada a 673 K em condições de baixa razão água/etanol. Após atingir um máximo em 723 K, a fração molar de CO estabiliza em torno de 12%, mas a fração molar de CO_2 aumenta sensivelmente, sugerindo um aumento da contribuição da reação de deslocamento gás-água na formação dos produtos. A 773 K, a razão CO/CO_2 é quase unitária e a razão $(\text{CO} + \text{CO}_2)/\text{CH}_4$ é muito maior que a unidade. Também nesta temperatura, a fração molar de etileno atinge um máximo no valor de 4% mas diminui a 0% a 823 K.

Figura 5.10 Fração molar dos produtos e conversão de etanol em função da temperatura obtidos durante RVE com as amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$. Condições: $T = 823 \text{ K}$, água/etanol = 3 ou 12, tempo de residência total = 0,15 min. Legenda: (●) H_2 , (▼) CO_2 , (Δ) CO , (□) CH_4 , (★) etileno e (☆) acetaldeído.



Quando o catalisador Co_{12}/AM é submetido a condições de alta razão água/etanol, quatro fatos se tornam evidentes: (i) a desidrogenação de etanol começa a ocorrer em temperaturas mais baixas, (ii) a conversão de etanol aumenta em todos os valores de temperatura, (iii) o equilíbrio da reação WGS é deslocado em direção à produção de CO_2 e H_2 e (iv) a formação de etileno é cessada. O equilíbrio da reação WGS é um fator importante para a produção de hidrogênio. O aumento da razão água/etanol na alimentação ajuda a prevenir a formação de carbono e, ao mesmo tempo, aumenta a produção de hidrogênio [13, 37]. Como o etileno é produzido principalmente pela desidratação do etanol [16, 193], o excesso de água desloca o equilíbrio desta reação em direção aos reagentes, o que previne a formação de etileno. Contrastando com os resultados em baixa razão água/etanol, a fração molar de CH_4 a 823 K em condições de alta razão água/etanol é menor que 2% e a razão

CO/CO₂ diminui para 0,13. A principal diferença entre os catalisadores Co₁₂/AM e Co₁₂Cu₃/AM em RVE é a temperatura na qual começa a ocorrer a desidrogenação de etanol, ou seja, 623 e 523 K, respectivamente. O efeito do cobre na distribuição dos produtos é negligenciável para temperaturas acima de 723 K. Este fato indica que, em temperaturas altas, a distribuição de produtos é determinada pelo equilíbrio da reação WGS.

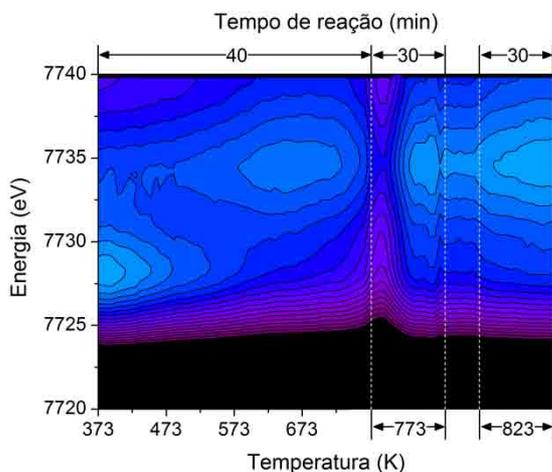
5.5. Caracterizações *in situ* durante reações no reator tubular

O efeito da composição da mistura reacional no estado de oxidação do cobalto no catalisador Co₁₂Cu₃/AM pode ser visualizado na Figura 5.11. A figura mostra os resultados de XANES em função da temperatura obtidos na linha DXAS do LNLS alimentando-se (A) água/etanol = 3 e (B) água/etanol = 12, após redução do catalisador a 1023 K. Os gráficos tridimensionais são mostrados na Figura A.11 dos Apêndices. Na faixa de temperatura entre 373 K até o meio do patamar de 773 K a amostra de Co₁₂Cu₃/AM alimentada com alta razão água/etanol (Figura 5.11-B) está visivelmente mais oxidada que a amostra alimentada com baixa razão água/etanol (Figura 5.11-A). Porém, as amostras apresentam estados de oxidação semelhantes em 823 K. A amostra mais oxidada produz mais acetaldeído em temperaturas mais baixas quando comparada à amostra menos oxidada (ver Figura 5.10). Estudos de superfície mostram que o oxigênio coadsorvido (no caso deste trabalho, proveniente da molécula de água) em metais de transição age como base de Brønsted, facilitando a quebra da ligação O-H [194]. Posteriormente, a quebra da ligação C-H leva ao aldeído ou cetona correspondentes [166]. Guan e Hensen [166] demonstraram que as bandas de espécies etóxido em espectros de infravermelho desaparecem muito mais facilmente na presença de oxigênio que em sua ausência. Os autores supõem que a etapa de quebra da ligação C-H pode ser catalisada por oxigênio. Conseqüentemente, a atividade intrínseca da reação de desidrogenação de etanol é consideravelmente maior na presença de água.

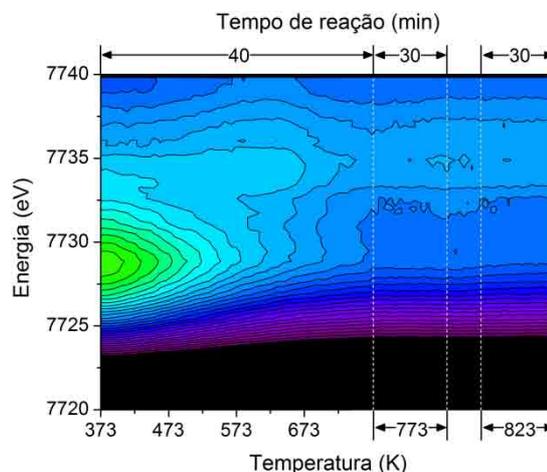
Os resultados de XANES *in situ* em atmosferas de RVE e RVO obtidos para a amostra Co₁₂Cu₃/AM (Figura 5.11) são complementados pelos dados de XANES *in situ* obtidos para as amostras Co₆/AM e Co₁₂/AM mostrados na Figura 5.12 na forma de gráficos de contorno. Os gráficos tridimensionais dos mesmos ensaios são mostrados na Figura A.12 dos Apêndices. A Figura A.13 apresenta também os resultados obtidos para a amostra Co₁₂/CeAM em atmosferas de RVE e RVO.

Figura 5.11 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosferas de RVE e RVO. A amostra foi aquecida em RVE com (A) razão água/etanol = 3 e (B) razão água/etanol = 12, e (C) em RVO (água: O_2 :etanol = 3:0,5:1). (D) Resultados dos ajustes.

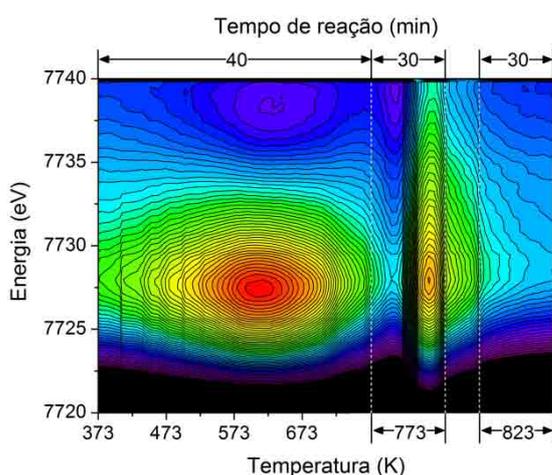
(A) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (RVE: água/etanol = 3)



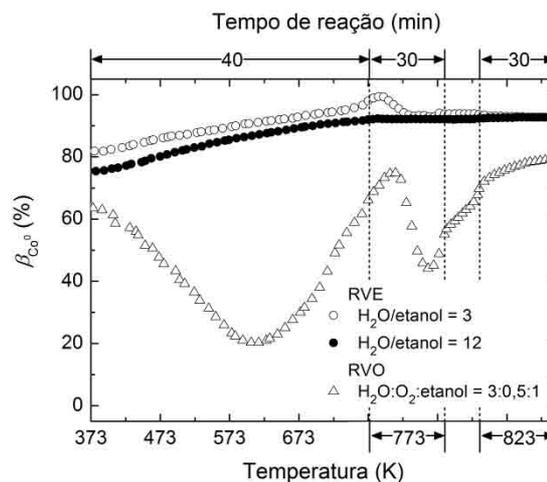
(B) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (RVE: água/etanol = 12)



(C) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (RVO: água: O_2 :etanol = 3:0,5:1)



(D) Ajustes

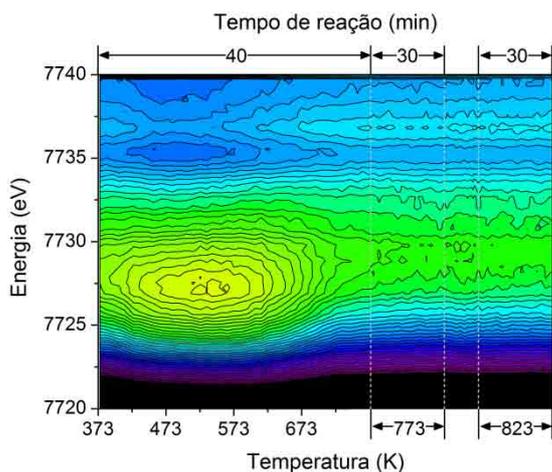


Os ajustes por combinação linear na Figura 5.12-D mostram que a percentagem de cobalto metálico é diretamente proporcional aos teores de cobalto e de cobre. Além disso, a coalimentação de oxigênio aumenta a oxidação dos catalisadores, principalmente em temperaturas intermediárias, entre 573 e 673 K. É possível ver nas curvas de percentagem de Co^0 em condições de RVE que a amostra com cobre é a mais reduzida (93%), seguida da amostra Co_{12}/AM (85%) e Co_6/AM (79%). Nos ensaios em RVO as amostras $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (triângulos brancos) e Co_6/AM (triângulos vermelhos) se oxidam em taxas semelhantes até 573 K. A partir desta temperatura a amostra com cobre se reduz rapidamente até atingir um máximo de 75% no meio do patamar de 773 K, se reoxida rapidamente e volta a reduzir até atingir 79% de redução em 823 K. A amostra Co_6/AM não é reduzida a partir de 573 K. Ao

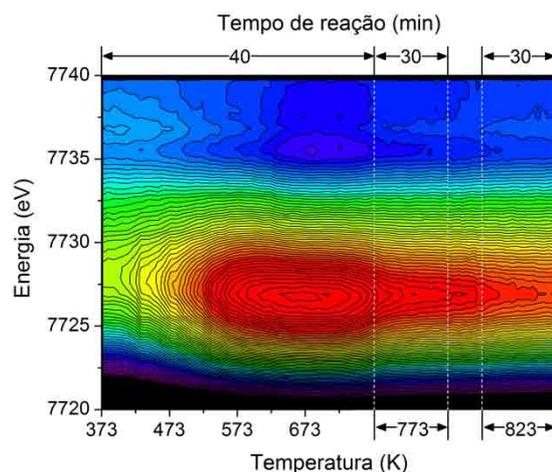
contrário, seu grau de redução permanece praticamente inalterado até aproximadamente 723 K, temperatura a partir da qual começa a ocorrer uma leve redução até atingir 29% em 823 K.

Figura 5.12 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento das amostras (A e B) Co_6/AM e (C) Co_{12}/AM em atmosferas de RVE (água/etanol = 3) e RVO (água: O_2 :etanol = 3:0,5:1) após redução em 5% H_2/He a 1023 K durante 2 h. (D) Resultados dos ajustes. Legenda: RVO (triângulos), RVE (círculos), cor branca ($\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$), cor verde (Co_{12}/AM) e cor vermelha (Co_6/AM).

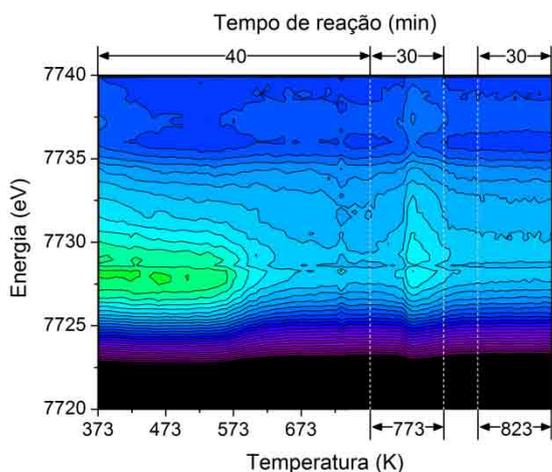
(A) Co_6/AM (RVE)



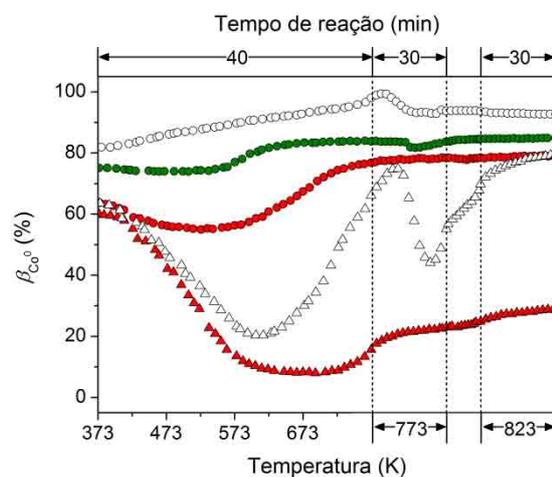
(B) Co_6/AM (RVO)



(C) Co_{12}/AM (RVE)



(D) Ajustes



Espectros de EXAFS também foram obtidos em atmosfera de RVE (água/etanol = 3) a 823 K após redução das amostras a 1023 K durante 2 h. A Figura 5.13 mostra os espectros de absorção normalizados, as oscilações de EXAFS (χ) multiplicadas por um fator k^2 e as transformadas de Fourier das oscilações. Os resultados dos ajustes após aplicação da transformada de Fourier são mostrados na Tabela 5.3 (para os espectros obtidos em temperatura após redução a 1023 K) e na Tabela 5.6 (para os espectros obtidos a 823 K durante RVE).

Figura 5.13 EXAFS na borda K do Co das amostras Co_6/AM , Co_{12}/AM , $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$. Os espectros foram obtidos (linhas azuis) em temperatura ambiente após redução a 823 K durante 2 h, (linhas pretas) em temperatura ambiente após redução a 1023 K durante 2 h e (linhas vermelhas) durante RVE (razão molar água/etanol = 3) a 823 K após redução a 1023 K durante 2 h. (A) Espectros de absorção normalizados na região de XANES. (B) Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron multiplicadas por um fator k^2 . (C) Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS.

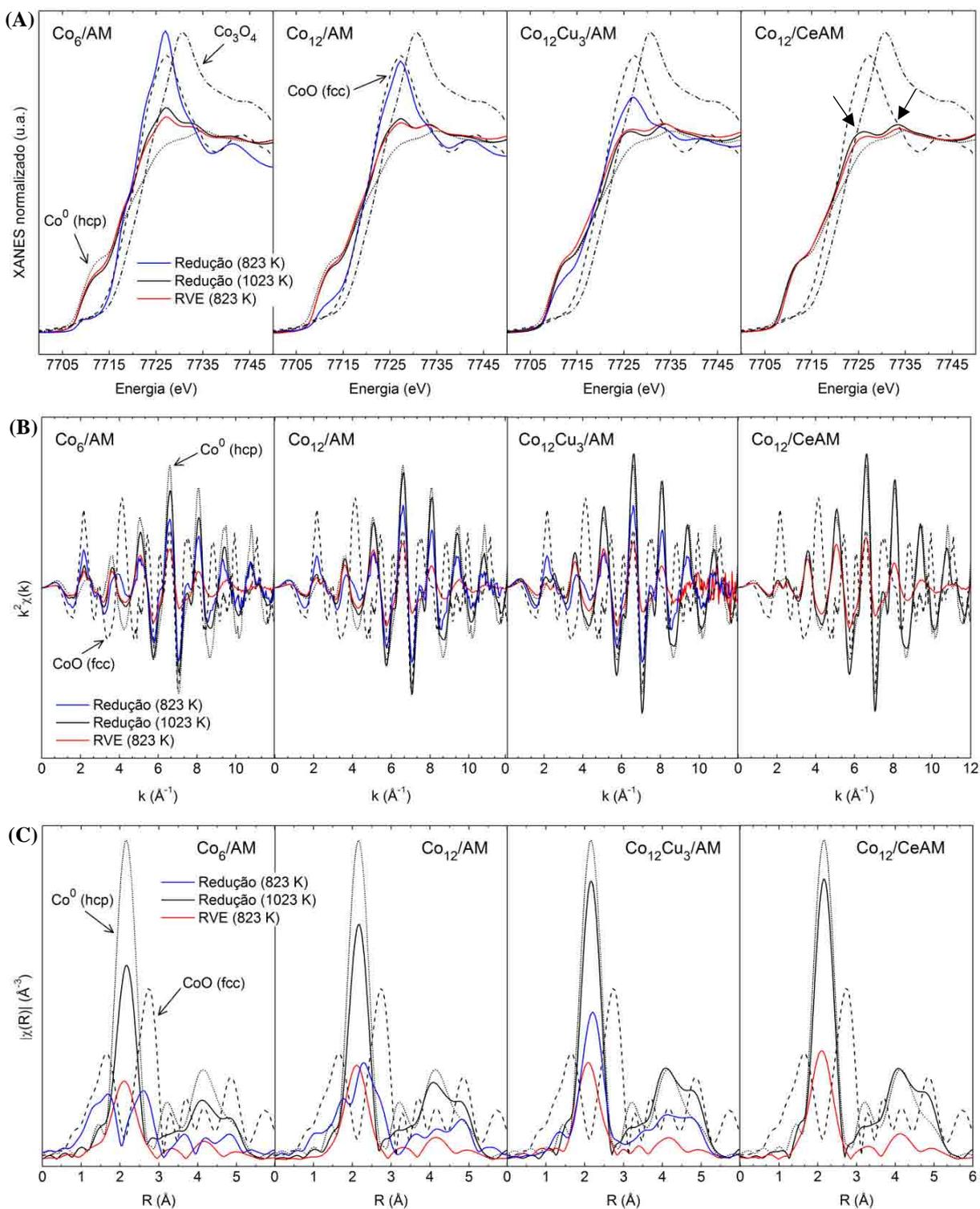


Tabela 5.5 Resultados dos ajustes dos dados de EXAFS na borda K do Co obtidos em temperatura ambiente após redução das amostras Co₆/AM, Co₁₂/AM, Co₁₂Cu₃/AM e Co₁₂/CeAM em atmosfera de 5% H₂/He a 1023 K durante 2 h. Foi considerado um espalhamento simples no Co⁰-hcp e dois espalhamentos simples no CoO-fcc. As correções das energias da borda de absorção (ΔE_0) foram mantidas fixas nos valores do metal e do óxido.

Amostra	n	r (Å)	σ_S^2 ($\times 10^{-3}$ Å ²)	ΔE_0 (eV)	Fator $R^{(a)}$
<i>Espalhamento simples Co-Co na 1ª esfera de coordenação do Co⁰-hcp</i>					
Co ⁰ -hcp	12	2,4925 ± 0,0003	6,2 ± 0,1	7,5 ± 0,1	0,000045
Co ₆ /AM	8,4 ± 0,1	2,490 ± 0,001	7,6 ± 0,1	7,5 (fixo)	0,000154
Co ₁₂ /AM	9,4 ± 0,1	2,492 ± 0,001	7,0 ± 0,1	7,5 (fixo)	0,000114
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	11,1 ± 0,1	2,4932 ± 0,0008	7,0 ± 0,1	7,5 (fixo)	0,000052
Co ₁₂ /CeAM	10,8 ± 0,1	2,4921 ± 0,0009	6,7 ± 0,1	7,5 (fixo)	0,000067
<i>Espalhamento simples Co-O na 1ª esfera de coordenação do CoO-fcc</i>					
CoO-fcc	6	2,112 ± 0,002	13,5 ± 0,9	11,5 ± 0,2	0,000759
Co ₆ /AM	1,2 ± 0,1	2,01 ± 0,01	7,6 ± 0,1	11,5 (fixo)	0,000154
Co ₁₂ /AM	0,7 ± 0,1	2,02 ± 0,02	7,0 ± 0,1	11,5 (fixo)	0,000114
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	0,3 ± 0,1	1,97 ± 0,04	7,0 ± 0,1	11,5 (fixo)	0,000052
Co ₁₂ /CeAM	0,3 ± 0,1	1,99 ± 0,05	6,7 ± 0,1	11,5 (fixo)	0,000067
<i>Espalhamento simples Co-Co na 1ª esfera de coordenação do CoO-fcc</i>					
CoO-fcc	12	3,0216 ± 0,0007	9,1 ± 0,2	11,5 ± 0,2	0,000759
Co ₆ /AM	0,8 ± 0,2	3,09 ± 0,02	7,6 ± 0,1	11,5 (fixo)	0,000154
Co ₁₂ /AM	0,6 ± 0,2	3,11 ± 0,03	7,0 ± 0,1	11,5 (fixo)	0,000114
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	0,3 ± 0,2	3,10 ± 0,06	7,0 ± 0,1	11,5 (fixo)	0,000052
Co ₁₂ /CeAM	0,2 ± 0,3	3,11 ± 0,08	6,7 ± 0,1	11,5 (fixo)	0,000067

^(a) Resultante dos ajustes envolvendo o conjunto de variáveis do espalhamento simples Co-Co no Co⁰-hcp e dos espalhamentos simples Co-O e Co-Co no CoO-fcc.

Tabela 5.6 Resultados dos ajustes dos dados de EXAFS na borda K do Co obtidos a 823 K durante RVE das amostras Co₆/AM, Co₁₂/AM, Co₁₂Cu₃/AM e Co₁₂/CeAM após redução a 1023 K. Foi considerado um espalhamento simples no Co⁰-hcp e dois espalhamentos simples no CoO-fcc.

Amostra	n	r (Å)	σ_S^2 ($\times 10^{-3}$ Å ²)	σ_T^2 ($\times 10^{-3}$ Å ²)	ΔE_0 (eV)	Fator $R^{(a)}$
<i>Espalhamento simples Co-Co na 1ª esfera de coordenação do Co⁰-hcp</i>						
Co ⁰ -hcp	12	2,4925 ± 0,0003	6,2 ± 0,1	-	7,5 ± 0,1	0,000045
Co ₆ /AM	9,3 ± 0,3	2,477 ± 0,002	7,6 (fixo)	10,1 ± 0,4	5,1 ± 0,7	0,003791
Co ₁₂ /AM	10,1 ± 0,2	2,479 ± 0,002	7,0 (fixo)	10,0 ± 0,3	5,1 ± 0,4	0,001502
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	10,5 ± 0,5	2,475 ± 0,004	7,0 (fixo)	10,5 ± 0,6	4,9 ± 0,5	0,005778
Co ₁₂ /CeAM	10,9 ± 0,2	2,478 ± 0,002	6,7 (fixo)	10,0 ± 0,2	4,8 ± 0,2	0,000884
<i>Espalhamento simples Co-O na 1ª esfera de coordenação do CoO-fcc</i>						
CoO-fcc	6	2,112 ± 0,002	13,5 ± 0,9	10,1 ± 0,4	11,5 ± 0,2	0,000045
Co ₆ /AM	2,2 ± 0,3	2,07 ± 0,02	7,6 (fixo)	23,6 ^(b)	11,5 (fixo)	0,003791
Co ₁₂ /AM	1,3 ± 0,3	2,09 ± 0,03	7,0 (fixo)	23,5 ^(b)	11,5 (fixo)	0,001502
Co ₁₂ Cu ₃ /AM	0,9 ± 0,6	2,12 ± 0,08	7,0 (fixo)	24,7 ^(b)	11,5 (fixo)	0,005778
Co ₁₂ /CeAM	0,5 ± 0,3	2,21 ± 0,07	6,7 (fixo)	23,3 ^(b)	11,5 (fixo)	0,000884
<i>Espalhamento simples Co-Co na 1ª esfera de coordenação do CoO-fcc</i>						
CoO-fcc	12	3,0216 ± 0,0007	9,1 ± 0,2	10,1 ± 0,4	11,5 ± 0,2	0,000045
Co ₆ /AM	0,3 ± 0,6	3,1 ± 0,2	7,6 (fixo)	10,1 ± 0,4	11,5 (fixo)	0,003791
Co ₁₂ /AM	0,1 ± 0,5	3,1 ± 0,5	7,0 (fixo)	10,1 ± 0,4	11,5 (fixo)	0,001502

^(a) Resultante dos ajustes envolvendo o conjunto de variáveis do espalhamento simples Co-Co no Co⁰-hcp e dos espalhamentos simples Co-O e Co-Co no CoO-fcc.

^(b) O fator de Debye-Waller térmico para a ligação Co-O é igual a 2,34 vezes o valor do fator de Debye-Waller térmico para a ligação Co-Co, tanto no óxido quanto no metal.

Os ajustes obtidos para o fator Debye-Waller estrutural (σ_s^2) geraram valores entre $6,7 \times 10^{-3}$ e $7,6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, o que está dentro da faixa publicada na literatura para misturas Co/Cu em temperatura ambiente [159, 190, 191]. As amostras estão quase que completamente reduzidas após redução a 1023 K. A amostra Co₆/AM possui 74% de Co⁰, seguido de 85%, 94% e 94% para as amostras Co₁₂/AM, Co₁₂Cu₃/AM e Co₁₂/CeAM, respectivamente. Após as linhas de absorção das amostras Co₁₂Cu₃/AM e Co₁₂/CeAM, pode-se observar dois picos característicos da estrutura fcc (indicadas por setas na amostra Co₁₂/CeAM), enquanto que no espectro da referência Co⁰-hcp existe apenas uma oscilação larga na mesma região. Assim, os espectros de EXAFS corroboram com os resultados de DRX *in situ* (Figura 5.4), comprovando que o cobalto possui estrutura fcc após a redução. O número de primeiros vizinhos relativo ao espalhamento Co-Co no Co⁰-hcp da amostra Co₆/AM aumentou de 4,6 (redução a 823 K, Tabela 5.3) para 8,4 (redução a 1023 K, Tabela 5.5). A Figura 5.13-C ilustra bem este comportamento. O aumento do teor de cobalto para 12% (amostra Co₁₂/AM) leva ao aumento do número de primeiros vizinhos, como esperado. No entanto, o aumento do número de primeiros vizinhos não é proporcional ao aumento do teor de cobalto, ou seja, apesar de o aumento do teor de cobalto ter dobrado seu valor, o número de coordenação aumentou de 8,4 (na amostra Co₆/AM) para 9,4 (na amostra Co₁₂/AM), o que representa um acréscimo de apenas 12%. Isto quer dizer que, ao contrário do esperado, o diâmetro médio de partículas não dobrou de tamanho, mas aumentou em 12%. Seguindo este mesmo raciocínio, o diâmetro médio de partículas aumentou 18% com a adição de 3% de cobre (comparando-se as amostras Co₁₂/AM e Co₁₂Cu₃/AM). Um fato interessante ocorre quando as amostras são submetidas a atmosfera de RVE: os valores dos números de primeiros vizinhos relativos ao espalhamento Co-Co no Co⁰-hcp se aproximam, de modo que a diferença entre o número de primeiros vizinhos para a amostra Co₁₂Cu₃/AM ($n = 10,5$) e da amostra Co₆/AM ($n = 9,3$) é de apenas 13%.

5.6. Caracterizações por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As amostras Co₁₂/AM e Co₁₂Cu₃/AM calcinadas e após redução a 1023 K durante 2 h foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Os espectros de XPS das amostras calcinadas e reduzidas da linha Co 2p são mostrados na Figura 5.14. Os espectros das linhas Cu 2p e Cu LMM são mostrados na Figura 5.15-A e B, respectivamente. Os resultados dos ajustes são mostrados na Tabela 5.7.

Figura 5.14 Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das linhas Co 2p para as amostras Co_{12}AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ calcinadas (calc.) e reduzidas (red.) a 1023 K durante 2 h.

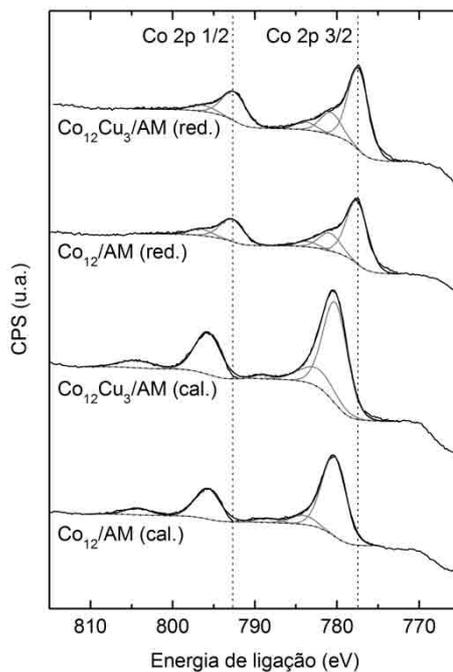
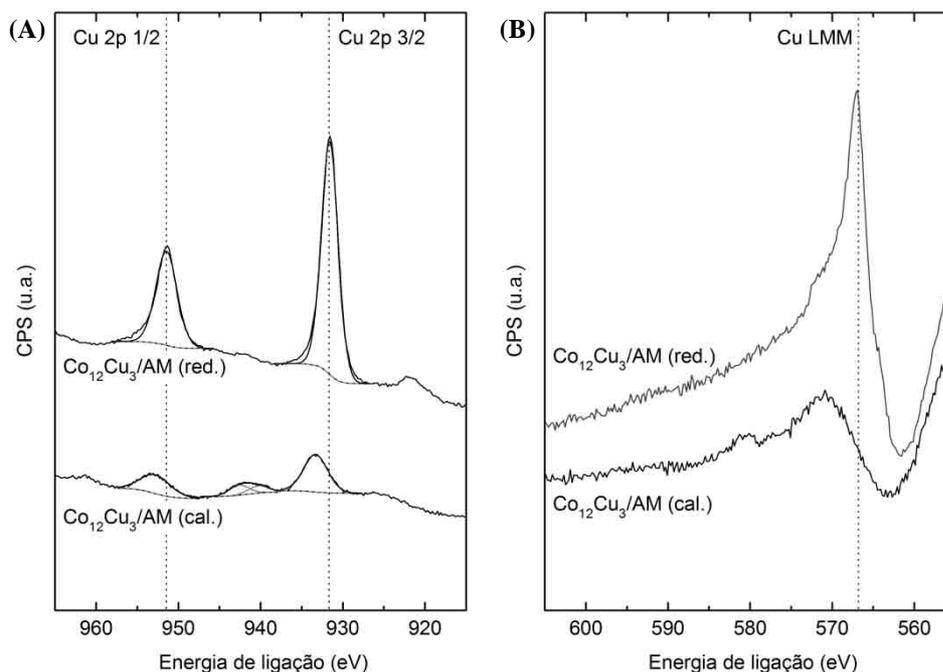


Figura 5.15 Espectros de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das linhas (A) Cu 2p e (B) Cu LMM para a amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ calcinada (calc.) e reduzida (red.) a 1023 K durante 2 h.



Os ajustes da linha Co 2p 3/2 indicaram que existe predominantemente cobalto na forma de Co_3O_4 na superfície dos catalisadores calcinados. Esta estrutura é, em geral,

identificada pela energia de ligação em 780 eV e ausência de satélites intensos [39]. Estes resultados estão de acordo com Papaefthimiou *et al.* [138], que reportaram a presença de um pico intenso em 779,6 eV e um satélite em 788,5 eV, característico do espinélio Co_3O_4 para catalisadores obtidos de preparações similares aos deste trabalho. Após redução a 1023 K observa-se uma diminuição da energia de ligação da linha Co 2p 3/2 para aproximadamente 777,5 eV, energia característica do cobalto metálico [39]. O estado de oxidação final do cobalto não foi influenciado pela presença de cobre.

Tabela 5.7 Energias de ligação das linhas Co 2p, Cu 2p e O 1s, frações e razões molares atômicas para as amostras Co_{12}AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ calcinadas (calc.) e reduzidas (red.) a 1023 K durante 2 h.

Amostra		Energia de ligação (eV)			Concentração (%)					Razão molar		
		Co 2p 3/2	Cu 2p 3/2	O 1s	Co	O	Al	Mg	Cu	Co/(Mg+Al)	Cu/(Mg+Al)	Cu/Co
Co_{12}/AM	cal.	780,4	-	531,1	3,8	59,0	23,9	13,3	-	0,102	-	-
	red.	777,5	-	530,8	2,0	52,2	28,0	17,7	-	0,044	-	-
$\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$	cal.	780,2	933,4	531,1	4,5	60,8	21,7	12,0	1,0	0,133	0,030	0,222
	red.	777,4	931,6	530,7	2,6	48,8	29,1	15,8	3,7	0,058	0,082	1,243

O ajuste do espectro da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ calcinada na linha Cu 2p permitiu a identificação de espécies de Cu^{2+} , justificadas pela localização da componente Cu 2p 3/2 em 934 eV e pela presença de um satélite entre as componentes Cu 2p 1/2 e Cu 2p 3/2. Tais dados concordam com os resultados observados por Wang *et al.* [39]. Após a redução observa-se o desaparecimento do satélite, caracterizando a possível presença de espécies Cu^{1+} ou Cu^0 . No entanto, a presença do espectro Auger em 567,1 eV da linha Cu LMM confirma a presença de espécies Cu^0 na superfície da amostra.

Os resultados de concentrações das espécies nas superfícies das amostras indicam que o cobalto pode ter aglomerado ou ter sido parcialmente recoberto pelo suporte, uma vez que sua concentração superficial e a razão $\text{Co}/(\text{Mg}+\text{Al})$ diminuem após a redução. Efeito similar ocorre com o cobalto na amostra que contém cobre. Ao contrário, a concentração superficial de cobre aumenta após a redução, o que pode estar associado ao aumento de sua dispersão. A relação Cu/Co aumenta com a redução. Todavia, como as amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ apresentam razões $\text{Co}/(\text{Mg}+\text{Al})$ semelhantes após a redução, não é possível afirmar que o cobre esteja recobrindo o cobalto. É mais razoável supor que ambos os metais estejam

dispersos na superfície do suporte, sendo que o cobre apresenta maior concentração em relação ao cobalto. Como não houve deslocamento da componente $\text{Co } 2p \ 3/2$ nas duas amostras, não foi possível verificar a formação de liga entre cobalto e cobre após a redução.

5.7. Discussão

Assim como os catalisadores suportados em alumina, os catalisadores suportados em aluminato de magnésio se reduzem em duas etapas: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$. Depois de reduzidos, os catalisadores apresentam cobalto metálico com estrutura cúbica de face centrada (fcc), conforme demonstrado pelas análises de DRX *in situ* (Figura 5.4) e EXAFS (Figura 5.13-A). Estes resultados corroboram com a literatura [31], na qual foi reportado que a fase hexagonal compacta (hcp) do cobalto é estável em temperaturas menores que aproximadamente 693 K. A partir desta temperatura, a fase fcc passa a ser mais estável, ocorrendo desta forma uma transformação $\text{Co}^0\text{-hcp} \rightarrow \text{Co}^0\text{-fcc}$.

O aumento do teor de cobalto de 6% para 12% diminui as temperaturas de redução. A coimpregnação dos catalisadores de cobalto com pequenas quantidades de cobre também promove as duas etapas de redução do cobalto significativamente. É possível ver nos dados de XANES *in situ* obtidos na borda K do cobalto durante redução das amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (Figura 5.5-B e E, respectivamente) que o início da etapa de redução das espécies Co_3O_4 a CoO diminui de 580 K na amostra Co_{12}/AM para 510 K na amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$. O cobre está presente no estado de oxidação Cu^{2+} nos catalisadores calcinados, mas a redução a $\text{Cu}^0\text{-fcc}$ acontece em temperaturas baixas. Na amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$, a redução das espécies Cu^{2+} a Cu^0 começa a ocorrer em aproximadamente 490 K, de forma que a 510 K tem-se 28% de espécies Cu^0 e a 673 K o cobre já se encontra completamente reduzido (Figura 5.6). A literatura [186-188] indica que o hidrogênio molecular se adsorve dissociativamente em sítios de cobre metálicos com barreiras de ativação muito baixas [189]. Desta forma, é possível que o hidrogênio atômico resultante desta adsorção seja transferido pelo mecanismo *spillover* para os sítios de cobalto, facilitando sua redução. De fato, a presença de 28% de Cu^0 na amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em 510 K explica a diminuição da temperatura de redução de espécies Co_3O_4 a CoO quando comparada à amostra Co_{12}/AM .

Os resultados catalíticos (Figura 5.10) juntamente das análises de XANES *in situ* em condições de RVE e RVO (Figura 5.11 e Figura 5.12) explicam o efeito do cobre e da quantidade de água na alimentação do reator na distribuição de produtos. O aumento da razão

água/etanol de três (condições estequiométrica) para doze (condição com água em excesso) promove a desidrogenação do etanol, desloca o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água (Equação 2) em direção à produção de dióxido de carbono e hidrogênio e inibe a formação de etileno. Isto porque o equilíbrio da reação de desidratação do etanol, que tem o etileno como produto principal, é deslocado no sentido de formação dos reagentes. Do ponto de vista estrutural, a água em excesso oxida o catalisador em baixas temperaturas. Amostras mais oxidadas produzem mais acetaldeído em temperaturas mais baixas. Estudos de superfície mostram que o oxigênio coadsorvido em metais de transição age como base de *Brønsted*, facilitando a quebra da ligação O-H [194]. Posteriormente, a quebra da ligação C-H leva ao aldeído ou cetona correspondentes [166]. Guan e Hensen [166] supõem que esta última etapa pode ser catalisada por oxigênio. Conseqüentemente, a atividade intrínseca da reação de desidrogenação de etanol é consideravelmente maior na presença de água.

Os ajustes dos espectros de EXAFS indicam que o número de primeiros vizinhos do cobalto relativo ao espalhamento Co-Co no Co^0 -hcp é diretamente proporcional aos teores de cobre e de cobalto (Tabela 5.3). O aumento do número de primeiros vizinhos devido ao aumento do teor de cobalto pode ser creditado ao aumento do diâmetro médio das partículas. Por outro lado, o aumento do número de primeiros vizinhos devido ao aumento do teor de cobre pode ser devido ao aumento do grau de redução das partículas de cobalto. Com estes dados pode-se supor que as amostras com cobre estão mais reduzidas.

Se as taxas de acúmulo de carbono (r_{carbono}) obtidas em RVE com alta razão água/etanol forem correlacionadas aos números de primeiros vizinhos relativos ao espalhamento Co-Co no Co^0 -hcp, é possível ver que existe uma dependência linear direta entre as duas variáveis (Figura 5.9). Esta boa correlação indica que o grau de redução do cobalto é uma variável importante para o controle da taxa de acúmulo de carbono e que catalisadores resistentes ao acúmulo de carbono (na condição de alta razão molar água/etanol e com os tempos de residência utilizados neste trabalho) podem ser encontrados se o número de vizinhos for menor que oito. A diminuição da razão água/etanol irá provavelmente aumentar a taxa de acúmulo e, conseqüentemente, números de coordenação menores serão necessários. A adição de oxigênio na alimentação agirá no sentido contrário, pois catalisadores mais oxidados e com maior resistência ao acúmulo de carbono serão obtidos. Este fato foi demonstrado na primeira parte deste trabalho.

A distância média entre os primeiros vizinhos do cobalto também gerou resultados de grande importância para o entendimento de catalisadores coimpregnados com cobre. Nas

amostras reduzidas, o cobre está suficientemente próximo ao cobalto, de forma que os ajustes dos espectros EXAFS conseguem detectar uma diminuição da distância normalmente encontrada em uma ligação Cu-Cu ($r = 2,543 \text{ \AA}$) para valores próximos aos da ligação Co-Co ($r = 2,4925 \text{ \AA}$). Este fato implica que átomos de cobalto e cobre estão suficientemente próximos um do outro, podendo estar formando uma liga metálica Co-Cu. A interação Co-Cu foi relatada por Cezar [151]. De acordo com o autor, pequenas quantidades de cobre em uma matriz de cobalto levam à diminuição da ligação Cu-Cu para valores próximos aos da ligação Co-Co. O contrário também foi relatado.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

“Você ganha força, coragem e confiança através de cada experiência em que você realmente para e encara o medo de frente. Você deve fazer exatamente aquilo que acha que não consegue fazer.”

(Eleanor Roosevelt)

“Porque um homem que foge do seu medo pode descobrir que, afinal, apenas enveredou por um atalho para ir ao seu encontro”

(Sir John Ronald Reuel Tolkien)

6.1. Conclusões

Testes de estabilidade conduzidos em atmosfera de reforma a vapor do etanol (RVE) na presença de catalisadores de cobalto suportados em alumina e aluminato de magnésio demonstraram que a desativação dos catalisadores ocorre por acúmulo de carbono ou por oxidação dos sítios metálicos. A taxa de acúmulo de carbono está associada à densidade de sítios de cobalto metálico, determinada a partir de quimissorção de hidrogênio e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). O tipo de suporte influencia o estado de oxidação do cobalto, mas não produz efeito direto na taxa de acúmulo de carbono.

Pode-se diminuir a taxa de acúmulo de carbono com a coalimentação de oxigênio ao reator, processo denominado reforma a vapor com coalimentação de oxigênio (RVO). Nestas condições não existem mudanças estruturais rápidas dos catalisadores, sendo que a ignição da reação ocorre basicamente em uma microrregião na entrada do leito catalítico onde o etanol é completamente oxidado a água e dióxido de carbono, liberando uma grande quantidade de energia e aumentando a temperatura local. Nesta microrregião existe um equilíbrio entre

espécies reduzidas (Co^0) e oxidadas (Co^{2+}), de forma que as espécies oxidadas ocorrem em maior quantidade. O aumento da temperatura local associado à presença de espécies oxidadas na entrada do leito catalítico produz as condições adequadas para que ocorra uma difusão de íons Co^{2+} na estrutura espinela defeituosa da γ -alumina, levando a perdas de sítios de cobalto potencialmente ativos para a RVE. Este fenômeno se deflagra como uma onda de desativação que se propaga da entrada do leito em direção às regiões à jusante onde existem espécies de cobalto oxidadas. Por outro lado, pode-se evitar a difusão de espécies Co^{2+} na estrutura da γ -alumina com a impregnação do cobalto sobre aluminatos. Estes materiais possuem estruturas muito estáveis, de forma que as partículas metálicas são estabilizadas e perdem a mobilidade no suporte. Nestes catalisadores a seletividade a hidrogênio se mantém estável durante 30 h de reação e não existem indícios de aumento de produtos de oxidação, como o acetaldeído.

A natureza dos suportes e a presença de promotores tais como a platina e o cobre determinam o estado de oxidação do cobalto em condições de reforma. No entanto, a razão $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ é também fortemente sensível à temperatura na qual os catalisadores são reduzidos e às condições de reação, tais como a composição e quantidade de reagentes oxidantes, como a água e o oxigênio, e a temperatura de reação. Os resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) demonstraram que os catalisadores sobre os quais ocorre o maior acúmulo de carbono são aqueles que possuem a menor concentração de oxigênio superficial. Em uma dada condição de reação, esta concentração se correlaciona diretamente com a curvatura das partículas de cobalto. Assim, a taxa de acúmulo de carbono pode ser controlada com a manipulação do tamanho das partículas de cobalto associada à composição correta de reagentes na alimentação do reator. A manipulação do tamanho das partículas pode ser feita através da manipulação das características do suporte, pela alteração da carga de cobalto impregnada e adicionando-se promotores tais como o cobre ou a platina.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

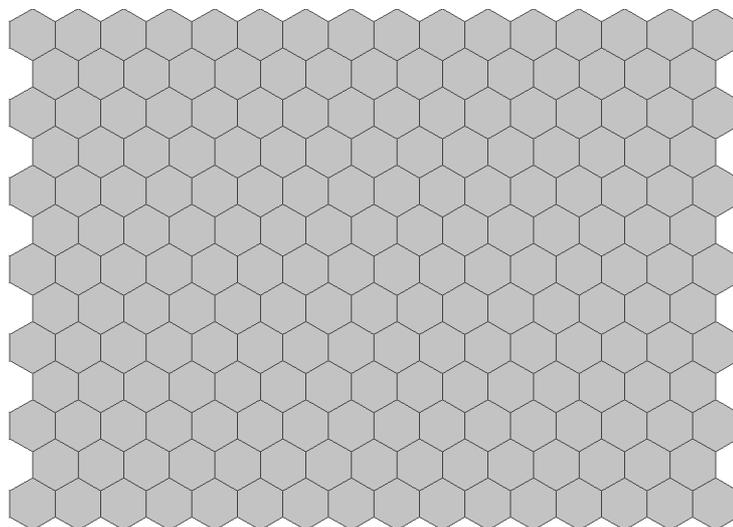
Na segunda parte deste trabalho foram realizados testes de estabilidade em RVE a 823 K com alta razão água/etanol (água/etanol = 12) após redução das amostras a 823 K com posterior análise por TGA. As taxas de acúmulo de carbono (r_{carbono}) foram correlacionadas aos números de coordenação do espalhamento Co-Co no Co^0 -hcp ($n_{\text{Co}}^{\text{Co-Co}}$) determinados por EXAFS após redução das amostras a 823 K. Seria interessante fazer:

- i. a correlação de r_{carbono} com $n_{\text{Co}}^{\text{Co-Co}}$ determinado *in situ* em RVE a 823 K após redução das amostras a 823 K. Com isto, poder-se-ia obter informações do estado de oxidação das superfícies das partículas durante a reação.
- ii. a correlação da taxa de acúmulo de carbono com o número de coordenação determinado *in situ* em RVE a 823 K após redução das amostras a 1023 K. Neste caso, como a temperatura de redução é muito alta, as amostras estariam praticamente reduzidas, com apenas uma fina camada superficial oxidada. Desta forma, poder-se-ia obter informações do tamanho das partículas a partir da análise dos números de coordenação do espalhamento Co-Co no Co^0 -hcp.

Seria interessante correlacionar r_{carbono} a $n_{\text{Co}}^{\text{Co-Co}}$ após testes de estabilidade realizados com baixa razão água/etanol (água/etanol = 3). Para isto, seria preciso obter espectros de EXAFS *in situ* em RVE (água/etanol = 3) a 823 K após redução a 823 K. Estes experimentos possibilitariam a obtenção de uma relação linear como aquela da Figura 5.9, na qual a nova reta ajustada estaria deslocada.

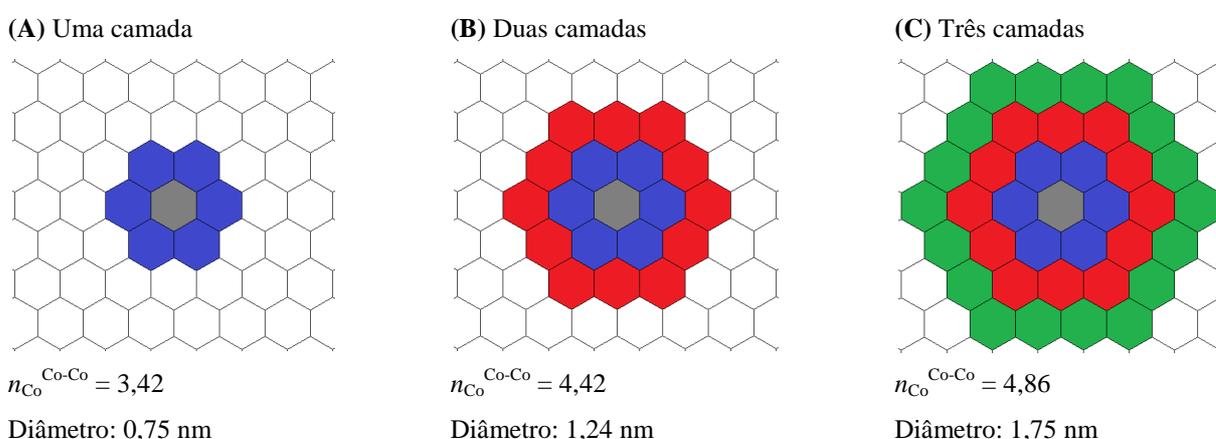
De posse dos dados acima, seria interessante utilizar os valores de $n_{\text{Co}}^{\text{Co-Co}}$ e $n_{\text{CoO}}^{\text{Co-O}}$ para determinar diâmetros das partículas de cobalto a partir de modelos matemáticos. Supondo um modelo bidimensional de átomos dispostos em um *grid* hexagonal (Figura 6.1), os números de coordenação dos átomos no interior, nas quatro bordas e nos quatro cantos do *grid* valem seis, três e dois, respectivamente. Como existem mais átomos no interior do *grid* do que nos cantos e nas bordas, o número de coordenação médio do *grid* tenderá a seis. Este seria o modelo bidimensional de uma folha metálica com estrutura hexagonal.

Figura 6.1 Modelo bidimensional de uma folha metálica com estrutura hexagonal.



Se ao contrário do modelo bidimensional mostrado na figura anterior, existisse apenas um átomo central envolto por seis átomos superficiais (Figura 6.2-A), o número de coordenação do átomo central valeria seis e o número de coordenação de cada um dos seis átomos superficiais valeria três. Desta forma, o número de coordenação médio desta partícula bidimensional seria igual a $((1 \times 6) + (6 \times 3)) / 7$, ou seja, 3,42. Se, por exemplo, o modelo fosse constituído apenas por átomos de cobalto ($r = 2,4965 \text{ \AA}$, Tabela 3.6), a partícula possuiria $3 \times 2,4965 \text{ \AA} = 7,4895 \text{ \AA}$ ou 0,75 nm de diâmetro.

Figura 6.2 Modelos bidimensionais de partículas de cobalto com diferentes diâmetros.



Inserindo uma terceira camada de átomos no *grid* hexagonal (Figura 6.2-B), obter-se-ia um átomo central hexacoordenado (em cinza), seis átomos secundários hexacoordenados (em azul) e doze átomos terciários tricoordenados (em vermelho), totalizando dezenove átomos. O número de coordenação médio desta partícula bidimensional é igual a $((1 \times 6) + (6 \times 6) + (6 \times 3) + (6 \times 4)) / 19$, ou seja, 4,42. O diâmetro é igual a $5 \times 2,4965 \text{ \AA} = 12,4825 \text{ \AA}$ ou 1,24 nm. Para partículas com uma quarta camada (Figura 6.2-C), o número de coordenação e o diâmetro de partícula seriam iguais a 4,86 e 1,75 nm, respectivamente.

Inserindo sucessivas camadas atômicas no *grid* bidimensional, é possível obter um modelo bidimensional que relaciona o número de coordenação médio das partículas com o diâmetro médio das mesmas. Para uma análise real dos dados de EXAFS, seria necessário considerar um modelo com átomos dispostos em um *grid* tridimensional. No caso das amostras deste trabalho, seria necessário trabalhar com um *grid* tridimensional cúbico, considerando que os átomos de cobalto metálico possuem estrutura cúbica de face centrada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COULIER, L.; DE BEER, V.H.J.; VAN VEEN, J.A.R. et al. *On the formation of cobalt–molybdenum sulfides in silica-supported hydrotreating model catalysts*. **Topics in Catalysis**, v. 13, n. 1, p. 99-108, 2000.
- [2] DINGERDISSEN, U.; MARTIN, A.; HEREIN, D. et al. *The Development of Industrial Heterogeneous Catalysis*. Em: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 37-56.
- [3] DAVID COOPER, C.; ALLEY, F.C. *Air pollution control: a design approach*. Long Grove, Illinois, Estados Unidos: Waveland Press, Inc, 2002.
- [4] FRANCIS, J.; GUILLON, E.; BATS, N. et al. *Design of improved hydrocracking catalysts by increasing the proximity between acid and metallic sites*. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, n. 0, p. 140-147, 2011.
- [5] ANCHEYTA, J.; SÁNCHEZ, S.; RODRÍGUEZ, M.A. *Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review*. **Catalysis Today**, v. 109, n. 1–4, p. 76-92, 2005.
- [6] JIN, H.; YI, X.; SUN, S. et al. *Hydrocracking of n-decane over non-sulfided Ni-C_sH_{3-x}PW₁₂O₄₀/Al₂O₃ catalysts*. **Fuel Processing Technology**, v. 97, n. 0, p. 52-59, 2012.
- [7] HAGENMULLER, P. *Hydrogen as an Energy Carrier*. Em: **Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage**. American Chemical Society, 1977. 1-14.
- [8] KAUFFMAN, G.B. *Introduction to Hydrogen Technology (Roman J. Press, K. S. V. Santhanam, Massoud J. Miri, Alla V. Bailey, and Gerald A. Takacs)*. **Journal of Chemical Education**, v. 86, n. 5, p. 569, 2009.
- [9] BARBIR, F. *Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier*. **Energy**, v. 34, n. 3, p. 308-312, 2009.
- [10] NEWSON, E.; TRUONG, T.B. *Low-temperature catalytic partial oxidation of hydrocarbons (C₁–C₁₀) for hydrogen production*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 12, p. 1379-1386, 2003.
- [11] URASAKI, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S. et al. *Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane*. **Applied Catalysis A: General**, v. 286, n. 1, p. 23-29, 2005.
- [12] ÁVILA-NETO, C.N.; DANTAS, S.C.; SILVA, F.A. et al. *Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design*. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 1, n. 6, p. 205-215, 2009.
- [13] DE ÁVILA, C.N.; HORI, C.E.; DE ASSIS, A.J. *Thermodynamic assessment of hydrogen production and cobalt oxidation susceptibility under ethanol reforming conditions*. **Energy**, v. 36, n. 7, p. 4385-4395, 2011.
- [14] ALCALÁ, R.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J.A. *DFT studies for cleavage of C-C and C-O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111)*. **Journal of Catalysis**, v. 218, n. 1, p. 178-190, 2003.
- [15] FERRIN, P.; SIMONETTI, D.; KANDOI, S. et al. *Modeling Ethanol Decomposition on Transition Metals: A Combined Application of Scaling and Brønsted–Evans–Polanyi Relations*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 16, p. 5809-5815, 2009.
- [16] LIBERATORI, J.W.C.; RIBEIRO, R.U.; ZANCHET, D. et al. *Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, n. 2, p. 197-204, 2007.
- [17] RIBEIRO, R.U.; LIBERATORI, J.W.C.; WINNISHOFER, H. et al. *Colloidal Co nanoparticles supported on SiO₂: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 3-4, p. 670-678, 2009.
- [18] JONES, G.; JAKOBSEN, J.G.; SHIM, S.S. et al. *First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 1, p. 147-160, 2008.
- [19] SONG, H.; OZKAN, U.S. *Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility*. **Journal of Catalysis**, v. 261, n. 1, p. 66-74, 2009.
- [20] BIROT, A.; EPRON, F.; DESCORME, C. et al. *Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Impact of the CO-CO₂-CH₄ interconversion reactions on the H₂ production*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 1, p. 17-25, 2008.
- [21] DA SILVA, A.M.; DE SOUZA, K.R.; JACOBS, G. et al. *Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 1-2, p. 94-109, 2011.
- [22] MACHOCKI, A.; DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W. et al. *Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol*. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5551-5558, 2010.

- [23] FATSIKOSTAS, A.N.; VERYKIOS, X.E. *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 439-452, 2004.
- [24] HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H. et al. *Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol*. **Catalysis Letters**, v. 48, n. 3, p. 223-227, 1997.
- [25] LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J. et al. *Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming*. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 306-317, 2002.
- [26] SONG, H.; ZHANG, L.; OZKAN, U.S. *Effect of synthesis parameters on the catalytic activity of Co-ZrO₂ for bio-ethanol steam reforming*. **Green Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 686-694, 2007.
- [27] SAHOO, D.R.; VAJPAI, S.; PATEL, S. et al. *Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst*. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, n. 3, p. 139-147, 2007.
- [28] BATISTA, M.S.; SANTOS, R.K.S.; ASSAF, E.M. et al. *High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts*. **Journal of Power Sources**, v. 134, n. 1, p. 27-32, 2004.
- [29] ANDERSON, J.A.; FERNÁNDEZ GARCÍA, M. *Supported Metals in Catalysis*. **Catalytic Science Series**, v. n. p. 380, 2005.
- [30] LIN, S.; KIM, D.; HA, S. *Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming Over Supported Cobalt Catalysts*. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 3, p. 295-301, 2008.
- [31] LIN, S.S.Y.; KIM, D.H.; HA, S.Y. *Metallic phases of cobalt-based catalysts in ethanol steam reforming: The effect of cerium oxide*. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1-2, p. 69-77, 2009.
- [32] DE LIMA, S.M.; DA SILVA, A.M.; DA COSTA, L.O.O. et al. *Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst*. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 268-281, 2009.
- [33] LIN, S.S.Y.; KIM, D.H.; ENGELHARD, M.H. et al. *Water-induced formation of cobalt oxides over supported cobalt/ceria-zirconia catalysts under ethanol-steam conditions*. **Journal of Catalysis**, v. 273, n. 2, p. 229-235, 2010.
- [34] PROFETI, L.P.R.; TICIANELLI, E.A.; ASSAF, E.M. *Ethanol steam reforming for production of hydrogen on magnesium aluminate-supported cobalt catalysts promoted by noble metals*. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 1, p. 17-25, 2009.
- [35] FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V. et al. *Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and Ni supported catalysts*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 15, p. 2193-2199, 2006.
- [36] KUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C. et al. *Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol*. **Journal of Catalysis**, v. 238, n. 2, p. 430-440, 2006.
- [37] LAOSIROPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S.; CHAROJROCHKUL, S. *Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support*. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, n. 2, p. 180-188, 2007.
- [38] DA SILVA, A.L.M.; MATTOS, L.V.; DEN BREEJEN, J.P. et al. *Oxidative steam reforming of ethanol over carbon nanofiber supported Co catalysts*. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 262-267, 2011.
- [39] WANG, J.; CHERNAVSKII, P.A.; KHODAKOV, A.Y. et al. *Structure and catalytic performance of alumina-supported copper-cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation*. **Journal of Catalysis**, v. 286, n. 0, p. 51-61, 2012.
- [40] LIBERATORI, J.W.C. *Geração de H₂ a partir do etanol: Efeito da adição de terras raras (La₂O₃, CeO₂) e Pt nas propriedades catalíticas de Co/Al₂O₃ para reforma do etanol*. 2009. 179 f. Tese (Doutorado em engenharia química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [41] CHEN, Z.; GRACE, J.R.; JIM LIM, C. et al. *Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2359-2366, 2007.
- [42] HOANG, D.L.; CHAN, S.H.; DING, O.L. *Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support*. **Chemical Engineering Journal**, v. 112, n. 1-3, p. 1-11, 2005.
- [43] XU, J.; FROMENT, G.F. *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics*. **AIChE Journal**, v. 35, n. 1, p. 88-96, 1989.
- [44] CHAYAKUL, K.; SRITHANRATANA, T.; HENGRASMEE, S. *Catalytic activities of Re-Ni/CeO₂ bimetallic catalysts for water gas shift reaction*. **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, p. 420-429, 2011.
- [45] CAO, C.; WANG, Y.; ROZMIAREK, R.T. *Heterogeneous reactor model for steam reforming of methane in a microchannel reactor with microstructured catalysts*. **Catalysis Today**, v. 110, n. 1-2, p. 92-97, 2005.

- [46] ÁVILA-NETO, C.N. *Análise termodinâmica das reformas do metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e da nafta*. 2009. 150 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- [47] HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J.C. *Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 4915-4935, 2008.
- [48] UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. *Dados e Cotações - Estatísticas*. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/>>. Acesso em: 17 de maio de 2012, 21:46.
- [49] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 18 de maio de 2012, 09:08.
- [50] NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3238-3247, 2007.
- [51] CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. *Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell*. **Journal of Power Sources**, v. 102, n. 1-2, p. 198-204, 2001.
- [52] IOANNIDES, T. *Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications*. **Journal of Power Sources**, v. 92, n. 1-2, p. 17-25, 2001.
- [53] MANZOLINI, G.; TOSTI, S. *Hydrogen production from ethanol steam reforming: energy efficiency analysis of traditional and membrane processes*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 20, p. 5571-5582, 2008.
- [54] LIMA DA SILVA, A.; MALFATTI, C.D.F.; MÜLLER, I.L. *Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 10, p. 4321-4330, 2009.
- [55] FERREIRA, A.P.; ZANCHET, D.; ARAÚJO, J.C.S. et al. *The effects of CeO₂ on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by in situ temperature resolved XAFS and TEM analysis*. **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 2, p. 335-344, 2009.
- [56] FERREIRA, A.P. *Catalisadores de Pt suportados, obtidos pelo método sol-gel: efeito do cério na atividade e estabilidade nas reações de reforma do metano*. 2009. 287 f. Tese (Doutorado em engenharia química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [57] TEIXEIRA, A.C.S.C.; GIUDICI, R. *A Monte Carlo model for the sintering of Ni/Al₂O₃ catalysts*. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 3, p. 789-798, 2001.
- [58] SAULT, A.G.; TIKARE, V. *A New Monte Carlo Model for Supported-Catalyst Sintering*. **Journal of Catalysis**, v. 211, n. 1, p. 19-32, 2002.
- [59] ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y. et al. *Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts*. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 6, p. 367-372, 2006.
- [60] CAI, W.; WANG, F.; ZHAN, E. et al. *Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming*. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 96-107, 2008.
- [61] FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L. et al. *H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts*. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 10, p. 611-615, 2004.
- [62] CAI, W.; WANG, F.; VAN VEEN, A.C. et al. *Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst*. **Catalysis Today**, v. 138, n. 3-4, p. 152-156, 2008.
- [63] CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; VITA, A. et al. *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst*. **Journal of Power Sources**, v. 123, n. 1, p. 10-16, 2003.
- [64] MATTOS, L.V.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H. et al. *Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation*. **Chemical Reviews**, v. n. p. 2012.
- [65] DA COSTA, L.O.O.; DA SILVA, A.M.; NORONHA, F.B. et al. *The study of the performance of Ni supported on gadolinium doped ceria SOFC anode on the steam reforming of ethanol*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5930-5939, 2012.
- [66] 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, n. 1-4, p. 257-264, 2007.
- [67] LIU, S.; ZHANG, K.; FANG, L. et al. *Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol*. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1365-1370, 2008.
- [68] TRIMM, D.L. *Catalysts for the control of coking during steam reforming*. **Catalysis Today**, v. 49, n. 1-3, p. 3-10, 1999.
- [69] GALLUCCI, F.; TOSTI, S.; BASILE, A. *Pd-Ag tubular membrane reactors for methane dry reforming: A reactive method for CO₂ consumption and H₂ production*. **Journal of Membrane Science**, v. 317, n. 1-2, p. 96-105, 2008.

- [70] SEJIMO, W.N. *Obtenção do álcool anidro*. 2011. 45 f. Trabalho de graduação (Tecnólogo em biocombustíveis) - Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, 2011.
- [71] BRASIL. Resolução ANP N° 23, de 6 de julho de 2010. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**.
- [72] IULIANELLI, A.; BASILE, A. *An experimental study on bio-ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. Part I: Temperature and sweep-gas flow configuration effects*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 7, p. 3170-3177, 2010.
- [73] BENGAARD, H.S.; NØRSKOV, J.K.; SEHESTED, J. et al. *Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 365-384, 2002.
- [74] WANG, H.; LIU, Y.; WANG, L. et al. *Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst*. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 1, p. 25-31, 2008.
- [75] SNOECK, J.W.; FROMENT, G.F.; FOWLES, M. *Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth*. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 1, p. 240-249, 1997.
- [76] SNOECK, J.W.; FROMENT, G.F.; FOWLES, M. *Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst*. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 1, p. 250-262, 1997.
- [77] ALSTRUP, I. *A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 109, n. 2, p. 241-251, 1988.
- [78] HOLSTEIN, W.L. *The Roles of Ordinary and Soret Diffusion in the Metal-Catalyzed Formation of Filamentous Carbon*. **Journal of Catalysis**, v. 152, n. 1, p. 42-51, 1995.
- [79] CHEN, D.; LØDENG, R.; SVENDSEN, H. et al. *Hierarchical Multiscale Modeling of Methane Steam Reforming Reactions*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 5, p. 2600-2612, 2010.
- [80] LAGUÈS, M.; DOMANGE, J.L. *Surface segregation: Comparison between theory and experiment*. **Surface Science**, v. 47, n. 1, p. 77-85, 1975.
- [81] ROMERO-SARRIA, F.; VARGAS, J.C.; ROGER, A.-C. et al. *Hydrogen production by steam reforming of ethanol: Study of mixed oxide catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈: Comparison of Ni/Co and effect of Rh*. **Catalysis Today**, v. 133-135, n. 0, p. 149-153, 2008.
- [82] RODRIGUES, C.P.; DA SILVA, V.T.; SCHMAL, M. *Partial oxidation of ethanol over cobalt oxide based cordierite monolith catalyst*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 1-2, p. 1-9, 2010.
- [83] JACOBS, G.; DAVIS, B.H. *Low temperature water-gas shift: Applications of a modified SSITKA-DRIFTS method under conditions of H₂ co-feeding over metal/ceria and related oxides*. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, n. 2, p. 192-201, 2007.
- [84] SIRIJARUPHAN, A.; HORVÁTH, A.; GOODWIN, J.G. et al. *Cobalt Aluminate Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts: Effects of Cobalt Reduction State and Water Vapor*. **Catalysis Letters**, v. 91, n. 1, p. 89-94, 2003.
- [85] DE LA PEÑA O'SHEA, V.A.; HOMS, N.; PEREIRA, E.B. et al. *X-ray diffraction study of Co₃O₄ activation under ethanol steam-reforming*. **Catalysis Today**, v. 126, n. 1-2, p. 148-152, 2007.
- [86] KNOP, O.; REID, K.I.G.; SUTARNO et al. *Chalkogenides of the transition elements. VI. X-Ray, neutron, and magnetic investigation of the spinels Co₃O₄, NiCo₂O₄, Co₃S₄, and NiCo₂S₄*. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, n. 22, p. 3463-3476, 1968.
- [87] OK, H.N.; MULLEN, J.G. *Evidence of Two Forms of Cobaltous Oxide*. **Physical Review**, v. 168, n. 2, p. 550-562, 1968.
- [88] REDMAN, M.J.; STEWARD, E.G. *Cobaltous Oxide with the Zinc Blende/Wurtzite-type Crystal Structure*. **Nature**, v. 193, n. 4818, p. 867-867, 1962.
- [89] KULESKO, G.I.; SERYAGIN, A.L. *Geometrical shape of martensitic plates in cobalt*. **Fizika Metallov i Metallovedenie**, v. 26, n. p. 140-143, 1968.
- [90] KOHLHAAS, R.; DUENNER, P.; SCHMITZ-PRANGHE, N. *Ueber die Temperaturabhaengigkeit der Gitterparameter von Fe, Co, Ni im Bereich hoher Temperaturen*. **Zeitschrift fuer Angewandte Physik**, v. 23, n. p. 245-249, 1967.
- [91] FURUHASHI, H.; INAGAKI, M.; NAKA, S. *Determination of cation distribution in spinels by X-ray diffraction method*. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 35, n. 8, p. 3009-3014, 1973.
- [92] FIZ KARLSRUHE. *Inorganic Crystal Structure Database*. Disponível em: <<http://www.fiz-karlsruhe.de/>>. Acesso em: 01 de março de 2012, 18:36.
- [93] MEYER, W.; BIEDERMANN, K.; GUBO, M. et al. *Surface structure of polar Co₃O₄ (111) films grown epitaxially on Ir(100)-(1 × 1)*. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 26, p. 265011, 2008.
- [94] NAM, K.M.; SHIM, J.H.; HAN, D.-W. et al. *Syntheses and Characterization of Wurtzite CoO, Rocksalt CoO, and Spinel Co₃O₄ Nanocrystals: Their Interconversion and Tuning of Phase and Morphology*. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 15, p. 4446-4454, 2010.

- [95] HE, T.; CHEN, D.; JIAO, X. *Controlled Synthesis of Co₃O₄ Nanoparticles through Oriented Aggregation*. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 4, p. 737-743, 2004.
- [96] JANA, N.R.; CHEN, Y.; PENG, X. *Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach*. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 20, p. 3931-3935, 2004.
- [97] SHI, X.; HAN, S.; SANEDRIN, R.J. et al. *Formation of Cobalt Oxide Nanotubes: Effect of Intermolecular Hydrogen Bonding between Co(III) Complex Precursors Incorporated onto Colloidal Templates*. **Nano Letters**, v. 2, n. 4, p. 289-293, 2002.
- [98] XIE, X.; LI, Y.; LIU, Z.-Q. et al. *Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods*. **Nature**, v. 458, n. 7239, p. 746-749, 2009.
- [99] ZHAO, Z.; YUNG, M.M.; OZKAN, U.S. *Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts*. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1465-1471, 2008.
- [100] ZHU, H.; RAZZAQ, R.; JIANG, L. et al. *Low-temperature methanation of CO in coke oven gas using single nanosized Co₃O₄ catalysts*. **Catalysis Communications**, v. 23, n. 0, p. 43-47, 2012.
- [101] YIN, J.S.; WANG, Z.L. *In Situ Structural Evolution of Self-Assembled Oxide Nanocrystals*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 44, p. 8979-8983, 1997.
- [102] GHOSH, M.; SAMPATHKUMARAN, E.V.; RAO, C.N.R. *Synthesis and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles*. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 9, p. 2348-2352, 2005.
- [103] RISBUD, A.S.; SNEDEKER, L.P.; ELCOMBE, M.M. et al. *Wurtzite CoO*. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 4, p. 834-838, 2005.
- [104] ZHANG, Y.; ZHU, J.; SONG, X. et al. *Controlling the Synthesis of CoO Nanocrystals with Various Morphologies*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 14, p. 5322-5327, 2008.
- [105] SEO, W.S.; SHIM, J.H.; OH, S.J. et al. *Phase- and Size-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 17, p. 6188-6189, 2005.
- [106] SUN, S.; MURRAY, C.B. *Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited)*. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4325-4330, 1999.
- [107] RAY, A.E.; SMITH, S.R.; SCOFIELD, J.D. *Study of the phase transformation of cobalt*. **Journal of Phase Equilibria**, v. 12, n. 6, p. 644-647, 1991.
- [108] MATSUMOTO, H. *Shift of $\alpha \rightarrow \beta$ transformation temperature of cobalt with thermal cycling*. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, n. 13, p. 969-970, 1993.
- [109] VAN BERGE, P.J.; VAN DE LOOSDRECHT, J.; BARRADAS, S. et al. *Oxidation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts as a deactivation mechanism*. **Catalysis Today**, v. 58, n. 4, p. 321-334, 2000.
- [110] THORMÄHLEN, P.; FRIDELL, E.; CRUISE, N. et al. *The influence of CO₂, C₃H₆, NO, H₂, H₂O or SO₂ on the low-temperature oxidation of CO on a cobalt-aluminate spinel catalyst (Co_{1.66}Al_{1.34}O₄)*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 1, p. 1-12, 2001.
- [111] ZARKOV, V.; MEHANDJIEV, D. *Catalytic activity and sensitivity of CoAl₂O₄ towards sulphur dioxide during oxidation of carbon monoxide*. **Applied Catalysis A: General**, v. 94, n. 2, p. 161-166, 1993.
- [112] DANDAPAT, A.; DE, G. *Host-Mediated Synthesis of Cobalt Aluminate/ γ -Alumina Nanoflakes: A Dispersible Composite Pigment with High Catalytic Activities*. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 1, p. 228-234, 2011.
- [113] EL HABRA, N.; CROCIANI, L.; SADA, C. et al. *MOCVD of CoAl₂O₄ Thin Films from {Co[Al(OⁱC₃H₇)₄]₂} as Precursor*. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 14, p. 3381-3386, 2007.
- [114] ZAYAT, M.; LEVY, D. *Blue CoAl₂O₄ Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods*. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 9, p. 2763-2769, 2000.
- [115] WALSH, A.; YAN, Y.; AL-JASSIM, M.M. et al. *Electronic, Energetic, and Chemical Effects of Intrinsic Defects and Fe-Doping of CoAl₂O₄: A DFT+U Study*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 31, p. 12044-12050, 2008.
- [116] PEREIRA, E.B.; HOMS, N.; MARTÍ, S. et al. *Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes*. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 206-214, 2008.
- [117] VAN DE LOOSDRECHT, J.; BALZHINIMAEV, B.; DALMON, J.A. et al. *Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation?* **Catalysis Today**, v. 123, n. 1-4, p. 293-302, 2007.
- [118] SAIB, A.M.; BORGNA, A.; VAN DE LOOSDRECHT, J. et al. *XANES study of the susceptibility of nano-sized cobalt crystallites to oxidation during realistic Fischer-Tropsch synthesis*. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, n. 0, p. 12-19, 2006.
- [119] VAN STEEN, E.; CLAEYS, M.; DRY, M.E. et al. *Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Re-reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 8, p. 3575-3577, 2005.

- [120] LLORCA, J.; DALMON, J.-A.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P. et al. *In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol*. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, n. 2, p. 261-269, 2003.
- [121] ANDONOVA, S.; DE ÁVILA, C.N.; ARISHTIROVA, K. et al. *Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3-4, p. 346-360, 2011.
- [122] BAYRAM, B.; SOYKAL, I.I.; VON DEAK, D. et al. *Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions*. **Journal of Catalysis**, v. 284, n. 1, p. 77-89, 2011.
- [123] SONG, H.; ZHANG, L.; WATSON, R.B. et al. *Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts*. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 346-354, 2007.
- [124] MEZALIRA, D.Z.; PROBST, L.D.; PRONIER, S. et al. *Decomposition of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts to produce hydrogen and carbon nanostructured materials*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 340, n. 1-2, p. 15-23, 2011.
- [125] JIANG, K.; MUSIC, D.; SARAΚINOS, K. et al. *Ab initio study of effects of substitutional additives on the phase stability of γ -alumina*. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 50, p. 505502, 2010.
- [126] PROFETI, L.P.R.; TICIANELLI, E.A.; ASSAF, E.M. *Co/Al₂O₃ catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming*. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 2076-2081, 2008.
- [127] COLEMAN, L.J.I.; EPLING, W.; HUDGINS, R.R. et al. *Ni/Mg-Al mixed oxide catalyst for the steam reforming of ethanol*. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1-2, p. 52-63, 2009.
- [128] CHENG, C.K.; FOO, S.Y.; ADESINA, A.A. *H₂-rich synthesis gas production over Co/Al₂O₃ catalyst via glycerol steam reforming*. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 4, p. 292-298, 2010.
- [129] BUSCA, G.; COSTANTINO, U.; MONTANARI, T. et al. *Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5356-5366, 2010.
- [130] AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. et al. *Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 2, p. 464-477, 2005.
- [131] GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H. et al. *Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels*. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1-2, p. 75-82, 2004.
- [132] GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H. et al. *Improvement of stability of out-layer MgAl₂O₄ spinel for Ni/MgAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst in dry reforming of methane*. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 84, n. 1, p. 93-100, 2005.
- [133] SREEJA, V.; SMITHA, T.S.; NAND, D. et al. *Size Dependent Coordination Behavior and Cation Distribution in MgAl₂O₄ Nanoparticles from ²⁷Al Solid State NMR Studies*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 38, p. 14737-14744, 2008.
- [134] ZHOU, R.-S.; SNYDER, R.L. *Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas*. **Acta Crystallographica Section B**, v. 47, n. 5, p. 617-630, 1991.
- [135] YAMANAKA, T.; TAKEUCHI, Y. *Order-disorder transition in MgAl₂O₄ spinel at high temperatures up to 1700 °C*. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 165, n. 1-4, p. 65-78, 1983.
- [136] SCHWIEDERNOCH, R.; TISCHER, S.; CORREA, C. et al. *Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith*. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3-6, p. 633-642, 2003.
- [137] KIMMERLE, B.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. et al. *Visualizing a Catalyst at Work during the Ignition of the Catalytic Partial Oxidation of Methane*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 8, p. 3037-3040, 2009.
- [138] PAPAETHIMIOU, V.; DINTZER, T.; DUPUIS, V.R. et al. *Nontrivial Redox Behavior of Nanosized Cobalt: New Insights from Ambient Pressure X-ray Photoelectron and Absorption Spectroscopies*. **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 2182-2190, 2011.
- [139] BOYEN, H.G.; KÄSTLE, G.; ZÜRN, K. et al. *A Micellar Route to Ordered Arrays of Magnetic Nanoparticles: From Size-Selected Pure Cobalt Dots to Cobalt-Cobalt Oxide Core-Shell Systems*. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 5, p. 359-364, 2003.
- [140] GRUNWALDT, J.; BAIKER, A. *Axial variation of the oxidation state of Pt-Rh/Al₂O₃ during partial methane oxidation in a fixed-bed reactor: An in situ X-ray absorption spectroscopy study*. **Catalysis Letters**, v. 99, n. 1, p. 5-12, 2005.
- [141] GRUNWALDT, J.-D.; KIMMERLE, B.; BAIKER, A. et al. *Catalysts at work: From integral to spatially resolved X-ray absorption spectroscopy*. **Catalysis Today**, v. 145, n. 3-4, p. 267-278, 2009.
- [142] HANNEMANN, S.; GRUNWALDT, J.-D.; VAN VEGTEN, N. et al. *Distinct spatial changes of the catalyst structure inside a fixed-bed microreactor during the partial oxidation of methane over Rh/Al₂O₃*. **Catalysis Today**, v. 126, n. 1-2, p. 54-63, 2007.

- [143] BOCANEGRA, S.A.; BALLARINI, A.D.; SCENZA, O.A. et al. *The influence of the synthesis routes of $MgAl_2O_4$ on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 2-3, p. 534-541, 2008.
- [144] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- [145] BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- [146] LANGFORD, J.I.; WILSON, A.J.C. *Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size*. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978.
- [147] RODRIGUES, E.L.; BUENO, J.M.C. *Co/SiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde II: influence of the Co surface structure on selectivity*. **Applied Catalysis A: General**, v. 232, n. 1-2, p. 147-158, 2002.
- [148] SCOFIELD, J.H. *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 8, n. 2, p. 129-137, 1976.
- [149] FERREIRA, F.F.; GRANADO, E.; CARVALHO JR, W. et al. *X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba_2FeReO_6 double perovskite*. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, n. 1, p. 46-53, 2006.
- [150] TOLENTINO, H.C.N.; RAMOS, A.Y.; ALVES, M.C.M. et al. *A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS*. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, n. 3, p. 1040-1046, 2001.
- [151] CEZAR, J.C. *Estudo de propriedades estruturais e magnéticas em materiais granulares por espectroscopia de absorção de raios X*. 2003. 202 f. Tese (Doutorado em física da matéria condensada) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [152] CEZAR, J.C.; SOUZA-NETO, N.M.; PIAMONTEZE, C. et al. *Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNLS: investigation on strongly correlated metal oxides*. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 17, n. 1, p. 93-102, 2010.
- [153] TOLENTINO, H.C.N.; CEZAR, J.C.; WATANABE, N. et al. *The dispersive x-ray absorption spectroscopy beamline at LNLS*. **Physica Scripta**, v. 2005, n. T115, p. 977, 2005.
- [154] MENESES, C.T.; FLORES, W.H.; SOTERO, A.P. et al. *In situ system for X-ray absorption spectroscopy experiments to investigate nanoparticle crystallization*. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, n. 6, p. 468-470, 2006.
- [155] CARCASSI, M.N.; FINESCHI, F. *Deflagrations of H_2 -air and CH_4 -air lean mixtures in a vented multi-compartment environment*. **Energy**, v. 30, n. 8, p. 1439-1451, 2005.
- [156] KOREA UNIVERSITY. *Korea Thermophysical Properties Data Bank*. Disponível em: <<http://www.thermo.org/research/kdb/>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2012, 17:33.
- [157] MUSTRE DE LEON, J.; REHR, J.J.; ZABINSKY, S.I. et al. *Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure*. **Physical Review B**, v. 44, n. 9, p. 4146-4156, 1991.
- [158] FRENKEL, A.I.; REHR, J.J. *Thermal expansion and x-ray-absorption fine-structure cumulants*. **Physical Review B**, v. 48, n. 1, p. 585-588, 1993.
- [159] SPROUSTER, D.J.; GIULIAN, R.; ARAUJO, L.L. et al. *Ion-irradiation-induced amorphization of cobalt nanoparticles*. **Physical Review B**, v. 81, n. 15, p. 155414, 2010.
- [160] REHR, J.J.; ALBERS, R.C. *Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure*. **Physical Review B**, v. 41, n. 12, p. 8139-8149, 1990.
- [161] REHR, J.J.; MUSTRE DE LEON, J.; ZABINSKY, S.I. et al. *Theoretical x-ray absorption fine structure standards*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 14, p. 5135-5140, 1991.
- [162] JACOBS, G.; CHANEY, J.A.; PATTERSON, P.M. et al. *Fischer-Tropsch synthesis: study of the promotion of Re on the reduction property of Co/Al_2O_3 catalysts by in situ EXAFS/XANES of Co K and Re LIII edges and XPS*. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, n. 2, p. 203-212, 2004.
- [163] KWAK, C.; PARK, T.-J.; SUH, D.J. *Effects of sodium addition on the performance of $PtCo/Al_2O_3$ catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels*. **Applied Catalysis A: General**, v. 278, n. 2, p. 181-186, 2005.
- [164] BAUMGARTEN, E.; DENECKE, E. *Hydrogen spillover in the system $PtAl_2O_3$: I. Fundamental observations*. **Journal of Catalysis**, v. 95, n. 1, p. 296-299, 1985.
- [165] ROZANOV, V.V.; KRYLOV, O.V. *Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis*. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, n. 2, p. 107-119, 1997.
- [166] GUAN, Y.; HENSEN, E.J.M. *Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen*. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1-2, p. 49-56, 2009.

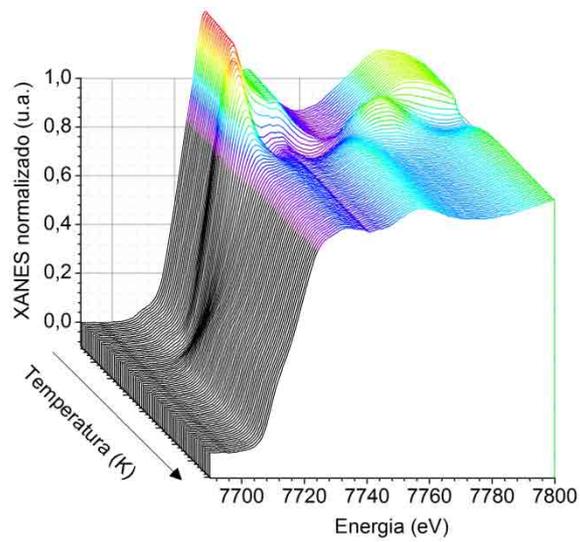
- [167] VAN DEN TILLAART, J.A.A.; KUSTER, B.F.M.; MARIN, G.B. *Oxidative dehydrogenation of aqueous ethanol on a carbon supported platinum catalyst*. **Applied Catalysis A: General**, v. 120, n. 1, p. 127-145, 1994.
- [168] SANTACESARIA, E.; SORRENTINO, A.; TESSER, R. et al. *Oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on V_2O_5/TiO_2-SiO_2 catalysts obtained by grafting vanadium and titanium alkoxides on silica*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 204-205, n. 0, p. 617-627, 2003.
- [169] MOLENBROEK, A.; HELVEG, S.; TOPSØE, H. et al. *Nano-Particles in Heterogeneous Catalysis*. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 10, p. 1303-1311, 2009.
- [170] MOEN, A.; NICHOLSON, D.G.; CLAUSEN, B.S. et al. *X-ray Absorption Spectroscopic Studies at the Cobalt K-Edge on a Reduced Al_2O_3 -Supported Rhenium-Promoted Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst*. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 5, p. 1241-1247, 1997.
- [171] GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A., *Chemistry of the Elements (2nd Edition)*. 1998, Elsevier.
- [172] MAURIZIO, C.; EL HABRA, N.; ROSSETTO, G. et al. *XAS and GIXRD Study of Co Sites in $CoAl_2O_4$ Layers Grown by MOCVD*. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 5, p. 1933-1942, 2010.
- [173] KATSAOUNIS, A.; NIKOPOULOU, Z.; VERYKIOS, X.E. et al. *Comparative isotope-aided investigation of electrochemical promotion and metal-support interactions 1. $18O_2$ TPD of electropromoted Pt films deposited on YSZ and of dispersed Pt/YSZ catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 222, n. 1, p. 192-206, 2004.
- [174] INUI, T.; ONO, Y.; TAKAGI, Y. et al. *Oxygen spillover effects induced by Rh-modification on the low-temperature oxidation of CO over Cu-incorporated zeolite A studied by the forced oscillating reaction method*. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, n. 2, p. 215-222, 2000.
- [175] CONNER, W.C.; FALCONER, J.L. *Spillover in Heterogeneous Catalysis*. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 759-788, 1995.
- [176] TUTI, S.; PEPE, F. *On the Catalytic Activity of Cobalt Oxide for the Steam Reforming of Ethanol*. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1, p. 196-203, 2008.
- [177] LAI, X.; GOODMAN, D.W. *Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, n. 1-2, p. 33-50, 2000.
- [178] SAIB, A.M.; BORGNA, A.; VAN DE LOOSDRECHT, J. et al. *Preparation and characterisation of spherical Co/SiO_2 model catalysts with well-defined nano-sized cobalt crystallites and a comparison of their stability against oxidation with water*. **Journal of Catalysis**, v. 239, n. 2, p. 326-339, 2006.
- [179] ZORINA, N.G.; KVITKA, S.S. *Refinement of the structure of the spinel Al_2MgO_4* . **Kristallografiya**, v. 13, n. p. 703-705, 1968.
- [180] COHEN, R.E.; GONG, Z. *Melting and melt structure of MgO at high pressures*. **Physical Review B**, v. 50, n. 17, p. 12301-12311, 1994.
- [181] SMRCOK, L.; LANGER, V.; KRESTAN, J. *γ -Alumina: a single-crystal X-ray diffraction study*. **Acta Crystallographica Section C**, v. 62, n. 9, p. i83-i84, 2006.
- [182] PASQUIER, J.F.; KOMARNENI, S.; ROY, R. *Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel: seeding effects on formation temperature*. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 14, p. 3797-3802, 1991.
- [183] NEIMARK, A.V.; SING, K.S.W.; THOMMES, M. *Surface Area and Porosity*. Em: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 721-738.
- [184] ZHANG, X. *Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystallite $MgAl_2O_4$ as catalyst support*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, n. 2-3, p. 415-420, 2009.
- [185] HARWOOD, M.G. *Variation in Density and Colour of Cerium Oxide*. **Nature**, v. 164, n. 4175, p. 787-787, 1949.
- [186] SALIN, A. *Theoretical study of hydrogen dissociative adsorption on the Cu(110) surface*. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 10, p. 104704, 2006.
- [187] GUVELIOGLU, G.H.; MA, P.; HE, X. et al. *Evolution of Small Copper Clusters and Dissociative Chemisorption of Hydrogen*. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 2, p. 026103, 2005.
- [188] KROES, G.-J. *Six-dimensional quantum dynamics of dissociative chemisorption of H_2 on metal surfaces*. **Progress in Surface Science**, v. 60, n. 1-4, p. 1-85, 1999.
- [189] SHAHEEN, W.M.; ALI, A.A. *Characterization of solid-solid interactions and physico-chemical properties of copper-cobalt mixed oxides and $Cu_xCo_{3-x}O_4$ spinels*. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 9, p. 1703-1716, 2001.
- [190] JACOBS, G.; RIBEIRO, M.C.; MA, W. et al. *Group 11 (Cu, Ag, Au) promotion of 15% Co/Al_2O_3 Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1-2, p. 137-151, 2009.

-
- [191] PRIETO, C.; CASTAÑER, R.; MARTÍNEZ, J.L. et al. *Structural behavior of Co/Cu multilayers studied by X-ray absorption spectroscopy*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 161, n. 0, p. 31-36, 1996.
- [192] JACOBS, G.; KEOGH, R.A.; DAVIS, B.H. *Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen*. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 326-337, 2007.
- [193] NEDYALKOVA, R.; CASANOVAS, A.; LLORCA, J. et al. *Electrophoretic deposition of Co-Me/ZnO (Me = Mn, Fe) ethanol steam reforming catalysts on stainless steel plates*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 6, p. 2591-2599, 2009.
- [194] MIN, B.K.; FRIEND, C.M. *Heterogeneous Gold-Based Catalysis for Green Chemistry: Low-Temperature CO Oxidation and Propene Oxidation*. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2709-2724, 2007.

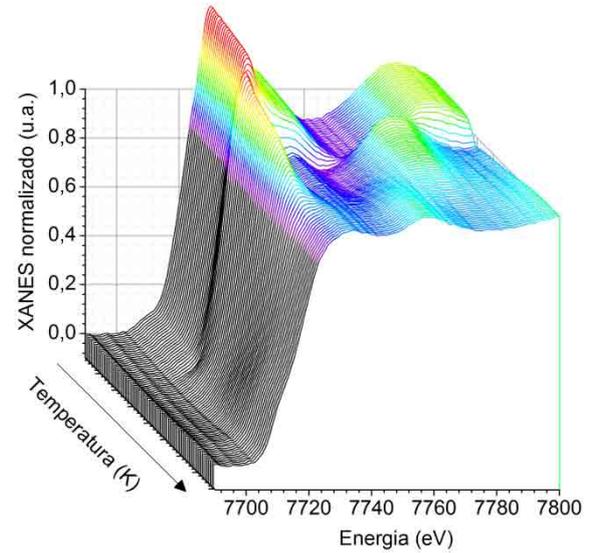
APÊNDICE A

Figura A.1 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução das amostras (A) $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$, (B) $\text{Co}_{12}/\text{LaAl}$ e (C) $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de 5% H_2/He : gráficos tridimensionais dos espectros em função da temperatura.

(A) $\text{Co}_{12}\text{Pt}/\text{Al}$



(B) $\text{Co}_{12}/\text{LaAl}$



(C) $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$

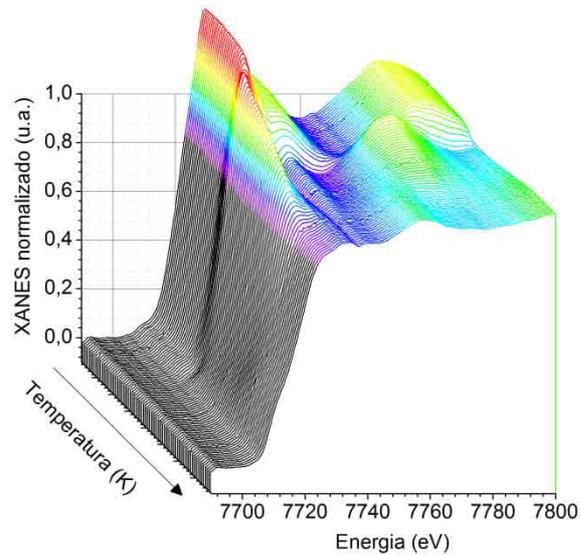


Figura A.2 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução da amostra $\text{Co}_{12}\text{Pt/CeAl}$ em atmosfera de 5% H_2/He . Os espectros são representados por (A) um gráfico tridimensional e (B) um gráfico de contorno. Nos dois gráficos, a absorção aumenta em direção às cores em tom de vermelho.

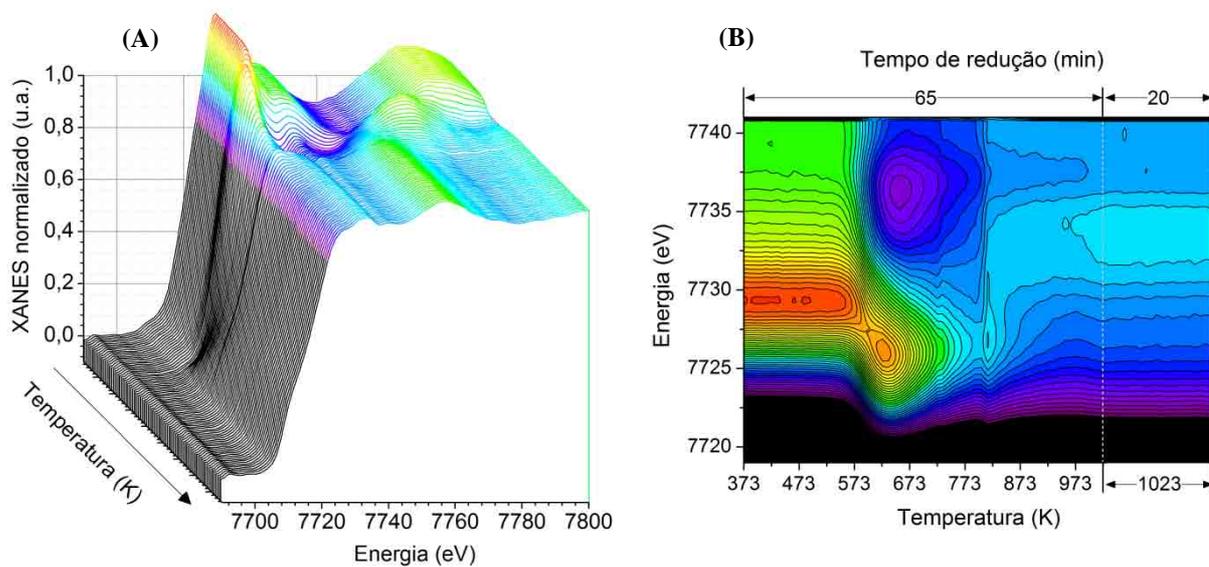
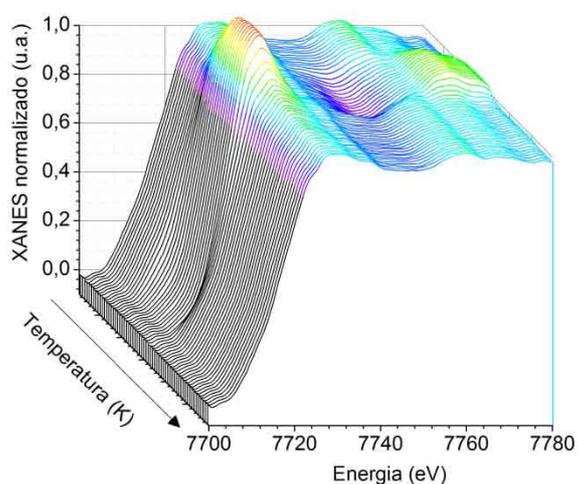
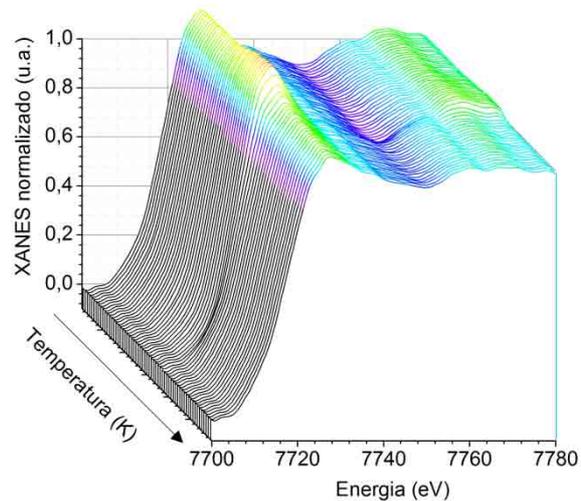


Figura A.3 Espectros de XANES na borda K do Co para os três ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVO no reator capilar de quartzo. O primeiro e o segundo ciclo foram realizados na posição P_4 e o terceiro ciclo foi realizado na posição P_0 . Os resultados são representados por gráficos tridimensionais nas figuras (A), (B) e (C), respectivamente.

(A) P_4 (1° ciclo)



(B) P_4 (2° ciclo)



(C) P_0 (3° ciclo)

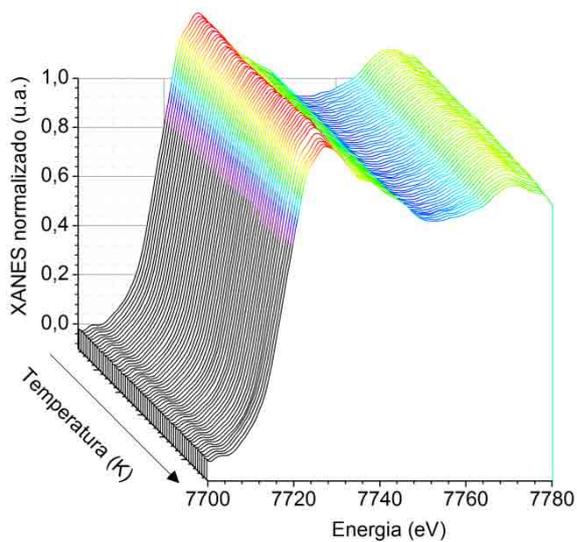


Figura A.4 Espectros de XANES na borda K do Co a 650 K para os três ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ em atmosfera de RVO no reator capilar de quartzo. Os ajustes foram realizados pela combinação linear dos espectros das referências (A) CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$ e (B) CoAl_2O_4 , CoO-fcc e $\text{Co}^0\text{-hcp}$. O fator R para os ajustes na posição P_4 não apresentaram mudanças significativas com a inserção da referência de CoAl_2O_4 . Na posição P_0 , houve uma diminuição de quase 40%, o que sugere a existência de CoAl_2O_4 na entrada do leito catalítico.

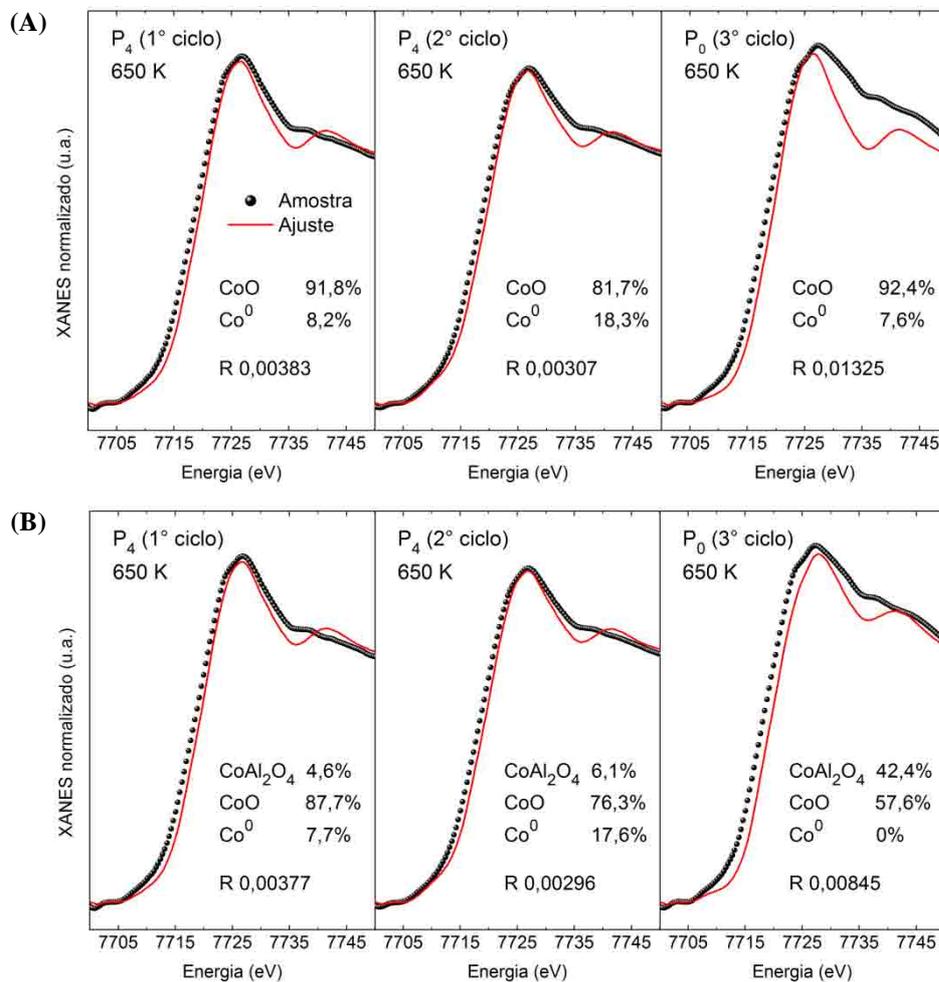


Figura A.5 Amostras de $\text{Co}_{12}/\text{CeAl}$ usadas após tratamentos térmicos no reator capilar. (A) Imagem da amostra após aquecimento em atmosfera de mistura 5% H_2/He até 650 K, seguido de aquecimento em atmosfera de He até 973 K. (B) Imagem da amostra após os três ciclos de aquecimento descritos na Seção 4.2.

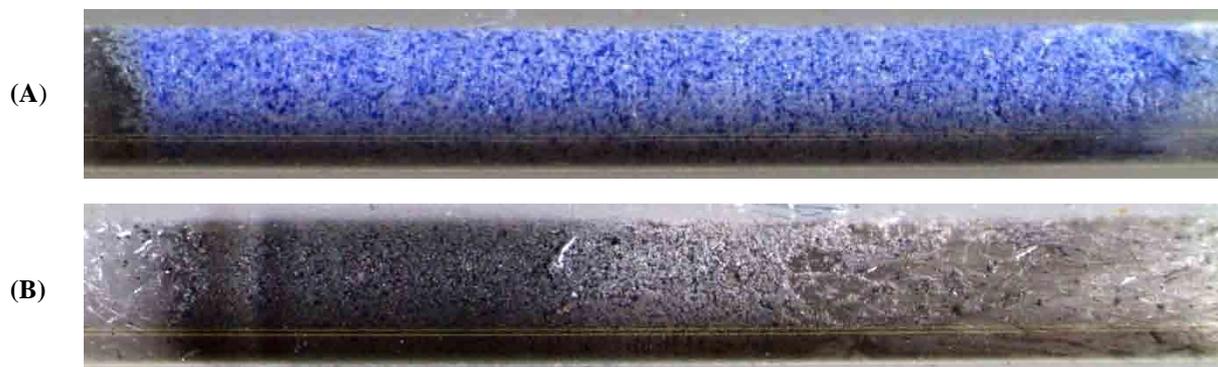
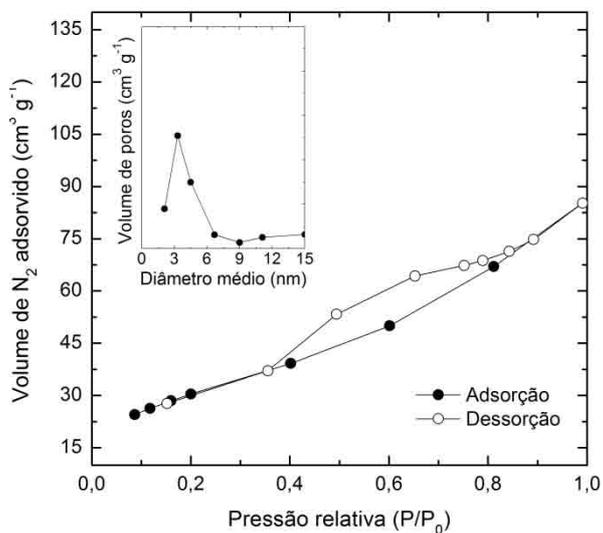
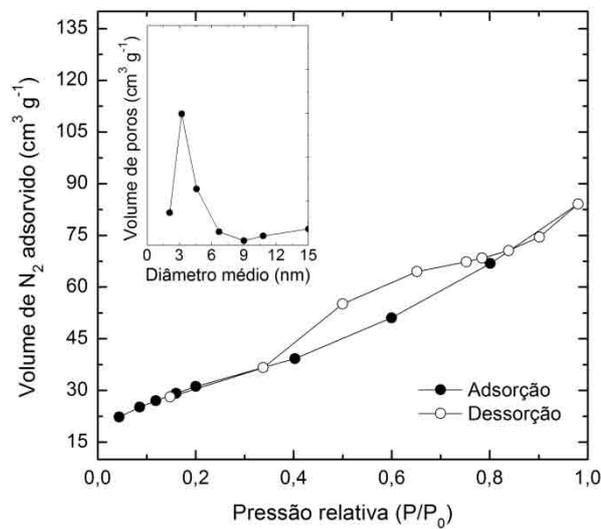


Figura A.6 Isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de diâmetro de poros (gráficos internos) dos catalisadores suportados em aluminato de magnésio e aluminato de cobalto.

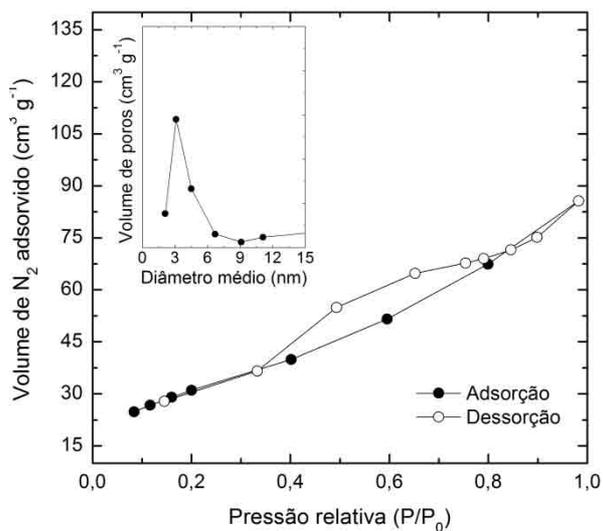
(A) Co₁₂/AM



(B) Co₁₂Cu_{0,5}/AM



(C) Co₁₂Cu₁/AM



(D) Co₁₂Cu₃/AM

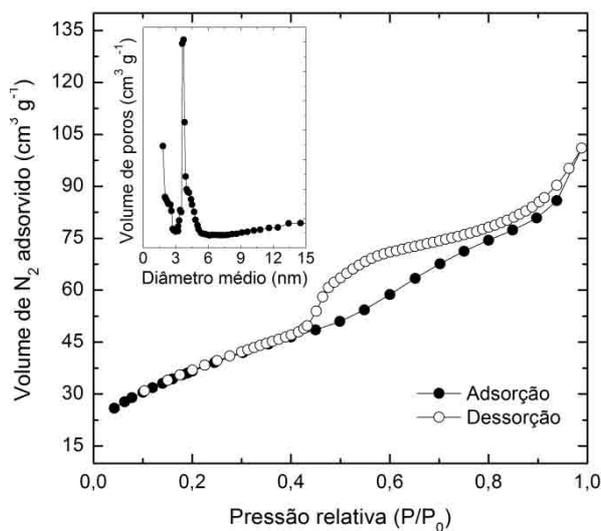
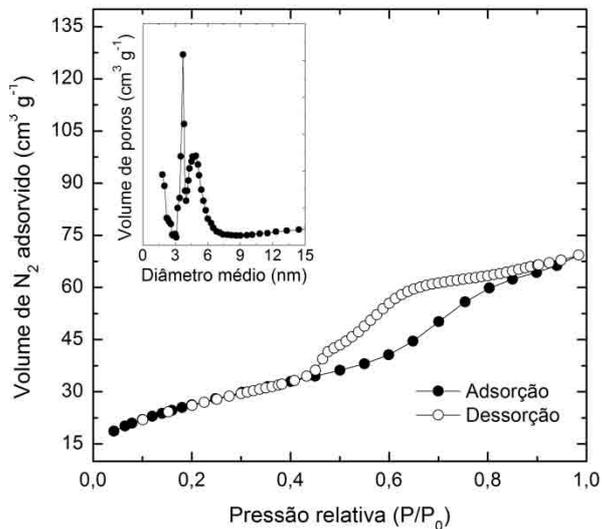
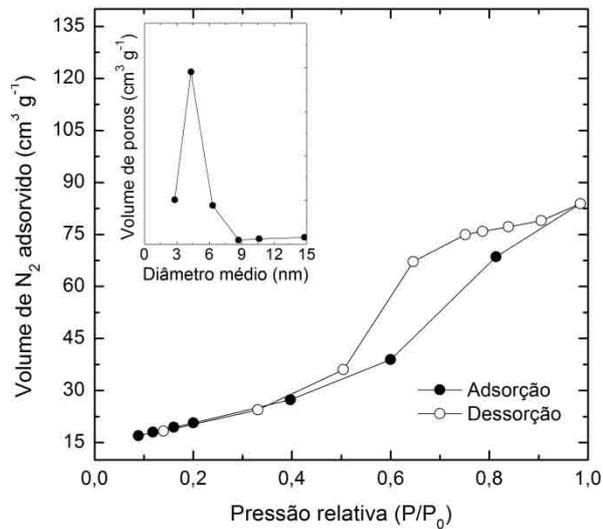


Figura A.6 (Continuação)

(E) CeAM



(F) CeAC



(G) Co₁₂/CeAM

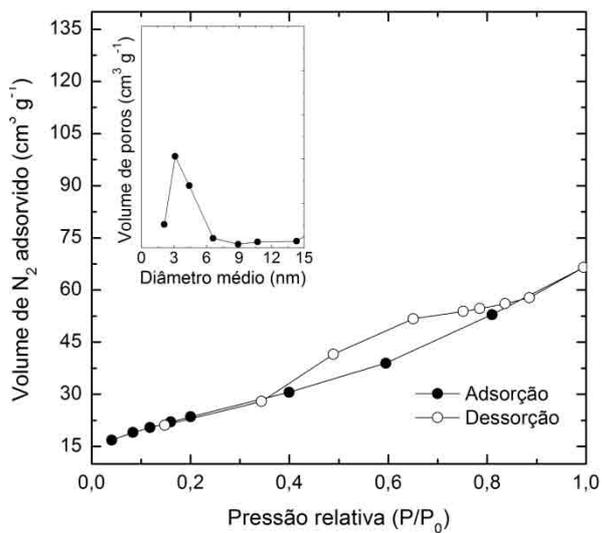


Figura A.7 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução das amostras Co_{12}/AM , $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$, $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosfera de 5% H_2/He : gráficos tridimensionais em função da temperatura.

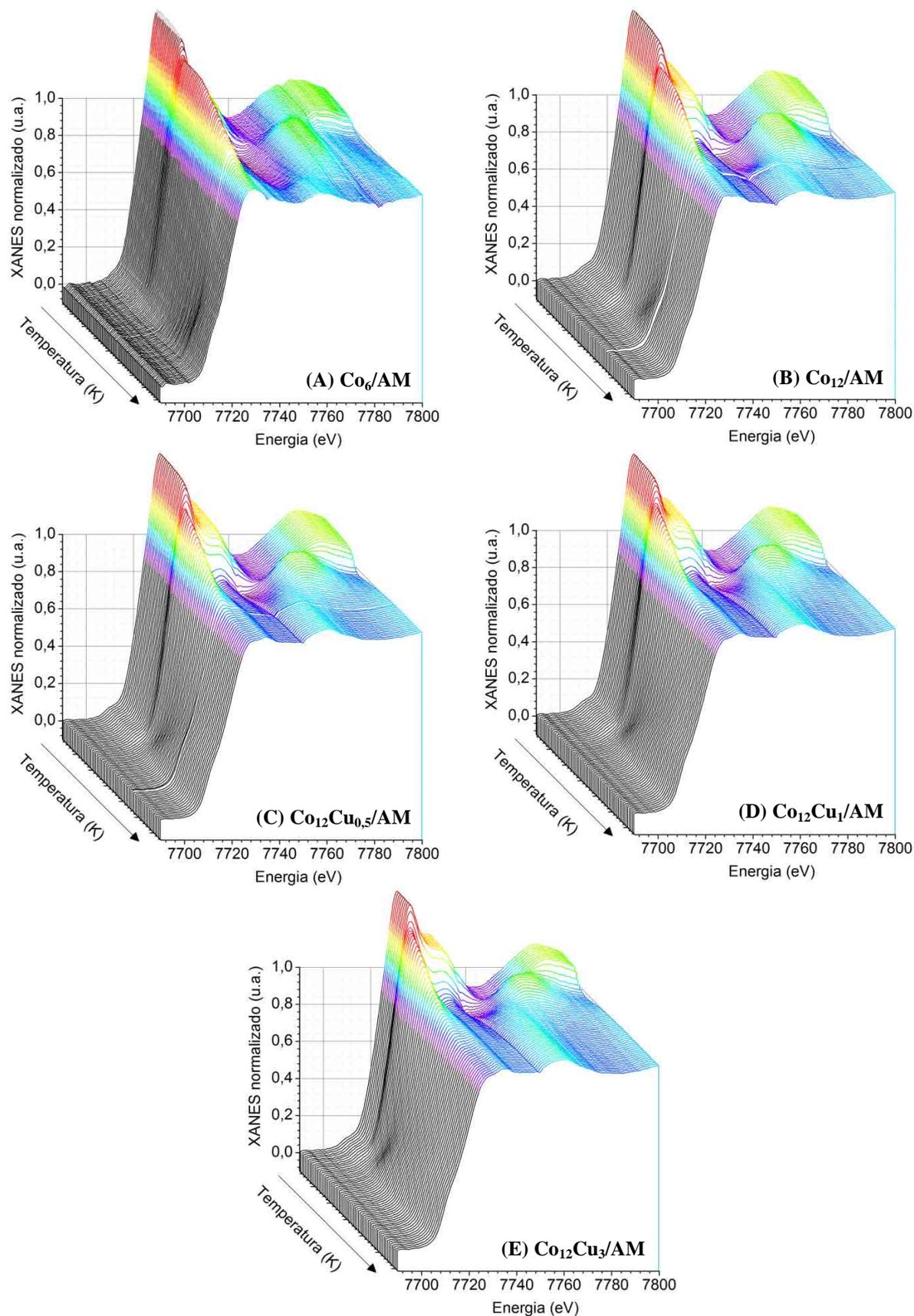


Figura A.8 Espectros de XANES na borda K do Co durante redução da amostra Co_{12}/AM em atmosfera de 5% H_2/He : ajustes por combinação linear dos espectros das amostras em várias temperaturas com espectros das referências de Co_3O_4 , CoO -fcc e Co^0 -hcp.

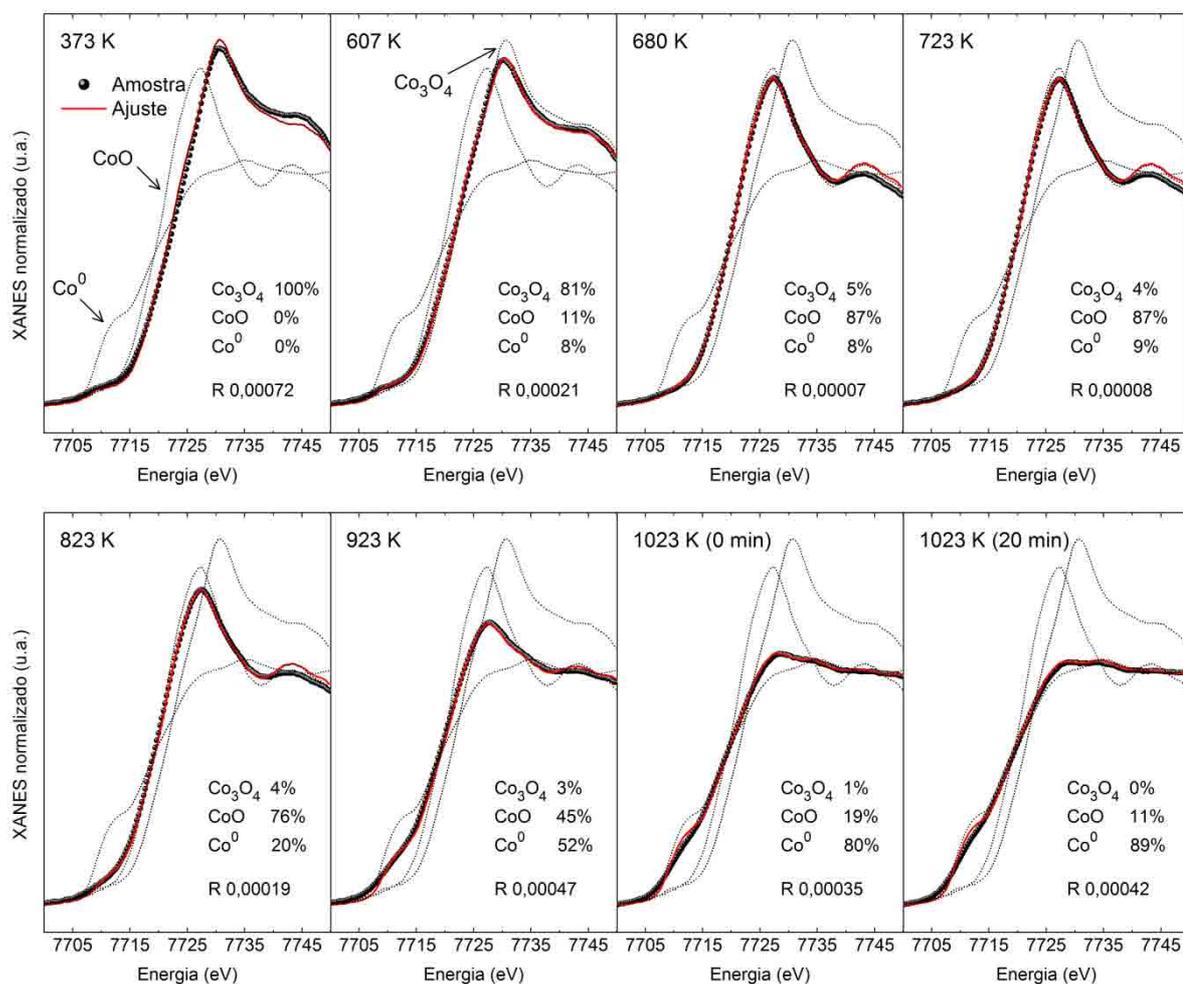


Figura A.9 Perfis de RTP *ex situ* das amostras de cobalto promovidas com cobre suportadas em aluminato de magnésio.

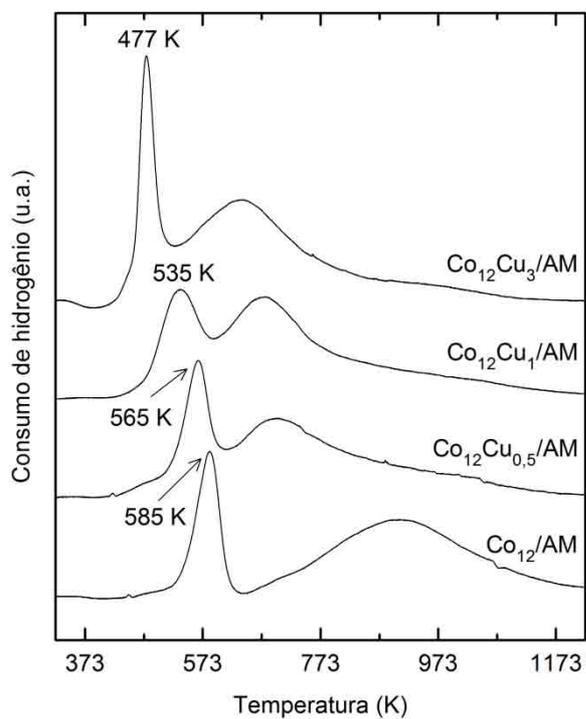


Figura A.10 Fração molar dos produtos e conversão de etanol em função da temperatura obtidos durante aplicação da reforma a vapor do etanol com as amostras $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1/\text{AM}$. Condições: $T = 823 \text{ K}$, água/etanol = 3 ou 12, tempo de residência total = 0,15 min. Legenda: (●) H_2 , (▼) CO_2 , (Δ) CO , (□) CH_4 , (★) etileno e (☆) acetaldeído.

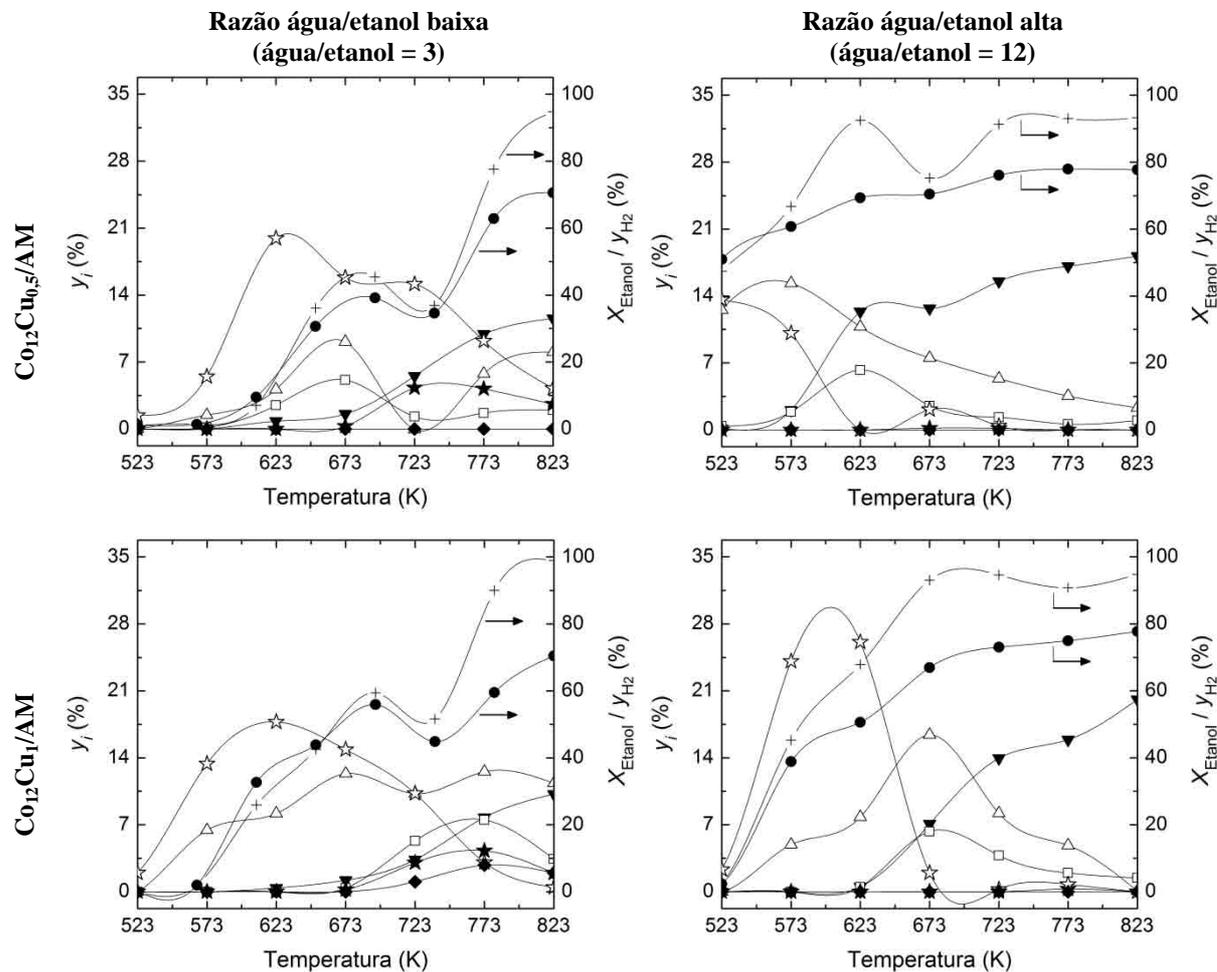
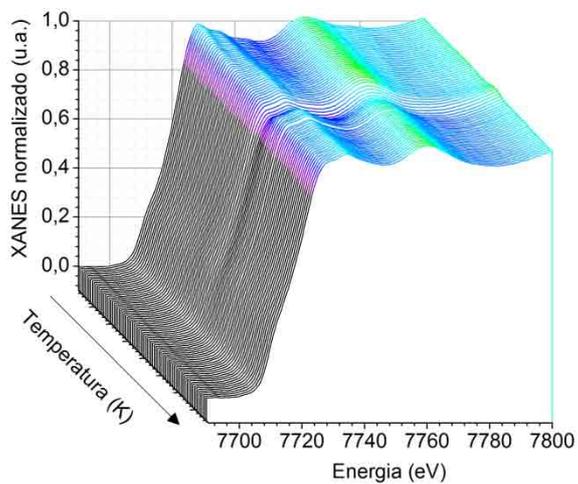
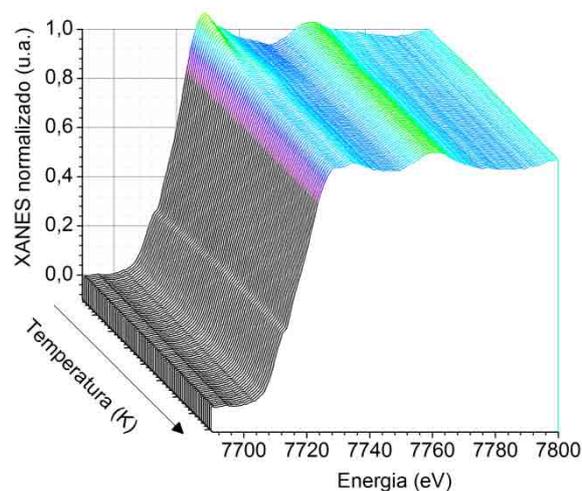


Figura A.11 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento da amostra $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em atmosferas de RVE e RVO. A amostra foi aquecida em atmosfera de RVE com (A) baixa razão água/etanol (água/etanol = 3) e (B) alta razão água/etanol (água/etanol = 12), e (C) em atmosfera de RVO (água:oxigênio:etanol = 3:0,5:1).

(A) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (RVE: água/etanol = 3)



(B) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (RVE: água/etanol = 12)



(C) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (RVO: água:oxigênio:etanol = 3:0,5:1)

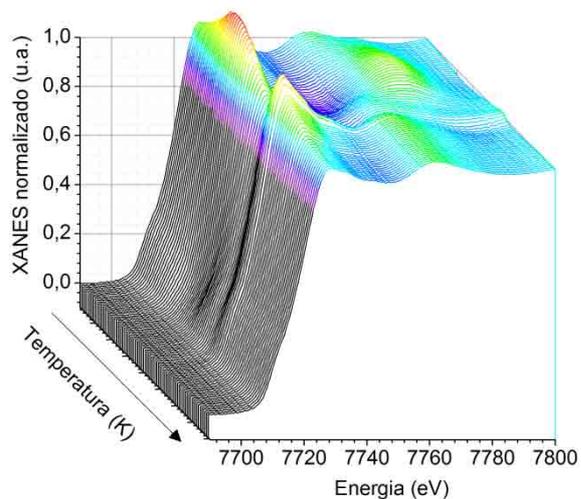
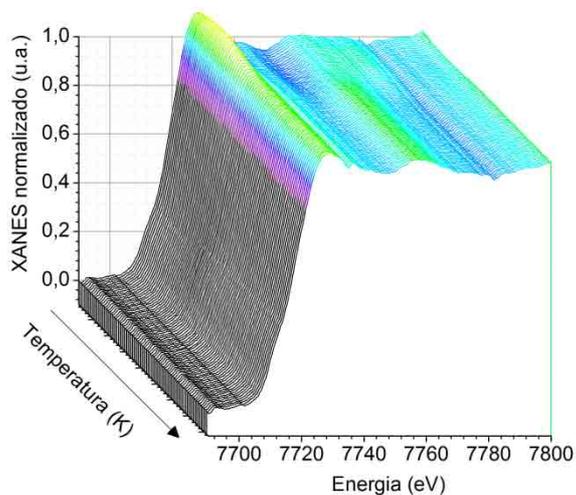
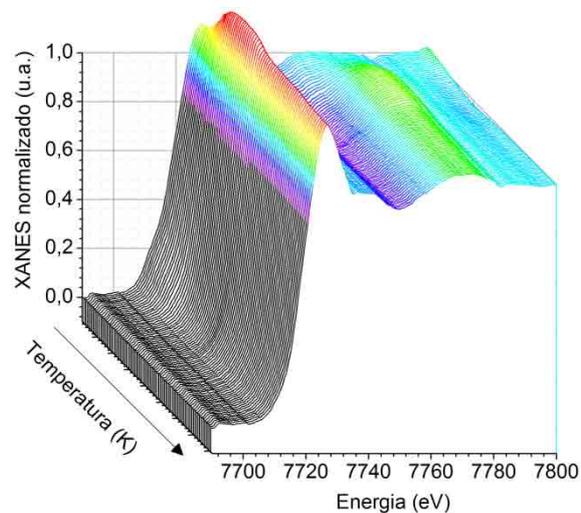


Figura A.12 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento das amostras Co_{12}/AM e Co_6/AM em atmosferas de RVE (água/etanol = 3) e RVO (água: O_2 :etanol = 3:0,5:1) após redução em atmosfera de 5% H_2/He a 1023 K durante 2 h.

(A) Co_6/AM (RVE: água/etanol = 3)



(B) Co_6/AM (RVO: água:oxigênio:etanol = 3:0,5:1)



(C) Co_{12}/AM (RVE: água/etanol = 3)

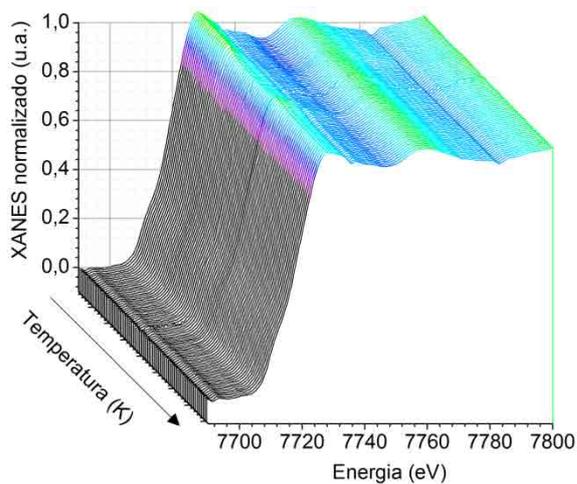
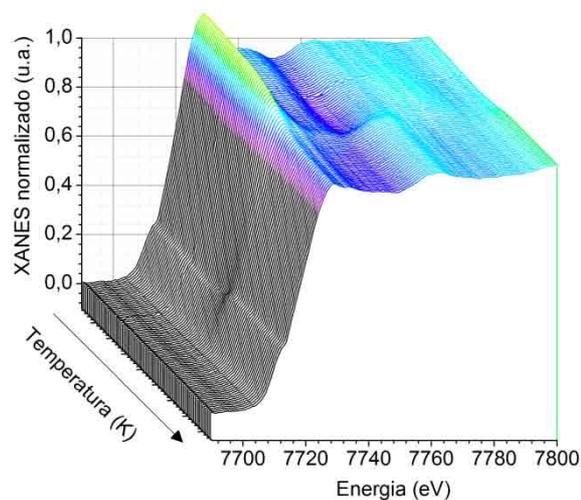
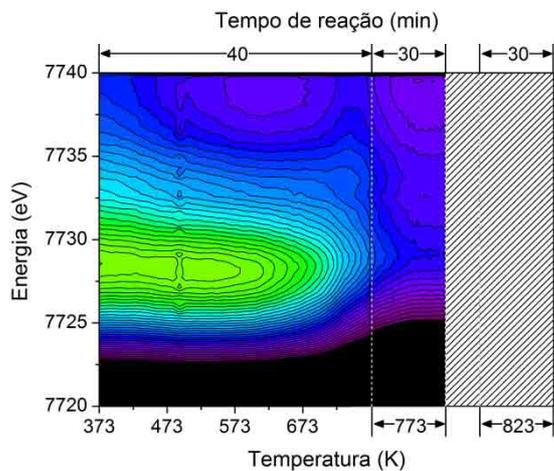


Figura A.13 Espectros de XANES na borda K do Co durante aquecimento da amostra $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$ em atmosferas de (A) RVE (água/etanol = 3) e (B) RVO (água: O_2 :etanol = 3:0,5:1) após redução em atmosfera de 5% H_2/He a 1023 K durante 2 h.

(A) $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$ (RVE: água/etanol = 3)



(B) $\text{Co}_{12}/\text{CeAM}$ (RVO: água:oxigênio:etanol = 3:0,5:1)

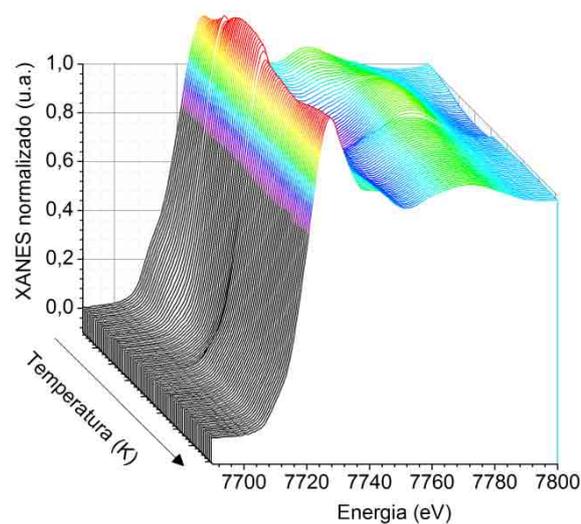
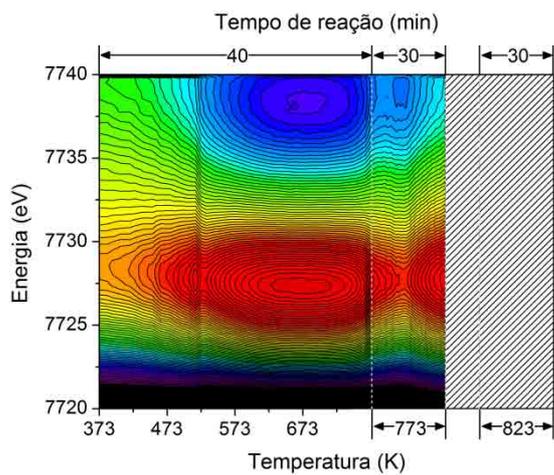
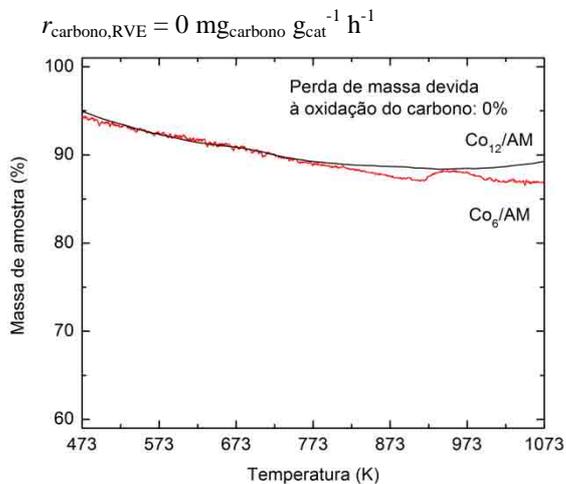
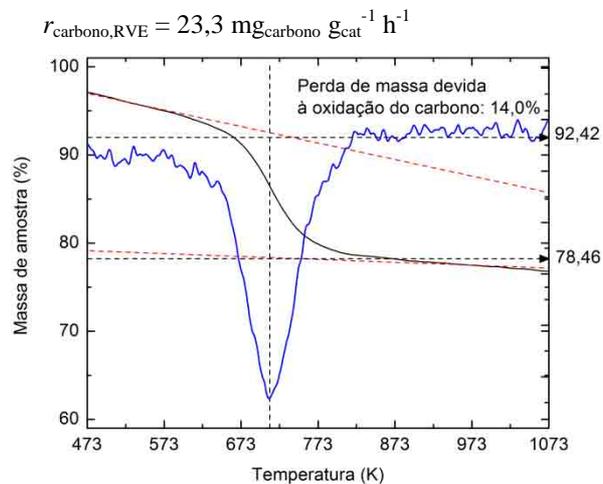


Figura A.14 Resultados de ATG para as amostras (A) Co_6/AM e Co_{12}/AM , (B) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$, (C) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1/\text{AM}$ e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ após aplicação em RVE (água/etanol = 12) durante 6 h. Redução em atmosfera de 5% H_2/He durante 2 h.

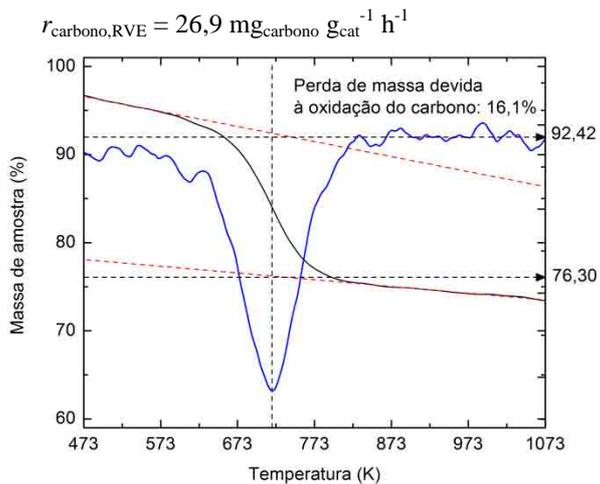
(A) Co_6/AM e Co_{12}/AM



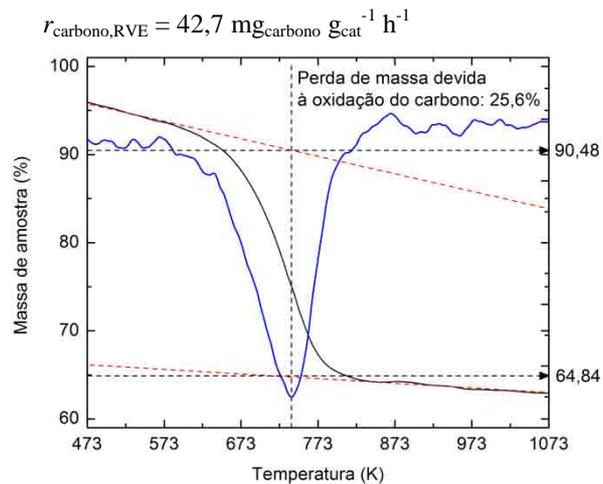
(B) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_{0,5}/\text{AM}$



(C) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_1/\text{AM}$



(D) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$



APÊNDICE B

Durante o desenvolvimento desta tese foram realizadas as seguintes publicações, apresentações e participações em eventos:

1) Artigos completos publicados em periódicos

ÁVILA-NETO, C.N., LIBERATORI, J.W.C., DA SILVA, A.M., ZANCHET, D., HORI, C.E., NORONHA, F.B., BUENO, J.M.C. *Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis*. **Journal of Catalysis**, v. 287, p. 124-137, 2012.

ANDONOVA, S., DE ÁVILA, C.N., ARISHTIROVA, K., BUENO, J.M.C., DAMYANOVA, S. *Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol*. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 105, p. 346-360, 2011.

2) Apresentações

ÁVILA-NETO, C.N., BRAGA, A.H., ZANCHET, D., BUENO, J.M.C. *Sobre a estabilidade de catalisadores de cobalto aplicados à reforma do etanol: Um estudo por XAFS in situ*. **XXIII Congresso Iberoamericano de Catálisis**, apresentação oral, 2012.

ÁVILA-NETO, C.N., SHIROMA, C.S., ZANCHET, D., BUENO, J.M.C. *On the stability of cobalt supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ XAFS analysis*. **International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry 2012**, apresentação oral, 2012.

ÁVILA-NETO, C.N., SHIROMA, C.S., HORI, C.E., NORONHA, F.B., ZANCHET, D., BUENO, J.M.C. *Deactivation of cobalt supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ XAFS analysis*. **15th International Congress on Catalysis 2012**, apresentação de pôster, 2012.

HORI, C.E., DANTAS, S.C., RESENDE, K.A., ÁVILA-NETO, BUENO, J.M.C. *Understanding the stability of nickel supported catalysts for reforming of ethanol as addressed by in situ temperature and spatial resolved XANES analysis*. **15th International Congress on Catalysis 2012**, apresentação de pôster, 2012.

ÁVILA-NETO, C.N., HORI, C.E., NORONHA, F.B., ZANCHET, D., BUENO, J.M.C. *Understanding the stability of cobalt supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ XAFS analysis*. **22^a Reunião Anual de Usuários do LNLS**, apresentação oral, 2012.

DANTAS, S.C., RESENDE, K.A., ÁVILA-NETO, C.N., BUENO, J.M.C., HORI, C.E. *Understanding the stability of nickel supported catalysts for reforming of ethanol as addressed by operando temperature and spatial resolved XAFS analysis*. **22^a Reunião Anual de Usuários do LNLS**, apresentação de pôster, 2012.

ÁVILA-NETO, C.N., SILVA, A.M., NORONHA, F.B., ZANCHET, D., BUENO, J.M.C. *Study of supported cobalt catalysts for reforming of ethanol as addressed by in situ temperature and spatial resolved XANES analysis*. **16^o CBCat**, apresentação oral, 2011.

ANDONOVA, S., ÁVILA-NETO, C.N., ARISHTIROVA, K., BUENO, J.M.C., DAMYANOVA, S. *In situ XANES spectroscopic studies of bimetallic Co-Ni/γ-alumina catalysts for oxidative steam reforming of ethanol*. **16^o CBCat**, apresentação de pôster, 2011.

DE ÁVILA NETO, C.N., ZANCHET, D., BUENO, J.M.C. *Estudo por XANES in-situ com resolução espacial de catalisadores de cobalto suportados aplicados à reforma autotérmica do etanol*. **21^a Reunião Anual de Usuários do LNLS**, apresentação de pôster, 2011.

DE ÁVILA NETO, C.N., SILVA, A.M., NORONHA, F.B., ZANCHET, D., BUENO, J.M.C. *O efeito do cério na estabilidade do catalisador Co/CeO₂-Al₂O₃ aplicado à reforma autotérmica do etanol.* **IX ERCat**, apresentação de pôster, 2010.

3) Publicações em anais de congressos

DANTAS, S.C., RESENDE, K.A., DE ÁVILA NETO, C.N., BUENO, J.M.C., HORI, C.E. *Hydrogen production using nickel catalysts through ethanol reforming.* Em: **16° CBCat** - Livro de resumos, 2011.

4) Participação em eventos

22^a Reunião Anual de Usuários do LNLS. *Understanding the stability of cobalt supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ XAFS analysis.* 2012. (Congresso).

16° Congresso Brasileiro de Catálise. *Study of supported cobalt catalysts for reforming of ethanol as addressed by in situ temperature and spatial resolved XANES analysis.* 2011. (Congresso).

21^a Reunião Anual de Usuários do LNLS. *Estudo por XANES in-situ com resolução espacial de catalisadores de cobalto suportados aplicados à reforma autotérmica do etanol.* 2011. (Congresso).

20^a Reunião Anual de Usuários do LNLS. 2010. (Congresso).

IX Encontro Regional de Catálise. *O efeito do cério na estabilidade do catalisador Co/CeO₂-Al₂O₃ aplicado à reforma autotérmica do etanol.* 2010. (Congresso).

15° Congresso Brasileiro de Catálise. 2009. (Congresso).