

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

**Catalisadores bimetálicos de Co e Ni aplicados à reforma à vapor do  
etanol: propriedades de oxi-redução na resistência à deposição de  
carbono**

Adriano Henrique Braga

São Carlos

2012

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

CATALISADORES BIMETÁLICOS DE Co E Ni APLICADOS À  
REFORMA À VAPOR DO ETANOL: PROPRIEDADES DE OXI-  
REDUÇÃO NA RESISTÊNCIA À DEPOSIÇÃO DE CARBONO

Adriano Henrique Braga

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Correa Bueno

Co-orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos

2012

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

B813cb Braga, Adriano Henrique.  
Catalisadores bimetálicos de Co e Ni aplicados à reforma  
à vapor do etanol : propriedades de oxiredução na  
resistência à deposição de carbono / Adriano Henrique  
Braga. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
117 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2012.

1. Catalisadores. 2. Catalisadores bimetálicos. 3. Reforma  
à vapor. 4. Etanol. 5. Acúmulo de carbono. I. Título.

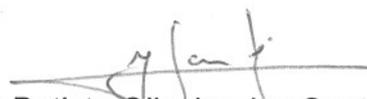
CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
**ADRIANO HENRIQUE BRAGA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SÃO CARLOS, EM 30 DE MARÇO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno  
**Orientador, UFSCar**



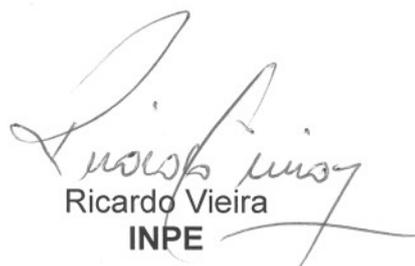
João Batista Oliveira dos Santos  
**Co-orientador, UFSCar**



Diogo Paschoalini Volanti  
Diogo Paschoalini Volanti  
**UNESP**



Daniela Coelho de Oliveira  
**LNLS**



Ricardo Vieira  
**INPE**

“Há três tipo de alunos: (i) os que fazem o que a gente pede; (ii) os que não fazem nem isso; (iii) e os que como você, fazem mais do que se pede.”

(Wagner Alves de Carvalho)

“Quando as coisas não estão dando certo, há três caminhos que se pode seguir: (i) tentar mudar o ambiente ao seu redor, sem querer mudar o mundo; (ii) se adaptar da melhor maneira possível ou (iii) procurar uma oportunidade que se adeque a você, na qual você vai ser um bom profissional.”

(Daniela Zanchet)

“Tudo que a gente se propõe a fazer bem feito, dá trabalho.”

(José Maria Correa Bueno)

Três pensamentos que me tornaram o profissional que sou hoje.

À minha mãe, por me apoiar em tudo;  
aos meus amigos, por fazerem do trabalho menos árduo;  
e aos meus orientadores, pelo conhecimento.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha mãe, por ter feito de mim uma pessoa direita, contra todas as adversidades.

Ao meu mentor, Prof. Dr. José Maria Correa Bueno, que me aceitou em seu grupo e me deu a oportunidade do maior crescimento pessoal e científico que experimentei até hoje.

Ao meu co-orientador e amigo Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos, por sempre ter paciência, disponibilidade para orientar, e principalmente por ouvir nós alunos.

À Prof. Dra. Clélia Mara de Paula Marques, pela amizade, momentos de descontração e carinho, e por disponibilizar a Laboratório de Preparação de Catalisadores Heterogêneos (DQ-UFSCar) onde as sínteses dos catalisadores foi realizada.

Ao Laboratório de Catálise (DEQ-UFSCar), onde a maior parte deste trabalho foi desenvolvido.

Ao Oscar, da oficina mecânica do DEQ e ao Ademir, da oficina de vidraria por sempre nos socorrerem.

Aos amigos do LabCat Ivana, Letícia, Tatiana, Kátia, Silmara, Jailson, Janete, Alexandre, Kele, Hérica, Renata Beraldo. Aos amigos de grupo Renata Uema, Cícero, Sato, Isabel, Paula, Débora, Michel, Jorge, por toda ajuda possível e por proporcionarem o melhor ambiente de trabalho possível.

Ao Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (LCE-DEMa-UFSCar) pelas imagens de TEM, e ao técnico Vitor Anibal de Sacramento Mendes pela ajuda com as imagens de SEM.

À prof. Dra. Adriana Paula Ferreira (DEQ-UFSCar) pela ajuda com o tratamento dos dados de EXAFS e por ceder tempo de feixe para as medidas de XAS.

À Prof. Dra. Daniela Zanchet (IQ-UNICAMP), pelas análises de TGA .

Aos Dr. Douglas Galante e Dr. Fabio Rodrigues (Astrolab-IAG-USP) pelas medidas de Raman e pela amizade.

Aos meus amigos Cadu, Wesley, André, Júlio, Renan Righi, Renan Reis, Jéssica, Junior, Rodolfo, Pamela, Ricardo, Marcos, Léo, esse trabalho não seria o mesmo sem essas pessoas.

Aos meus amigos dos tempos de graduação Thiago, Anderson, Karyna, Dani, Joice, Samara, Nathália, Débora, Aline, Mari (chata) que mesmo longe fizeram parte de algo muito grandioso na minha vida.

## RESUMO

O efeito da variação da composição cobalto (Co)/níquel (Ni) em catalisadores à base destes metais de transição foi avaliado focando principalmente nas propriedades de oxirredução e sua relação com a deposição de carbono na reação de Reforma a Vapor do Etanol (RVE). Os catalisadores, com teor metálico de 15 e 8 % em massa, foram preparados por impregnação convencional dos sais de Co e Ni sobre o suporte  $MgAl_2O_4$  sintetizado por método sol-gel. A caracterização foi realizada por isotermas de adsorção-desorção de  $N_2$ ; difração de raios X (XRD); redução à temperatura programada ( $H_2$ -TPR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM), espectroscopia de absorção de raios X próximo da borda ( $H_2$ -XANES), espectroscopia de absorção de raios X estendida de estrutura fina *in situ* (RVE-EXAFS) e espectroscopia Raman. Os testes catalíticos foram realizados na faixa de temperatura de 250 a 700°C e a dependência da conversão e distribuição de produtos com o teor e composição metálicos foi avaliada. Os perfis de redução e difratogramas levam a crer que ocorre a formação de um espinélio  $NiCo_2O_4$  na proporção 1Co:1Ni em massa durante calcinação. Este espinélio quando reduzido forma uma liga Co-Ni, conforme mostram imagens de TEM e dados de EXAFS. A formação de liga, embora difícil de ser caracterizada, parece ser fator determinante na resistência a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador durante a RVE. A deposição de carbono, conforme averiguada por TGA e SEM, é fortemente sensível ao teor metálico, sendo severa nas amostras monometálicas com maior teor de metal; já os catalisadores bimetálicos na proporção 1:1 são resistentes à deposição de carbono independentemente do teor. RVE-EXAFS mostrou que estes catalisadores não se oxidam durante reação; diferindo de catalisadores de Co, onde o equilíbrio entre sítios óxidos e metálicos controla as taxas de ativação de etanol e oxidação do carbono.

Palavras chave: Níquel, cobalto, catalisadores bimetálicos, reforma a vapor, etanol, XAFS.

## ABSTRACT

The effect of variation of cobalt (Co)/nickel (Ni) composition in catalysts based on these transition metals was evaluated focusing mainly in the oxi-reduction properties and their relation to carbon deposition in the Steam Reforming of Ethanol (SRE) reaction. The catalysts, with metal loading of 15 and 8 wt%, were prepared by conventional impregnation of the Co and Ni salts on the sol-gel synthesized support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . The characterization was performed by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms; X-ray diffraction (XRD); temperature programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR); thermogravimetric analysis (TGA); scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM); X-ray absorption near edge spectroscopy ( $\text{H}_2$ -XANES), *in situ* extended X-ray absorption on fine structure spectroscopy (SRE-EXAFS) and Raman spectroscopy. The catalytic tests were done in the temperature range of 250 to 700°C and the conversion and products distribution dependence on the metal loading and composition were evaluated. Reduction profiles and diffraction patterns lead to believe that occur the formation of a spinel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  in the weight ratio 1Co:1Ni during calcination. Such spinel once reduced yields an alloy Co-Ni, according to TEM images and EXAFS data. The alloy formation, although it is hard to characterize, seems to be determining factor on carbon deposition resistance on the catalyst surface during SRE. Carbon deposition, as addressed by TGA and SEM, is strongly sensitive to metal loading, being severe on monometallic samples with higher metal loading; independent of the loading, the bimetallic catalysts in the proportion 1:1 are resistant to carbon deposition. SRE-EXAFS showed that these catalysts didn't oxidize during reaction, differing from Co catalysts, where the equilibrium between oxide and metallic sites controls the ethanol activation and carbon oxidation rates.

Keywords: Nickel, cobalt, bimetallic catalyst, steam reforming, ethanol, XAFS.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>V</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>8</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>9</b>
3.1. Produção de H <sub>2</sub> .....	9
3.2. Reações de reforma do etanol .....	13
3.3. Catalisadores ativos para RVE.....	16
3.4. Desativação de catalisadores.....	19
3.4.1. Deposição de carbono.....	20
3.5. Estratégias para evitar a desativação.....	28
2.5.1. Variação do tamanho de partícula .....	28
2.5.2. Formação de ligas .....	31
2.5.3. Oxidação da fase ativa .....	36
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>38</b>
4.1. Preparação dos catalisadores.....	38
4.1.1. Síntese do MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	38
4.1.2. Impregnação do metal .....	38
4.2. Caracterização.....	40
4.2.1. Área superficial específica.....	40
4.2.2. Difração de Raios X.....	41
4.2.3. Redução à Temperatura Programada (H <sub>2</sub> -TPR).....	42
4.2.4. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) .....	43
4.2.5. Microscopia Eletrônica.....	51
4.2.6. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	52

## Sumário

4.2.7.	Espectroscopia Raman.....	52
<b>4.3.</b>	<b>Avaliação Catalítica.....</b>	<b>53</b>
4.3.1.	Sistema experimental.....	53
4.3.2.	Ativação dos catalisadores e medidas de atividade catalítica.....	54
4.3.3.	Análise dos dados.....	55
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.</b>	<b>Caracterização.....</b>	<b>56</b>
5.1.1.	Propriedades texturais.....	56
5.1.2.	Difração de Raios X (XRD).....	58
5.1.3.	Redução à Temperatura Programada (TPR).....	61
5.1.4.	XANES in situ (H <sub>2</sub> -XANES).....	64
5.1.5.	Estado eletrônico dos catalisadores bimetálicos.....	73
5.1.6.	Microscopia Eletrônica.....	76
5.1.7.	EXAFS.....	80
<b>5.2.</b>	<b>Avaliação Catalítica.....</b>	<b>87</b>
5.2.1.	Decomposição homogênea do etanol.....	87
5.2.2.	Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores com teor metálico de 15 %.....	88
5.2.3.	Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores com teor metálico de 8%.....	95
5.2.4.	Quantificação da deposição de carbono.....	97
5.2.5.	RVE-EXAFS.....	101
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>105</b>
<b>7.</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>107</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>108</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Projeção dos combustíveis alternativos comparados ao consumo automotivo total (adaptado de [3]).	2
Figura 2: Projeção de produção de álcool no Brasil entre as safras 2005/06 e 2015/16 (IEA, 2009).	14
Figura 3: Representação da rota reacional sugerida para a RVE [7].	15
Figura 4: Difrátogramas de raios X para Co-Ni/TiO <sub>2</sub> com diferentes razões Co/Ni. Adaptado de [34].	18
Figura 5: Taxa média da formação de carbono em diferentes catalisadores bimetálicos durante 28 h de reação. Condições reacionais: T=750°C, P=1 atm, F=5,5 L/h, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =1/1/1, 0,05 g de catalisador.	19
Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de catalisador de Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , usado em teste de estabilidade da reforma a vapor do metano, a 600 °C por 6h [23].	21
Figura 7: Diagrama de fases metal-carbono (M—C). Adaptado de [51].	23
Figura 8: Imagens de TEM <i>in situ</i> mostrando uma nanofibra de carbono tipo <i>whisker</i> , sobre um catalisador de Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Imagens de a-h ilustram o processo de alongação/contração. Os esquemas desenhados em cada imagem ajudam a localizar a interface Ni-grafeno. As imagens foram adquiridas nas condições CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> 1:1 em uma pressão total de 1.6 torr com a amostra aquecida a 536 °C e com uma taxa de 2 frames s <sup>-1</sup> , barra de escala – 5 nm [54].	25
Figura 9: Visão de um núcleo crítico de nanotubo de carbono de parede única (SWNT) com um átomo de Ni quimissorvido na borda aberta. O nanotubo mostrado contém 310 átomos [53].	26
Figura 10: Efeito do tamanho de partícula de NiO na taxa inicial de formação de carbono [55].	29
Figura 11: Imagens de TEM de NFC produzidas a partir da decomposição do CH <sub>4</sub> sobre catalisadores de Ni de diferentes tamanhos médio de partícula. A: 12 nm; B: 23 nm [55].	30
Figura 12: Esquema representando os comportamentos de sistemas bimetálicos frente às energias de segregação e de mistura. Adaptado de [57].	32

## Lista de Figuras

Figura 13: Deslocamentos do centro da banda d calculados, em eV, para camadas de metais de transição sobre substratos de metais de transição [57]. .....	35
Figura 14: Nanocristais bimetálicos com diferentes estruturas: a) core/shell; b) heteroestrutura; c) compostos intermetálicos ou ligas [59].	35
Figura 15: Taxa de deposição de carbono em função do consumo de H <sub>2</sub> para reforma a vapor (RVE) e oxidativa do etanol (ROE) [29].	37
Figura 16: Esquema representando o procedimento experimental para as medidas de H <sub>2</sub> -XANES	47
Figura 17: Esquema representando o procedimento experimental para as medidas de H <sub>2</sub> -XANES	48
Figura 18: Esquema demonstrando o <i>setup</i> experimental utilizado nas medidas <i>in situ</i> de XANES e EXAFS.	49
Figura 19: Espalhamentos considerados nos ajustes dos espectros de EXAFS para: (a) catalisadores de Ni, (b) catalisadores bimetálicos e (c) catalisadores de Co.	50
Figura 20: Esquema simplificado da unidade catalítica para realização da reação RVE.	54
Figura 21: Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C para os catalisadores com teor total de 15% de metal.	57
Figura 22: Difractogramas obtidos para as amostras com teor metálico de 15% e para o suporte calcinados.	58
Figura 23: Difractogramas obtidos para as amostras com teor metálico de 8% e para o suporte calcinados.	60
Figura 24: Perfis de redução para as amostras 15Ni/MgAl (a), 2Co13Ni/MgAl (b), 4Co11Ni/MgAl (c), 7,5Co7,5Ni/MgAl (d) e 15Co/MgAl (e).	62
Figura 25: Espectros de XANES dos catalisadores 15Ni/MgAl resolvidos na temperatura, durante redução; borda do Ni: 8333 eV.	65
Figura 26: Combinação linear entre as referências (folha de Ni e NiO) e a medida, e a distribuição de espécies durante a redução para o catalisador 15Ni/MgAl.	65
Figura 27: Espectros de XANES do catalisador 15Co/MgAl resolvidos na temperatura, durante redução; borda do Co: 7709 eV.	67

## Lista de Figuras

Figura 28: Combinação linear entre as referências (folha de Co, CoO e Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) e a medida, e a distribuição de espécies durante a redução para o catalisador 15Co/MgAl. ....	68
Figura 29: Espectros de XANES do catalisador 7,5Co7,5Ni/MgAl resolvidos na temperatura, nas bordas do Ni (a), 8333 eV, e Co (b), 7709 eV, durante redução. ....	70
Figura 30: Combinação linear entre as referências (folha de Ni e NiO) e a medida, e a distribuição de espécies durante a redução para o catalisador 15Co/MgAl. ....	72
Figura 31: Combinação linear entre as referências de Co e a medida, e a distribuição de espécies durante a redução. ....	72
Figura 32: Espectros de XANES do catalisador bimetálico em comparação com referências de Ni metálico e NiO, evidenciando o deslocamento da energia da borda de absorção. ....	75
Figura 33: Imagens de microscopia de transmissão, em diferentes regiões, do catalisador bimetálico reduzido. ....	77
Figura 34: Imagens de HAADF em diferentes regiões (A e C) e o respectivo espectro de EDS (B e D) da área indicada. ....	78
Figura 35: Mapeamento realizado por EDS no catalisador 7,5Co7,5Ni/MgAl. (a) Ni K; (b) Co K; (c) O K; (d) Al K; (e) Ni L e (f) Co L. ....	79
Figura 36: Espectros de EXAFS nos espaços k (a), R (b) e q (c) para as amostras monometálicas de Ni em diferentes teores. ....	81
Figura 37: Espectros de EXAFS nos espaços k (a), R (b) e q (c) para os catalisadores 15Ni/MgAl, 15Co/MgAl e 7,5Co7,5Ni/MgAl. ....	84
Figura 38: Efeito da temperatura na conversão do etanol em fase homogênea. Razão H <sub>2</sub> O/etanol=3, sem catalisador. ....	88
Figura 39: Distribuição de produtos e conversão de etanol durante reforma a vapor do etanol. (a) 15Ni/MgAl, (b) 2Co13Ni/MgAl, (c) 4Co11Ni/MgAl, (d) 7,5Co7,5Ni/MgAl e (e) 15Co/MgAl. (-♦-) CO, (-■-) CH <sub>4</sub> , (-▲-) CO <sub>2</sub> , (-✕-) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , (-●-) CH <sub>3</sub> CHO e (-+-) conversão de etanol (W <sub>cat</sub> =120 mg; H <sub>2</sub> O/EtOH=3). ....	89
Figura 40: Análise termogravimétrica (TGA) realizada nas amostras após reação. (a) Curva TG, perda de massa em função da temperatura e (b) a primeira derivada dos termogramas. ....	92
Figura 41: Imagens de microscopia de varredura nos catalisadores após reação. (A) 15Ni/MgAl; (B) 7,5Co7,5Ni/MgAl e (C) 15Co/MgAl. ....	93

## Lista de Figuras

- Figura 42: Distribuição de produtos e conversão de etanol durante reforma a vapor do etanol. (a) 8Ni/MgAl, (b) 4Co4Ni/MgAl, (c) 8Co/MgAl. (-♦-) CO, (-■-) CH<sub>4</sub>, (-▲-) CO<sub>2</sub>, (-x-) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (-●-) CH<sub>3</sub>CHO e (-+-) conversão de etanol (W<sub>cat</sub>=120 mg; H<sub>2</sub>O/EtOH=3)..... 95
- Figura 43: Análise termogravimétrica (TGA) realizada nas amostras após reação. (a) Curva TG, perda de massa em função da temperatura e (b) a primeira derivada dos termogramas. .... 96
- Figura 44: Curvas DTG corrigidas os catalisadores nos teores (a) 15 % e (b) 8 %. .... 98
- Figura 45: Etal.....100
- Figura 46: Espectros de EXAFS no espaço R para (A) 7,5Co7,5Ni/MgAl – borda K do Ni, (B) 7,5CoNi/MgAl – borda K do Co, (C) 15Ni/MgAl, (D) 15Co/MgAl e (E) 8Ni/MgAl durante RVE. ....102
- Figura 47: Efeito da temperatura nos espectros de EXAFS no espaço R para os catalisadores em teor metálico de 15 %, sob atmosfera de RVE. ....104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas bimetálicos compostos de metais de transição e nobres (adsorvatos/substratos).....	33
Tabela 2: Relação dos catalisadores preparados.....	39
Tabela 3: Condições de aquisição dos espectros de EXAFS, bordas do Co e Ni. ....	47
Tabela 4: Parâmetros dos espalhamentos considerando nos ajustes de EXAFS. ....	50
Tabela 5: Resultados de área superficial, volume de poros e diâmetro médio poros medidos por isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> . ....	56
Tabela 6: Posições da borda K do Ni. ....	76
Tabela 7: Parâmetros ajustados para as amostras monometálicas de Ni em diferentes teores. ....	82
Tabela 8: Parâmetros ajustados para os espectros a temperatura ambiente em função da composição metálica. ....	85
Tabela 9: Taxa média de formação de carbono, calculada a partir de TGA, e relação de intensidades das bandas D e G, obtido através de espectroscopia Raman. ....	101

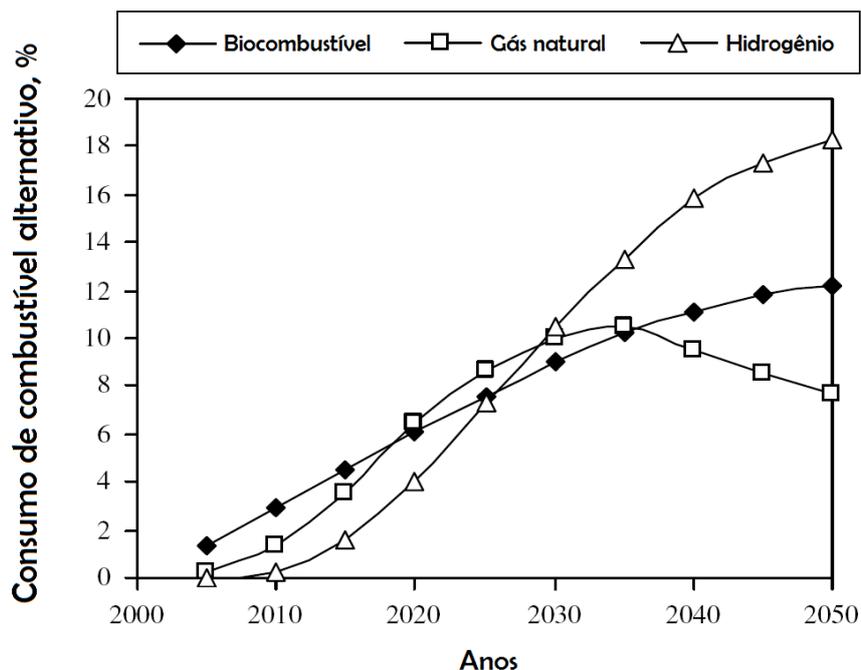
## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade científica tem buscado cada vez mais o desenvolvimento de fontes alternativas de energia que sejam mais limpas e representem menores danos ambientais, as quais visam diminuir a dependência mundial dos combustíveis derivados do petróleo.

Nesse contexto, surge o hidrogênio ( $H_2$ ), que por ter a capacidade de armazenar a maior quantidade de energia por unidade de massa ( $120,7 \text{ kJ g}^{-1}$ ) [1, 2] vem sendo muito pesquisado para seu uso na geração de energia em células a combustível, gerando água como produto [2]. De acordo com Demirbas o uso difundido do  $H_2$  como fonte de energia pode amenizar as mudanças climáticas globais e a qualidade do ar [3]. Além disso, o  $H_2$  ainda é utilizado em outros processos industriais, como no hidrotreamento do petróleo; na hidrogenação de olefinas e na síntese da amônia [2].

Demirbas sugere que o  $H_2$  provavelmente dominará o setor de transporte nos próximos anos [3]. Segundo uma projeção para 2050, em escala global (Figura 1), o consumo deste combustível crescerá muito em relação a outros combustíveis alternativos. Embora o processo de produção de  $H_2$  seja mais caro, o desenvolvimento de novas tecnologias (como a produção a partir de biomassa) deve tornar o combustível mais competitivo e efetivo em uma visão futurista.

## Introdução



**Figura 1:** Projeção dos combustíveis alternativos comparados ao consumo automotivo total (adaptado de [3]).

Dentre os vários métodos de produção de hidrogênio, a obtenção a partir dos processos de reforma é atualmente o mais eficiente. Dentre estes, podemos citar: a obtenção a partir de gás natural que representa aproximadamente 48% da produção mundial; 30% a partir do petróleo; 18% são provenientes de carvão, e somente 4% obtidos a partir da eletrólise da água [4]. Deste modo, devido à sua abundância, o gás natural torna-se a matéria-prima mais utilizada [5, 6]. Como processos alternativos, citam-se a produção a partir da reação de reforma a vapor de etanol (RVE); e a partir de biomassa, de onde se tem uma vasta variedade de substratos.

O processo RVE (Eq. 6) se torna interessante para produção de  $H_2$  [1, 7, 8], visto que é um processo realizado em condições mais brandas do que a reforma a vapor do metano e porque o etanol é renovável.

## Introdução

A maior dificuldade das reações para produção de  $H_2$  é encontrar catalisadores estáveis, ou seja, resistentes ao acúmulo de carbono e seletivos para a formação de  $H_2$ . Na reação RVE a formação de carbono pirolítico na superfície do catalisador ocorre devido à quebra de ligações C-C e C-H da molécula de etanol e à falta de oxigênio suficiente para oxidar (gaseificar) o C na superfície, o que impede o progresso da reação.

O catalisador, no geral, é composto de partículas de metais de transição e metais nobres (ou seus óxidos) suportados – ancorados – em uma matriz de óxido de metais alcalinos, alcalino-terrosos, terras raras ou alumínio e silício, que constitui um material cerâmico.

Os estudos para a geração de  $H_2$  através da RVE tem sido realizados em catalisadores a base de Ni suportados em óxidos metálicos [7, 9-11], mas sobretudo sobre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; a adição de metais nobres ao Ni é bastante relatada [12-15], geralmente com o objetivo de aumentar o grau de redução do Ni – com a adição de Pt, Pd e Rh – e então aumentar a disponibilidade de sítios para a reação [16-18]. Porém, o maior número de sítios metálicos leva a uma maior formação de carbono.

A adição de Cu foi estudada nos catalisadores bimetálicos Cu-Ni [19-21]. Os autores relatam que o Cu tem a função de promover a formação de acetaldeído a partir do etanol em maior extensão e o Ni tem a função de promover a ruptura da ligação C-C; esta modificação, no entanto, não traz grandes avanços frente a um catalisador de Ni puro. Pode-se também promover com metais como Au ou Ag visando estabilizar a densidade eletrônica superficial do Ni e tornar o carbono mais reativo, o que facilita a

## Introdução

limpeza da superfície para a reações de reforma do metano [7, 22-23]; este efeito, no entanto é acompanhado de queda na atividade catalítica devido a diminuição de sítios de baixa coordenação devido a formação de liga superficial.

Catalisadores a base de Co também vem sendo aplicados à RVE [24-29]. Sabe-se que os catalisadores de Co se oxidam facilmente [27-29]. Da mesma maneira que no Ni, Co suportado em diversos materiais, e promovido com metais nobres e não nobres são estudados e os efeitos são semelhantes aos de Ni promovido.

Recentemente, Ávila-Neto e colaboradores [25, 29] têm mostrado que a formação de carbono é menor na reação de reforma do etanol com co-alimentação de O<sub>2</sub> (reforma oxidativa do etanol, ROE). Os autores sugerem que a razão Co<sup>2+</sup>/Co<sup>0</sup> governa as taxas de ativação do etanol e de oxidação do carbono, levando a um equilíbrio que torna o sistema mais estável.

Ambos os metais (Ni e Co) promovem a quebra das ligações C-H, mas tem a habilidade de promover a clivagem da ligação C-C devido ao seu estado eletrônico, característica essencial que um catalisador para reforma de etanol deve exibir [7]. Nos dois casos o problema da deposição de C é dominante na perda de estabilidade.

A escolha de um suporte deve levar em conta a resistência à mobilidade das partículas metálicas e a sua resistência térmica. O suporte deve proporcionar uma boa dispersão das partículas metálicas e evitar a sinterização destas em reação. Para a reação RVE o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem sido amplamente utilizado com catalisadores de Ni [7, 9-13]. Em catalisadores de Co, observa-se

## Introdução

que o Co que se oxida em reação se difunde na estrutura da alumina reagindo com o óxido, formando  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , o que leva a perda de sítios disponíveis para reação e conseqüentemente causando perda de atividade [15, 27, 29]. Assim suportes com menor reatividade com o NiO e CoO e resistência à mobilidade das partículas metálicas são preferidos, como  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , MgO. A promoção da alumina também é bastante relatada, com metais alcalinos-terrosos como Mg, Ca, K, ou terras raras como La, Ce, Zr [9, 13].

O uso de suportes que possuem ligação metal-oxigênio lábil, ou promoção com tais metais, como o  $\text{CeO}_2$  também pode atuar na limpeza da superfície, já que o oxigênio pode ser doado à partícula para oxidar o carbono [25-29]. O uso de suportes de  $\text{CeO}_2$  ou promovidos com Ce melhora consideravelmente a estabilidade da reação ROE, atuando no controle da deposição de carbono, devido a capacidade de estocagem de oxigênio desse material [25-29].

A interação metal-suporte tem um importante papel na estabilidade dos catalisadores. Vários trabalhos na literatura relatam que o efeito de Forte Interação Metal-Suporte (SMSI) é o responsável por evitar não só a sinterização das partículas como o decréscimo da deposição de carbono, possivelmente pela diminuição do tamanho de partícula [15, 31-32].

Nosso grupo tem mostrado nos trabalhos com reforma do etanol com catalisadores de Ni e Co que a desativação por formação de carbono ocorre de forma drástica; Ni promove a formação de metano, que diminui a seletividade para  $\text{H}_2$ . O mesmo catalisador com Co mostra uma promoção da reação de reforma em menores temperaturas, porém, além da formação de depósitos de

## Introdução

carbono, este catalisador desativa também pela oxidação da fase metálica. A promoção da alumina com Ce tem-se mostrado efetiva para a reação ROE, sistema no qual o  $\text{CeO}_x$  oxida o carbono, e o oxigênio co-alimentado recicla o óxido [29]; além disso, o tamanho de partícula parece ser uma variável importante na resistência ao coque, demonstrado por catalisadores de nanopartículas de Co de diferentes tamanhos médios suportados em sílica [24].

No entanto, para a RVE, Liberatori e colaboradores [7] observaram que a adição de prata (Ag) ao catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na tentativa de diminuir a densidade eletrônica não é efetiva, como Parizotto *et al.* [23] mostraram para a reforma de metano. A Ag tem o efeito de diminuir a ativação da água, e como a ativação do metano só ocorre em altas temperaturas, encontra-se um catalisador equilibrado; já no caso do etanol, que é facilmente ativado, a falta de água adsorvida na superfície faz com que ocorra a decomposição do etanol em maior extensão, levando a formação de carbono.

Deste ponto de vista, os resultados indicam que o ponto chave é a obtenção de catalisadores equilibrados cineticamente. Assim, a conversão do reagente e a boa disponibilidade de oxidante devem ser controladas, para que se tenha a oxidação do carbono formado de forma eficiente, evitando o seu acúmulo.

Devido à característica oxidante do Co, a sua adição a um catalisador de Ni promoveria uma melhor oxidação do carbono acumulado em superfície. Assim, em um catalisador bimetálico Co-Ni o efeito de oxidação do Co pode controlar a formação de coque em uma interface Co-Ni, mantendo a alta atividade do Ni para a reação RVE.

## Introdução

Sistemas semelhantes têm sido investigados nas reações de reforma do metano. A literatura relata que é formado um espinélio,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , durante a calcinação e que uma vez reduzido este espinélio dá origem a uma liga NiCo [15, 31-35]. Isto causa uma redução mais facilitada nestes materiais [15]. Takanabe [34, 35] e colaboradores encontraram que a distribuição de produtos e deposição de carbono é bastante dependente da composição Co/Ni, sendo que a maior estabilidade é encontrada para os catalisadores bimetálicos. Embora estes sejam resultados bastante interessantes, maiores informações sobre o sistema, como porque estes catalisadores são mais estáveis, não é dada.

Assim, são identificadas três variáveis neste contexto: i) o grau de redução dos catalisadores; ii) o tamanho de partícula e iii) a composição metálica. Devido à diferentes propriedades eletrônicas que o par Co-Ni exhibe em relação aos metais isolados, o sistema merece atenção.

Deste modo, propomos a preparação de um sistema bimetálico Co-Ni em diferentes composições Co/Ni e um estudo sistemático sobre as propriedades de óxi-redução destes catalisadores durante RVE. O efeito do tamanho de partícula e sua correlação com a resistência a deposição de carbono também foi avaliada.

Objetivo

## **2. OBJETIVO**

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver catalisadores ativos e altamente estáveis para a produção de  $H_2$  a partir da reforma a vapor do etanol. Os catalisadores monometálicos (Ni e Co) e bimetálicos (Co-Ni) foram escolhidos para este estudo.

Os objetivos específicos deste trabalho são: i) entender as modificações das propriedades eletrônicas e de óxirredução durante a RVE e correlacionar essas propriedades com a atividade catalítica ii) entender o processo de desativação-estabilidade, que está ligado ao acúmulo de carbono, do catalisador durante a RVE.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Produção de H<sub>2</sub>

Conforme já mencionado na introdução, o H<sub>2</sub> é extensivamente utilizado em vários processos industriais de grande importância. Somente este fato justifica o desenvolvimento de novos processos para sua obtenção, mais sustentáveis ou eficientes.

No entanto, é devido à progressiva alta de preços do petróleo, desde o primeiro embargo durante os anos 70, que tem crescido o interesse no desenvolvimento de combustíveis alternativos e outras matrizes energéticas, então surge o interesse no H<sub>2</sub> [5]. Outro fator motivante é a alta quantidade de poluentes atmosféricos, como CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e compostos orgânicos voláteis, afetando a saúde pública e o meio ambiente [1, 2, 5].

A dependência dos combustíveis fósseis faz com que somente 10% da população mundial consuma por volta da metade do suprimento primário de energia; este fator, adicionado às mudanças climáticas comentadas são razões para o abandono do uso do petróleo [2].

Combustíveis alternativos, como o etanol, não são disponíveis em todos os lugares, sendo que derivados do petróleo ainda são os mais populares em muitos países. Isto leva a uma diversidade de produtos de partida para a produção de H<sub>2</sub>, assim, alguns autores associam o hidrogênio a um combustível universal [5, 6]. Então, este gás será uma excelente solução para a crise energética.

O hidrogênio foi utilizado no começo do século XX (obtido a partir de carvão e água) e combinado com CO para o aquecimento e iluminação residenciais. No entanto devido à facilidade do uso das fontes fósseis, essa composição foi abandonada. O interesse no uso de H<sub>2</sub> como combustível sintético se iniciou nos anos 70.

A alta reatividade da molécula H<sub>2</sub> causa a inexistência do gás isolado na Terra, sendo necessária sua obtenção a partir de outras matérias-primas. Sendo assim, o H<sub>2</sub> não é um combustível alternativo, mas um carreador de energia [5, 7].

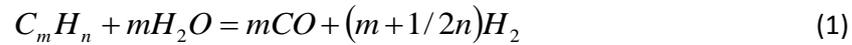
Embora seja possível utilizar H<sub>2</sub> na geração de energia em motores de combustão interna, seu uso nas células a combustível é atrativo devido à alta eficiência energética [6]. Células a combustível atuam como uma bateria para converter energia química em eletricidade.

Conforme já citado, a produção de H<sub>2</sub> ocorre basicamente a partir de reações de reforma e da eletrólise da água. No caso da eletrólise, energia elétrica é utilizada para quebrar a molécula H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, então os dois gases seriam reconvertidos em água em uma célula a combustível gerando eletricidade. Este método não faz muito sentido já que se necessita de eletricidade para gerar um gás, que tem a função de gerar energia elétrica na célula. Assim, os métodos baseados na reforma de hidrocarbonetos, principalmente o gás natural, são utilizados industrialmente.

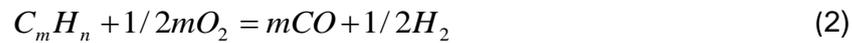
O uso de álcoois e outros derivados é então pesquisado, por razões já mencionadas. As reações a seguir são reações de reforma gerais de

hidrocarbonetos que podem ser utilizados para produção de H<sub>2</sub> (Eqs 1-3). O maior rendimento de H<sub>2</sub> é na reforma a vapor, objetivo deste estudo.

- Reforma a vapor



- Oxidação parcial



- Reforma autotérmica



A célula a combustível é um dispositivo que tem o funcionamento parecido com uma bateria. Ocorre uma reação entre um redutor (combustível) com um oxidante (geralmente O<sub>2</sub>), que fluem pelo dispositivo, na presença de um eletrólito, que permanece na célula. Outros combustíveis, como hidrocarbonetos e álcoois, e oxidantes, como cloro (Cl<sub>2</sub>) e dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) também podem ser utilizados [2].

A eficiência teórica da célula ( $\eta$ ) é determinada pela razão entre a variação de energia de livre ( $\Delta G^0$ ) e a variação de entalpia ( $\Delta H^0$ ) da reação química (Eq. 4), e o potencial teórico de reversibilidade ( $E^0$ ) é determinado pelo  $\Delta G^0$ , conforme Eq. 5, onde  $F$  é a constante de Faraday – 96485 C mol<sup>-1</sup>. Para o H<sub>2</sub>,  $\Delta G^0 = -237$  kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta H^0 = -286$  kJ mol<sup>-1</sup>, rendendo uma eficiência de  $\eta = 83\%$  e voltagem da célula  $E^0 = 1,23$  V [2].



$$-\Delta G^0 = n F E^0 \quad (5)$$

Em âmbito nacional, em 2002 foi criado o Programa Brasileiro de Células a Combustível (PROCaC) coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) com o objetivo de organizar e conduzir ações de ciência e tecnologia neste tema [36]. Um exemplo de ação concreta é o convênio entre o Ministério de Minas e Energia (MME), a Empresa Metropolitana de Transporte Urbano (EMTU/SP), a Universidade de São Paulo (USP) e a Companhia Elétrica de São Paulo (Cesp), firmado em 1993, com o objetivo de desenvolver um projeto piloto de H<sub>2</sub> para uso no transporte coletivo urbano. Atualmente, alguns coletivos já circulam nas ruas de São Paulo movidos a H<sub>2</sub>. O principal desafio nesta iniciativa é o preço dos veículos movidos à células a combustível, que custa por volta de US\$ 2 milhões, enquanto um ônibus movido a diesel custa US\$ 53 mil e um ônibus a gás custa US\$ 75 mil, para os padrões brasileiros. No entanto, a vida média de um veículo convencional é de 5 anos enquanto a de um ônibus elétrico é de 20 anos [36].

Ainda há vários desafios na chamada economia do hidrogênio. A própria produção do gás gera opiniões diversas [2]. Embora a eletrólise da água seja o método mais eficiente, é necessária eletricidade – que já é uma fonte secundária de energia – para gerar H<sub>2</sub>; a produção por reações de reforma, processo mais viável até agora, gera custos com a implantação de grandes plantas industriais, o desenvolvimento de catalisadores baratos e estáveis – em parte, objetivo deste trabalho – e a disponibilidade de produtos de partida renováveis. Deixando de lado este problema, ainda há questões como o transporte e estocagem devido a medidas de segurança elevadas, já que o gás é extremamente inflamável. O próprio desenvolvimento de células a

combustíveis e de carros que utilizem esta tecnologia de maneira eficiente é outra questão.

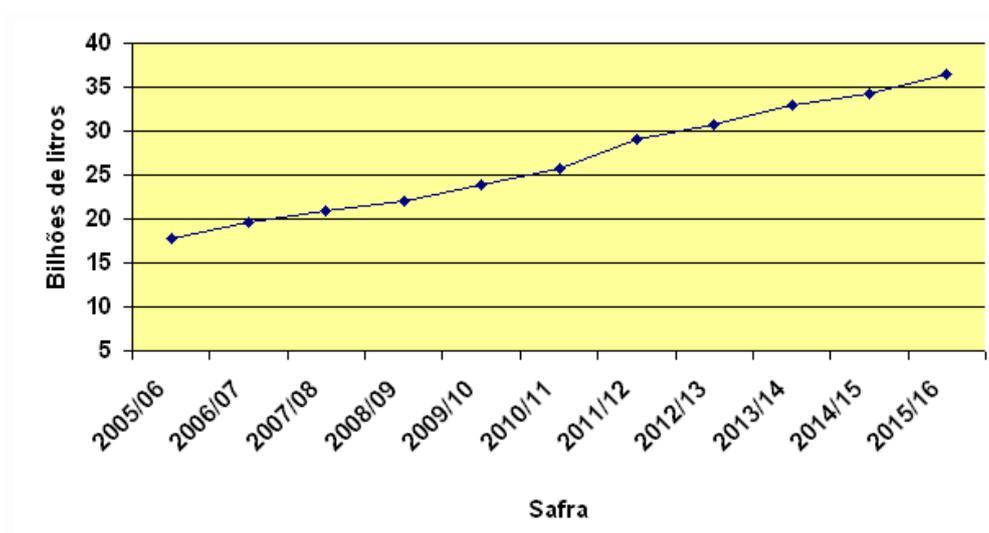
### **3.2. Reações de reforma do etanol**

O setor sucroalcooleiro brasileiro é bastante dinâmico, representando uma boa parcela da atividade agrícola paulista e nacional. Dados do Instituto de Economia Agrícola (IEA) mostram que na safra de 2004/05 foram colhidas 378,5 milhões de toneladas de cana-de-açúcar em uma área plantada de 5,4 milhões de hectares. O beneficiamento da cana produziu 26,2 milhões de toneladas de açúcar e 15,2 bilhões de litros de álcool etílico. O mercado interno com relação ao etanol tem se destacado devido ao preço competitivo em relação à gasolina. T tamanha demanda faz com que seja necessário disseminar a tecnologia de produção, assim pretende-se tornar a cana-de-açúcar uma *commodity* internacional [37].

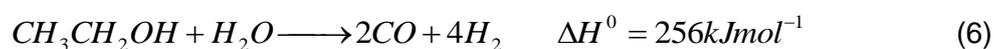
Uma projeção realizada pelo IEA para 2015 indica que as estimativas para a produção brasileira de álcool sejam de cerca de 36 bilhões de litros, e estima-se que a exportação seja da ordem de 8 bilhões de litros. Assim, a tendência de crescimento anual médio da produção brasileira é de 7,4% (Figura 2).

A produção de H<sub>2</sub> a partir do etanol não só é ambientalmente amigável, já que há um reciclo do CO<sub>2</sub> gerado no processo pela planta, como também abre novas oportunidades na utilização de fontes renováveis globalmente disponíveis [1].

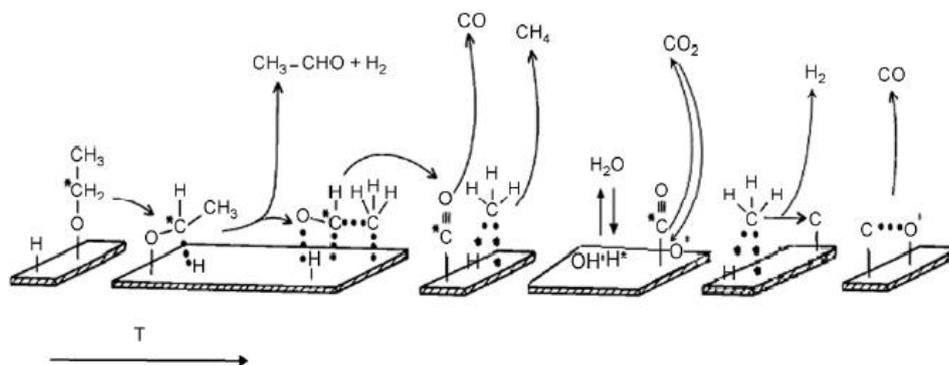
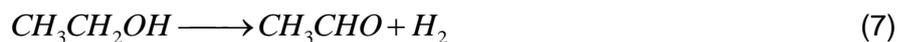
A RVE pode ser representada pela Eq. 6, que acoplada com a reação de deslocamento gás-água (*shift*), Eq. 10, fornece um rendimento teórico de 6 mols de H<sub>2</sub> por mol de etanol. Como já dito anteriormente, é uma reação bastante complexa.



**Figura 2:** Projeção de produção de álcool no Brasil entre as safras 2005/06 e 2015/16 (IEA, 2009).

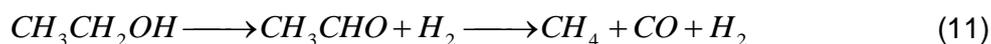


Uma rota reacional proposta para esta reação (Eq. 3 a 6), mostrado na Figura 3, envolve a adsorção do etanol sobre a superfície do catalisador, ocorrendo a desidrogenação e ruptura da ligação C-C, o que resulta na formação de dois radicais com diferentes reatividades, denominados formil (CH<sub>y</sub>O) e metil (CH<sub>x</sub>); o radical formil pode formar CO e o metil forma CH<sub>4</sub>. A seguir, ocorre a ativação da água, que desidrogena o metano e produz H<sub>2</sub> [7, 24]



**Figura 3:** Representação da rota reacional sugerida para a RVE [7].

A reação RVE não catalítica, ou seja, a degradação homogênea do etanol ocorre em temperaturas maiores que 600°C [7], formando basicamente CO, CH<sub>4</sub>, e etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), que são produtos típicos da desidrogenação do etanol a acetaldeído, Eq. 11, e desidratação a etileno, Eq. 12, respectivamente. Tipicamente, a RVE catalisada é reportada em temperaturas ligeiramente abaixo deste valor [7, 29]. As duas reações não devem competir, e o rendimento de H<sub>2</sub> é consideravelmente maior na reação catalítica.



Outros processos com etanol para produzir H<sub>2</sub> são a oxidação parcial e a reforma autotérmica, ou oxidativa. Na reação parcial (Eq. 13), o etanol é

reagido com O<sub>2</sub>, em baixa proporção, para produzir H<sub>2</sub> e CO [34]. A oxidação completa do etanol a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O é promovida em alguma extensão com a finalidade de fornecer calor ao sistema, diminuindo a quantidade de calor externo necessária ao sistema.



Já na reforma oxidativa do etanol (ROE) ocorre co-alimentação de O<sub>2</sub> à mistura H<sub>2</sub>O/EtOH (Eq. 14), que é a junção da RVE, oxidação total do etanol e *shift*. A primeira vantagem da ROE é diminuir a energia necessária ao sistema, já que no balanço, a ROE é uma reação exotérmica. No entanto, recentemente tem-se mostrado que a adição de oxigênio ao sistema também diminui a deposição de carbono, já que o O<sub>2</sub> oxida o C superficial; esta oxidação pode ser intermediada por um suporte com capacidade de estocagem de oxigênio, levando a uma menor taxa de formação de carbono.



### 3.3. Catalisadores ativos para RVE

Dentre os catalisadores utilizados para as reações estudadas neste trabalho, estão aqueles baseados em metais de transição, tais como os metais nobres rutênio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), irídio (Ir) e platina (Pt) – e metais não nobres como níquel (Ni) e cobalto (Co), suportados em óxidos de metais,  $\gamma$ -alumina, óxido de magnésio, zircônia, lantânia, e outros materiais como sílica, argilas pilarizadas, zeólitas [9, 21, 24, 39].

Catalisadores de Ni são bastante atrativos frente aos demais por serem de baixo custo e apresentarem boa atividade [7, 16, 40] por este motivo, são os mais utilizados industrialmente. Convencionalmente, tais substâncias são obtidas a partir de impregnação via úmida ou via seca de um sal precursor do elemento níquel no suporte desejado.

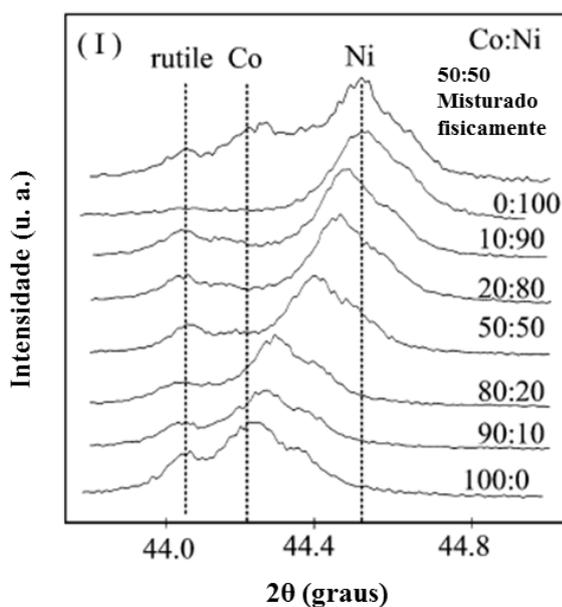
No entanto, um catalisador eficiente deve ser bastante seletivo para hidrogênio, operar em condições mais brandas, e não sofrer acúmulo de carbono na superfície, o que ainda é um desafio [7].

Liberatori *et al.* [7] relatam que a seletividade para o hidrogênio segue a ordem:  $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt}$ . Deste ponto de vista, justifica-se o uso de materiais à base de Ni e Co.

Especificamente sobre os catalisadores bimetálicos Ni-Co, há três vantagens principais relatadas em literatura: (i) o catalisador bimetálico aumenta a seletividade para  $\text{H}_2$  através da diminuição da formação de  $\text{CH}_4$  [44, 45]; (ii) resistência a oxidação do metal em reação [15, 34]; e (iii) resistência a formação de coque [34, 46-48].

Segundo Takanabe [34], existe a formação de liga neste par Co-Ni sobre  $\text{TiO}_2$ , o que é a principal explicação para a melhora nas propriedades catalíticas do material; este composto foi observado através de difração de raios X, como mostra a Figura 4. O pico relativo à reflexão de  $\text{Co}^0$  ou  $\text{Ni}^0$  nas amostras bimetálicas se desloca para um ângulo intermediário entre as posições dos dois metais o que segundo os autores prova a formação de liga. Althenayan e colaboradores encontraram o mesmo resultado [33]. Zhang e colaboradores [32] demonstraram a partir de resultados de espectroscopia por

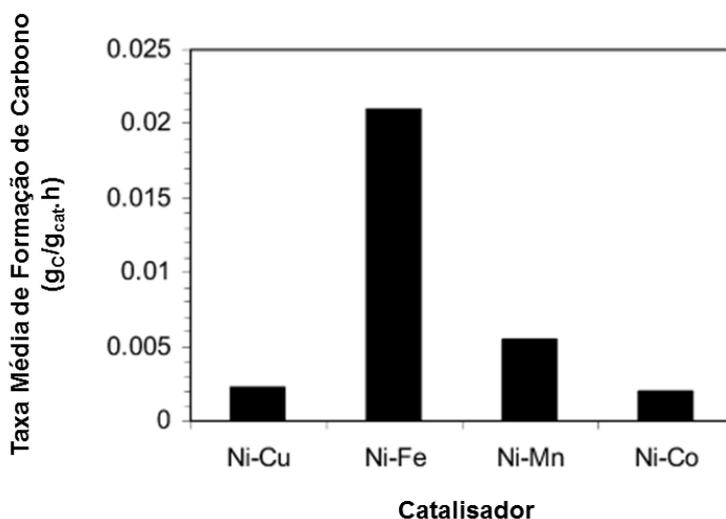
emissão de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos catalisadores monometálicos de Ni e Co, no teor de 7% e 10% respectivamente, que predominam espécies  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  em cada amostra. Já em um catalisador bimetalico Ni-Co, nos teores de 4 e 5% respectivamente, são encontradas espécies  $\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , o que segundo os autores indica uma transferência de carga entre os dois metais e este efeito é o responsável por evitar a oxidação dos metais em reação e indica que houve formação de liga entre os metais.



**Figura 4:** Difratogramas de raios X para Co-Ni/TiO<sub>2</sub> com diferentes razões Co/Ni. Adaptado de [34].

Sobre a performance catalítica, Zhang também observou que catalisadores à base de Ni promovido com Co são mais ativos em termos de atividade e estabilidade do que com Fe, Mn e Cu para a reação de reforma seca do metano (reforma com CO<sub>2</sub>) em um teste de estabilidade de 2000 h. Segundo os autores, além da formação da liga há também um aumento da dispersão metálica, uma forte interação metal-suporte e um menor tamanho de

cluster metálico [32]. Neste conjunto de amostras, os catalisadores bimetálicos Ni-Co sofrem muito pouca deposição de carbono.



**Figura 5:** Taxa média da formação de carbono em diferentes catalisadores bimetálicos durante 28 h de reação. Condições reacionais: T=750°C, P=1 atm, F=5,5 L/h, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/1/1, 0,05 g de catalisador.

### 3.4. Desativação de catalisadores

A desativação dos catalisadores para reforma a vapor do etanol ocorre principalmente devido à sinterização, à oxidação da fase metálica, e à deposição de carbono na superfície [15, 23-24, 29, 41].

A sinterização é um processo no qual altas temperaturas fazem com que os cristalitos da fase ativa cresçam, o que acarreta na perda de área superficial, e ainda leva à dilatação de poros de suporte, que também leva à perda de área superficial. Além disso, as altas temperaturas podem causar o colapso entre a fase ativa e o suporte, formando espinélios altamente estáveis e de difícil redução, o que notavelmente ocorre em catalisadores de Co [15,

29]. Esses processos de desativação ocorrem acima de 500°C e são acelerados pela presença de vapor de água, sendo geralmente cineticamente lentos e irreversíveis [23]. Assim sendo, torna-se mais fácil evitar o processo do que tentar revertê-lo [42].

Uma excelente estratégia para evitar a sinterização é utilizar suportes que não permitam a migração das partículas da fase ativa e elevada estabilidade térmica. Isso pode ser alcançado pela dopagem com outros metais ou óxidos metálicos que vão evitar essa migração. Alguns trabalhos mencionam a modificação de suportes, como a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com a dopagem por Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ga<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup> [23, 43]

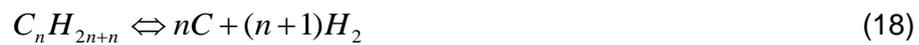
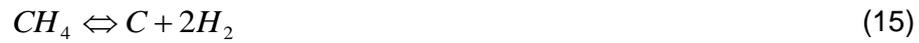
No entanto, a formação de coque, item a seguir, é o principal fator que leva à perda de atividade [7, 21, 29]. Isso é agravado devido à alta susceptibilidade à deposição de carbono de metais não nobres como Ni e Co, que acabam catalisando a formação de nanofibras e nanotubos de carbono [23].

#### *3.4.1. Deposição de carbono*

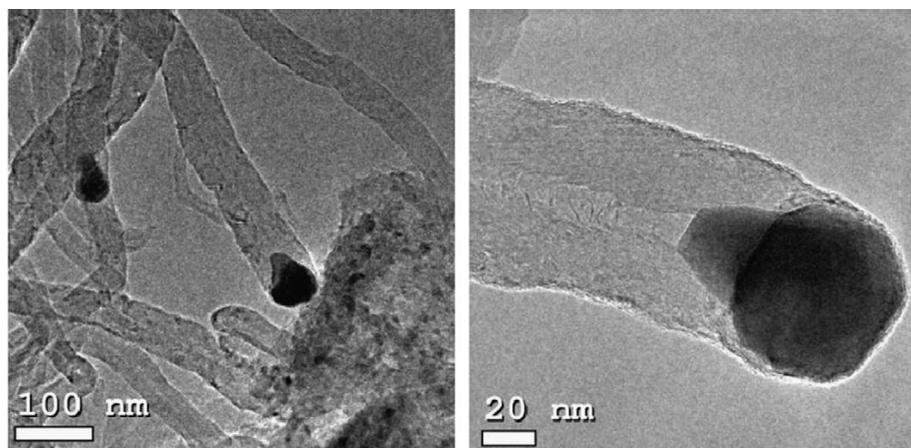
Desde que a deposição de carbono é o maior fator de desativação em reações de reforma, uma descrição dos mecanismos envolvidos e um estudo experimental são necessários.

A formação de coque ocorre em etapas, como evidenciado por Trimm [49] nas reações abaixo (Eq. 15 a Eq. 18), para a reforma de metano. Desde

que um dos radicais formados na reforma a vapor do etanol é o metil, estas reações são válidas.



Segundo o autor, inicialmente ocorre adsorção e quebra de ligações C–H na superfície do Ni. Então ocorre a formação de espécies de  $C_\alpha$ , altamente reativo, que são gaseificadas e vão formar CO. Porém, o excesso dessas espécies pode ser polimerizado em  $C_\beta$ , menos reativo, que se acumula na superfície do níquel. Isso é essencial no crescimento de carbono do tipo *whisker* – filamentosso (Figura 6), que é a forma mais destrutiva de catalisadores de níquel para reforma a vapor [7, 23].

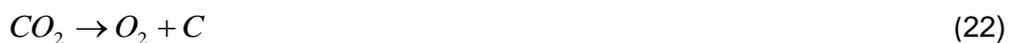
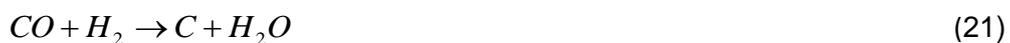


**Figura 6:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de catalisador de Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , usado em teste de estabilidade da reforma a vapor do metano, a 600 °C por 6h [23].

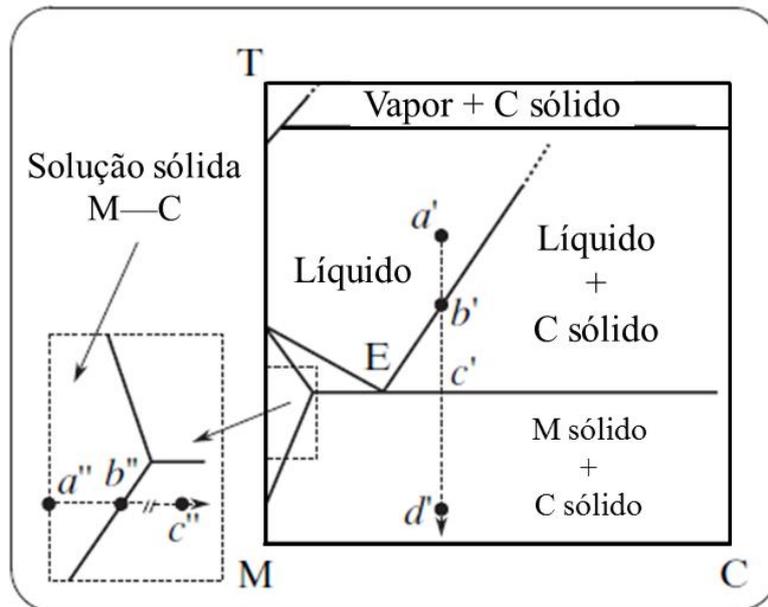
Trimmm [49] ressalta a observação de traços de carbeto de níquel. Adicionalmente, é conhecido que carbeto de ferro é a espécie que leva à formação de coque em catalisadores à base deste metal. Assim sendo, considera-se que o carbeto de níquel é um importante intermediário no processo de formação de coque [49, 50], e evitá-lo é um importante passo na supressão da deposição.

Já no caso do etanol, a formação de coque é favorecida em baixas temperaturas reacionais, e baixas razões H<sub>2</sub>O/Etanol [7]. Outro fator que contribui é o caráter ácido ou básico do suporte utilizado [41]. Verifica-se que suportes ácidos, como a alumina, podem favorecer a desidratação de etanol a etileno, uma reação indesejada, e sua oligomerização [21, 41]. A formação de coque também está associada ao desproporcionamento do CO, ou reação de Boudouard (Eq. 20) ou decomposição do metano [21]. As Eq. 19 a 22 mostram outras possíveis reações que depositam carbono.

Porém, nanotubos e nanofibras de C tem propriedades únicas como alta resistência química, alta condutividade elétrica, elevada área superficial, e resistência mecânica.



A Figura 7 mostra um diagrama de fases metal-carbono generalizado considerando os processos de formação de carbono em uma partícula metálica. Segundo Kuznetsov [51] e colaboradores, para o caso de formação a partir de hidrocarbonetos ou decomposição do CO sobre metais, o caminho  $a'' \rightarrow b'' \rightarrow c''$  é efetivo.



**Figura 7:** Diagrama de fases metal-carbono (M—C). Adaptado de [51].

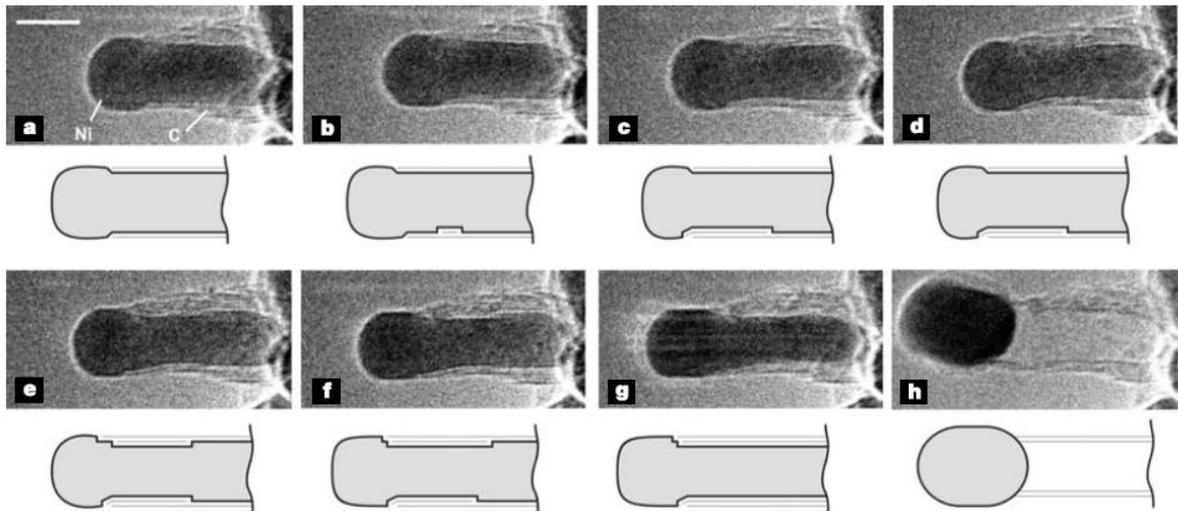
O primeiro estágio envolve o enriquecimento da partícula metálica sólida com carbono e a formação de uma solução sólida metal-carbono (região  $a'' - b''$ ); a concentração de equilíbrio é determinada pelo ponto  $b''$ . Depois de alcançar o mais alto grau de saturação com carbono, o processo de formação de carbono inicia (região do ponto  $c''$ ).

Os mecanismos para este processo, relatados em literatura, podem ser agrupados nos seguintes grupos [52].

- 1) Mecanismos que envolvem a etapa de dissolução do C no *bulk* de uma partícula metálica independentemente da fonte de carbono.

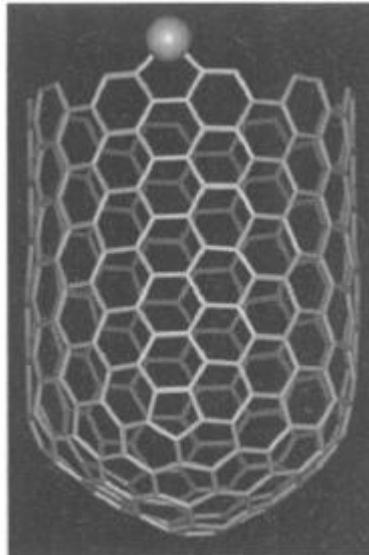
Neste caso, a principal força motriz é a existência de gradientes de temperatura e concentração em uma partícula metálica com o C dissolvido nela. O gradiente de temperatura é proveniente do aquecimento local onde o hidrocarboneto é decomposto; a presença desse gradiente leva ao gradiente de concentração de carbono dissolvido no *bulk* da partícula metálica. A difusão do C dissolvido é o passo determinante do crescimento do filamento de carbono.

- 2) Envolve mecanismos que incluem a etapa de difusão do carbono ao longo de uma superfície de uma partícula metálica. Microscopia eletrônica de transmissão em condições ambientais (ETEM) provou que a interação entre as partículas de  $Fe_xO_y$  e carbono amorfo a 650 °C leva a migração das partículas metálicas em forma “líquida” com a formação de caminhos de grafite (Figura 8); a migração da partícula metálica relativa a matriz de carbono é acompanhada pela dissolução do carbono [52].
- 3) Mecanismos nos quais a partícula metálica somente participa na nucleação do filamento ou tubo e não participa no processo de crescimento. Uma partícula inicia o processo de formação de um primeiro tubo consistindo de camadas de grafite recobrimdo a partícula. O crescimento ocorre via adição de átomos de carbono à superfície “externa” do tubo crescente, sem participação da partícula metálica. Este mecanismo só é possível em átomos livres ou pequenos *clusters* metálicos.



**Figura 8:** Imagens de TEM *in situ* mostrando uma nanofibra de carbono tipo *whisker*, sobre um catalisador de Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Imagens de a-h ilustram o processo de alongação/contração. Os esquemas desenhados em cada imagem ajudam a localizar a interface Ni-grafeno. As imagens foram adquiridas nas condições CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> 1:1 em uma pressão total de 1.6 torr com a amostra aquecida a 536 °C e com uma taxa de 2 frames s<sup>-1</sup>, barra de escala – 5 nm [54].

- 4) Formação de nanotubo de parede única. Um cluster de várias partículas metálicas se move ao longo da extremidade aberta do nanotubo e continuamente liga átomos da C na fase gasosa (Figura 9) [53]. O átomo de Ni (ou Co) mantém o tubo aberto mudando de posição rapidamente na borda aberta e fazendo com que qualquer pentágono ou outra estrutura local sejam rearranjados a hexágonos.



**Figura 9:** Visão de um núcleo crítico de nanotubo de carbono de parede única (SWNT) com um átomo de Ni quimissorvido na borda aberta. O nanotubo mostrado contém 310 átomos [53].

O mecanismo geralmente aceito para formação dos filamentos de carbono tem as etapas de adsorção de hidrocarbonetos, ou álcoois; conversão da molécula a C via reações superficiais, com subsequente segregação do C superficial para camadas mais próximas da superfície e difusão do carbono através do Ni; então, precipitação no lado da partícula que está em contato com o suporte. Abaixo, são relacionadas às reações que ocorrem no processo, segundo Chen *et al.* [55].

- Reações superficiais:





- Dissolução/segregação



onde  $C_{Ni,f}$  é o carbono dissolvido na parte exposta da partícula

- Difusão do carbono através do Ni



onde  $C_{Ni,r}$  é o carbono dissolvido na interface metal-suporte.

- Precipitação/dissolução do C



onde  $C_f$  é o carbono que constitui o filamento

- Formação de carbono encapsulante



onde n é tamanho de cluster C-S.

### **3.5. Estratégias para evitar a desativação**

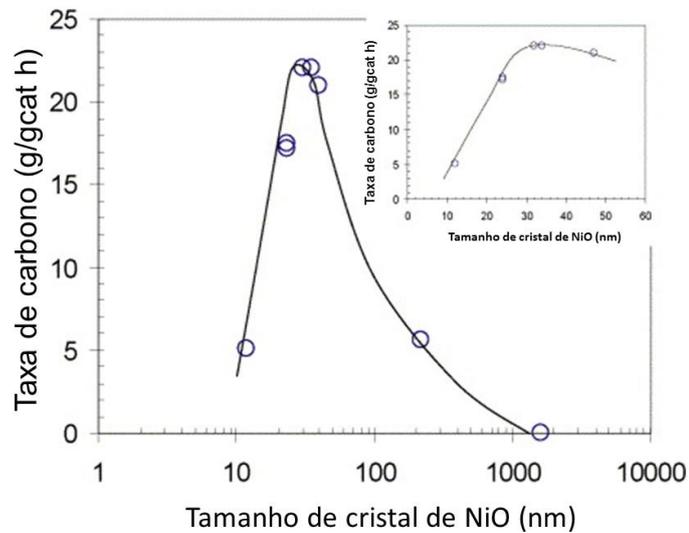
Entre as estratégias para supressão ou diminuição do carbono formado em reação, podem ser citadas a modificação de suportes, a diminuição do tamanho de partícula ou a promoção da fase ativa com outros metais.

#### *2.5.1. Variação do tamanho de partícula*

Um dos fatores mais relatados em literatura que influencia a formação dos nanotubos é o tamanho da partícula metálica que catalisa sua formação. Chen e colaboradores [55] relatam que o rendimento de carbono produzido através da decomposição de  $\text{CH}_4$  sobre catalisadores de Ni encontra um máximo em partículas na faixa de 20-60 nm, e o ponto ótimo, medido experimentalmente, é em 34 nm (Figura 10). Segundo os autores o tamanho causa mudança nas propriedades termodinâmicas das nanofibras de carbono devido à energia de tensão externa das nanofibras de C. De modo geral, o diâmetro de partícula é o mesmo da nanofibra.

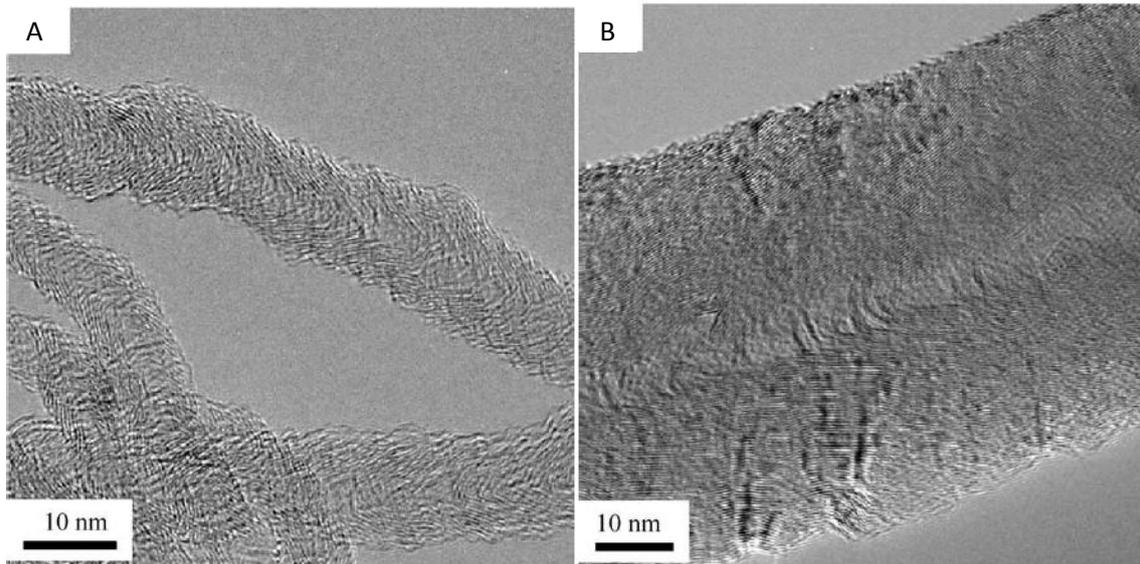
Partículas menores promovem uma maior área superficial metálica, o que é importante para as reações superficiais e a um menor comprimento de difusão, causando uma maior taxa de carbono. Por outro lado, partículas pequenas levam a uma maior temperatura necessária para o início da nucleação das NFC devido à alta concentração de saturação das NFC, o que leva a uma baixa força motriz para a difusão de carbono resultando em maior cobertura. Isto aumenta a formação de carbono encapsulante via polimerização

do carbono superficial (Eq. 32). Consequentemente, uma menor taxa máxima de carbono é alcançada.



**Figura 10:** Efeito do tamanho de partícula de NiO na taxa inicial de formação de carbono [55].

No entanto, independentemente do tamanho da partícula, a estrutura do nanotubo parece ser a mesma. A estrutura de uma nanofibra é denominada *fishbone*; os planos de grafeno são orientados em um ângulo de cerca de 45° com relação ao eixo da fibra. A Figura 11 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanofibras produzidas sobre partículas de diferentes diâmetros [55].



**Figura 11:** Imagens de TEM de NFC produzidas a partir da decomposição do  $\text{CH}_4$  sobre catalisadores de Ni de diferentes tamanhos médio de partícula. A: 12 nm; B: 23 nm [55].

A dependência da variação de energia livre do grafite com o tamanho de partícula pode ser expressa a partir da Eq. 23.

$$\Delta G_C = \frac{\gamma M}{\rho} \frac{1}{D} + \mu^* \quad (33)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial; M é a massa molar;  $\rho$  a densidade; D é o diâmetro do filamento de carbono; e  $\mu^*$  é a contribuição dos defeitos da estrutura comparado com grafite. Quanto maior o tamanho de cristal, mais próximas do grafite são as propriedades termodinâmicas [55].

Ribeiro *et al.* [24] também mostraram que a diminuição do tamanho de partículas em catalisadores de Co diminui a formação de carbono; além disso, partículas pequenas favorecem a hidrogenólise do etanol (Eq. 11) e ativação

da H<sub>2</sub>O. A taxa média de formação de carbono diminui proporcionalmente à diminuição do tamanho de partícula, na ordem: 7,8 nm > 6,1 nm > 3,2 nm.

### 2.5.2. Formação de ligas

A formação de ligas na superfície e *bulk* vem sendo muito pesquisada e tem fornecido bons resultados frente à deposição de carbono para as reações de reforma de hidrocarbonetos. [23, 49, 56].

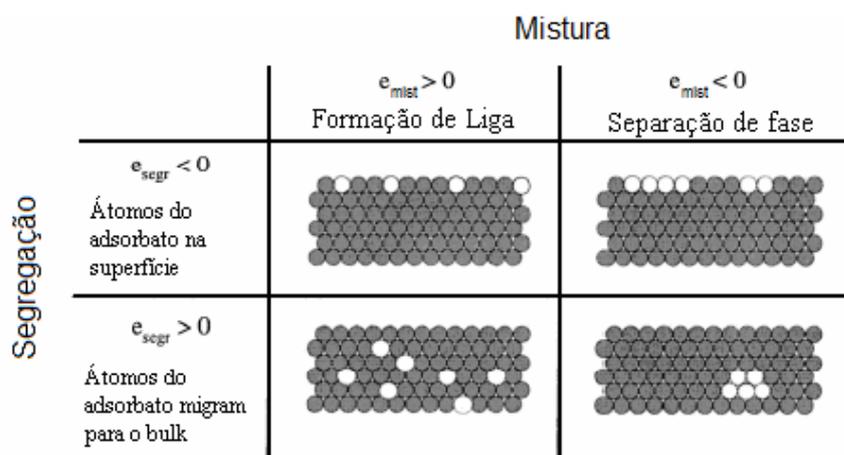
Trimm [49] sugere que a formação de ligas se dê somente na superfície do níquel, já que é nesta superfície que ocorre a formação do carbeto de níquel, que segundo ele é o composto chave na formação de carbono. Assim, pretende-se que o dopante segregue até a superfície. Logo, pequenas quantidades de metais como Pt, Ir, Sn, Ge, Sb, Bi, Ag e Zn, entre outros, são utilizados.

A escolha do metal dopante deve levar em conta a energia de segregação e a energia de mistura (Figura 12). Quanto à energia de segregação, têm-se as seguintes possibilidades [57]:

- $e_{\text{segr}} > 0$ , a energia livre da superfície aumenta com a adição de outro componente, levando à uma configuração menos favorável, formando ligas *bulk*;
- $e_{\text{segr}} < 0$ , mostram que o metal adsorvido atua diminuindo a energia livre da superfície, uma situação mais favorável.

A energia livre de mistura é o incremento de energia causado pela ligação entre diferentes átomos. É a diferença entre a energia livre de uma superfície para uma camada em liga e para uma fase separada [57]. Assim,

- $e_{\text{mist}} > 0$ , ganha-se energia na formação de ligas misturadas;
- $e_{\text{mist}} < 0$ , a perda de energia é evitada pela separação das fases.



**Figura 12:** Esquema representando os comportamentos de sistemas bimetálicos frente às energias de segregação e de mistura. Adaptado de [57].

A Tabela 1 mostra quais sistemas bimetálicos são possíveis, a partir de cálculos teóricos, utilizando a Teoria Funcional da Densidade segundo Larsen e Chorkendorff [57]. Para o par Co/Ni, observa-se que podem ser formados tanto ligas bulk quanto fases segregadas na superfície. Desde que os dois elementos tem propriedades muito parecidas, é razoável prever a formação a formação de uma liga homogênea.

É bem conhecido que sistemas bimetálicos podem ter propriedades com respeito à reatividade, em comparação com sistemas monometálicos. O efeito da superfície modificada, em termos de reatividade, pode ser um novo caminho reacional, modificar a estabilidade de intermediários, ou então uma supressão

de reações competitivas ou indesejáveis. As mudanças observadas são atribuídas a efeitos eletrônicos (a estrutura eletrônica do adsorvato é modificada devido aos diferentes vizinhos) ou efeitos de *ensemble* (distribuição de tipos de sítios reacionais) [57].

**Tabela 1:** Sistemas bimetálicos compostos de metais de transição e nobres (adsorvatos/substratos).

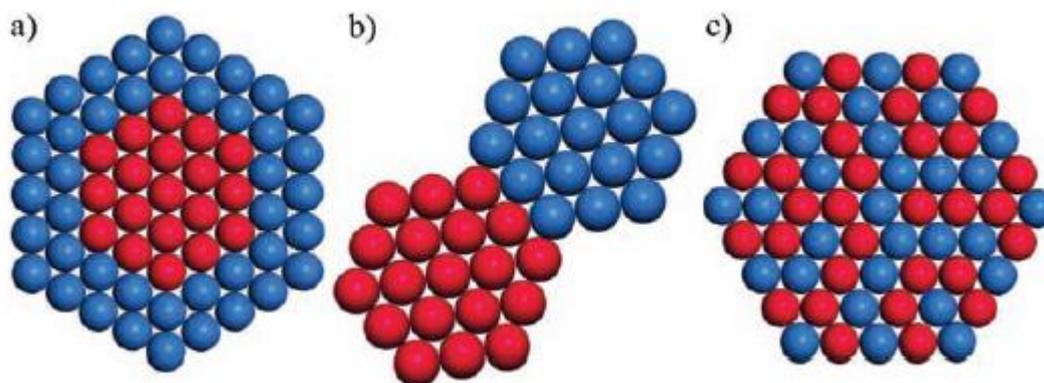
	$e_{mist} > 0$	$e_{mist} < 0$
	<i>formação de liga</i>	<i>separação de fase</i>
	Co, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au/Fe	Ni, Cu/Fe
	Rh, Pd, Ag, Pt, Au/Co	Fe, Ni, Cu/Co
	Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au / Ni	Cu, Rh, Pd, Ag/Ru
$e_{segr} < 0$	Pd, Ag, Pt, Au/Cu	Cu, Pd, Ag/Rh
	Fe, Co, Ni, Pt, Au/Ru	Ag/Pd
	Fe, Ni, Pt, Au/ Rh	Ag, Au/Pt
	Au/Pd	
	Ru/Co	
	Fe, Co, Ru / Ni	Fe, Co, Ru, Rh/Cu
	Ni/Cu	Ru/Rh
$e_{segr} > 0$	Fe, Co, Ni, Cu/ Pd	Ru, Rh, Pt/Pd
	Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Pt, Au/Ag	Fe, Ru/Ag
	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd/Pt	Ru/Au
	Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt/Au	

Trabalhos teóricos realizados por Hammer e colaboradores [58] estabelecem que um parâmetro para medir a força de ligação é a posição do centro da banda d (metal) e a distância aos orbitais do adsorvato (molécula). A adição de um metal sobre outro causa variações na posição do centro da banda d, como sumarizado na Figura 13. Os valores da figura são dados em elétron-Volt (eV). Valores positivos indicam uma mudança no centro da banda d para mais perto do nível de Fermi (mais alto nível eletrônico ocupado); números negativos indicam um deslocamento da banda d para mais longe do nível de Fermi. Especificamente para Ni e Co, objetivos do trabalho, observa-se que a adição de Co a um substrato de Ni desloca o centro da banda d para mais perto do nível de Fermi, aumento a reatividade; de modo contrário, a adição de Ni ao Co também leva a um pequeno deslocamento para mais perto do nível de Fermi.

No entanto, a estrutura de partículas bimetálicas é complexa. Pode-se agrupá-las em três principais tipos de estruturas que são: *core/shell*, heteroestruturas e ligas homogêneas ou compostos intermetálicos (Figura 14). Segundo Wang e Li [59] a estrutura de uma liga é bastante diferente de um *core/shell* ou heteroestrutura já que na liga há uma mistura homogênea entre os constituintes e ocorre uma ligação metal-metal.

Sobrecamada	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
Substrato											
Fe	-0.92	0.24	-0.04	-0.05	-0.73	-0.72	-1.32	-1.25	-0.95	-1.48	-2.19
Co	-0.01	-1.17	-0.20	-0.06	-0.70	-0.95	-1.65	-1.36	-1.09	-1.89	-2.39
Ni	0.96	0.11	-1.29	0.12	-0.63	-0.74	-1.32	-1.14	-0.86	-1.53	-2.10
Cu	0.25	0.38	0.18	-2.67	-0.22	-0.27	-1.04	-1.21	-0.32	-1.15	-1.96
Ru	0.30	0.37	0.29	0.30	-1.41	-0.12	-0.47	-0.40	-0.13	-0.61	-0.86
Rh	0.31	0.41	0.34	0.22	0.03	-1.73	-0.39	-0.08	0.03	-0.45	-0.57
Pd	0.36	0.54	0.54	0.80	-0.11	0.25	-1.83	0.15	0.31	0.04	-0.14
Ag	0.55	0.74	0.68	0.62	0.50	0.67	0.27	-4.30	0.80	0.37	-0.21
Ir	0.33	0.40	0.33	0.56	-0.01	-0.03	-0.42	-0.09	-2.11	-0.49	-0.59
Pt	0.35	0.53	0.54	0.78	0.12	0.24	0.02	0.19	0.29	-2.25	-0.08
Au	0.53	0.74	0.71	0.70	0.47	0.67	0.35	0.12	0.79	0.43	-3.56

**Figura 13:** Deslocamentos do centro da banda d calculados, em eV, para camadas de metais de transição sobre substratos de metais de transição [57].



**Figura 14:** Nanocristais bimetálicos com diferentes estruturas: a) core/shell; b) heteroestrutura; c) compostos intermetálicos ou ligas [59].

Para a reforma do etanol até agora, não foi encontrada uma estratégia baseada na diminuição da densidade eletrônica, como é observado nas reações de reforma do metano, conforme demonstram Parizotto *et al.* e Liberatori *et al.* em catalisadores de Ni promovidos com Ag; desde que o etanol é ativada mais facilmente que o metano e a diminuição da reatividade do catalisador leva a uma menor ativação da água, então o equilíbrio cinético se torna mais difícil [7].

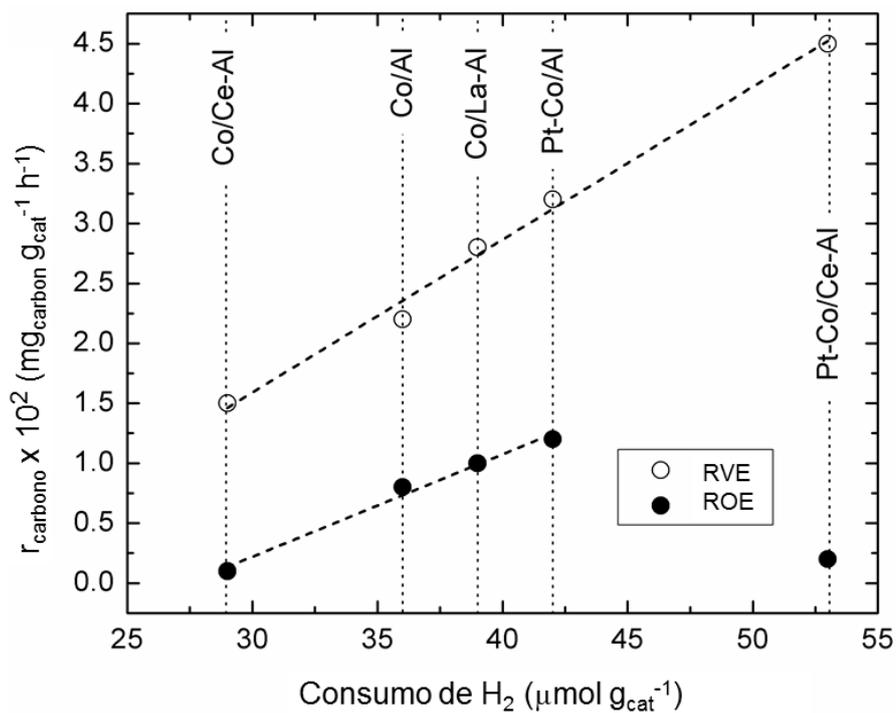
### 2.5.3. Oxidação da fase ativa

A co-alimentação de O<sub>2</sub>, reação ROE, tem mostrado resultados positivos no controle das reações de ativação e oxidação do etanol, principalmente em catalisadores de Co suportados em CeO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como demonstra da Silva *et al.* [28] e Ávila-Neto *et al.* [29].

Segundo da Silva e colaboradores [28] o oxigênio é proveniente tanto de hidroxilas adsorvidas em vacâncias formadas a partir da adsorção dissociativa da água em espécies de Ce<sup>3+</sup> quanto em átomos de O adsorvidos em vacâncias de Ce<sup>4+</sup>. Em reação essas espécies são responsáveis pela limpeza do carbono enquanto as vacâncias de O são continuamente recicladas pelo O<sub>2</sub> co-alimentado ou pela H<sub>2</sub>O.

Já Ávila-Neto e colaboradores [29] mostram que o controle da relação Co<sup>2+</sup>/Co<sup>0</sup> através do aumento da concentração de óxidos na superfície, obtido a partir da co-alimentação de O<sub>2</sub> ou uso de óxidos, como a CeO<sub>2</sub> causa uma diminuição dos sítios ativos e equilibra as taxas de ativação do etanol e oxidação, resultando em catalisadores mais estáveis. A taxa de formação de

carbono segue uma correlação linear com o grau de redução para estes catalisadores de Co sobre diversos suportes e na presença de Pt (Figura 15).



**Figura 15:** Taxa de deposição de carbono em função do consumo de  $\text{H}_2$  para reforma a vapor (RVE) e oxidativa do etanol (ROE) [29].

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Preparação dos catalisadores

#### 4.1.1. Síntese do $MgAl_2O_4$

Uma solução etanólica (96,6 mL, 1,67 mol) de 13g (0,052 mol) de Tri-sec-butilato de alumínio (TSBA –  $C_{12}H_{27}AlO_3$ ; Merck – 97 %) foi misturada com uma solução aquosa (13,5 mL) de 6,8g (0,026 mol) de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma-Aldrich – 99 %) em um balão de fundo redondo de 500 mL. Essas quantidades são necessárias para obter a razão molar Al/Mg de 2/1.

A mistura foi aquecida a 70 °C e mantida em refluxo por 1 h. Após esse período, foram adicionados 7,5 mL (0,19 mol) de  $NH_4OH$  (Qhemis – 30 %). Seguiram-se 14 h sob refluxo e agitação constante. O produto foi seco a temperatura ambiente por 48 h e finalmente em estufa (110 °C) por mais 12 h. O sólido foi então calcinado a 800 °C por 4 h, a uma taxa de aquecimento de 4 °C  $min^{-1}$ , sob fluxo de 150 mL  $min^{-1}$  de ar sintético.

#### 4.1.2. Impregnação do metal

Uma solução aquosa (10 mL) dos nitratos de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e/ou  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foi colocada em agitação por 1 h, em rotaevaporador. Após esse tempo, adicionou-se a quantidade de suporte necessária para se obter cargas metálicas totais de 15 % e 8 % em massa. A dispersão seguiu por 2 h em agitação e

então o solvente foi seco sob vácuo a 40 °C. O produto foi seco em estufa (110 °C) por 12 h. Após a secagem as amostras foram calcinadas a 550 °C por 6 h, a uma taxa de aquecimento de 3 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar de 150 mL min<sup>-1</sup>.

A Tabela 2 sumariza os catalisadores preparados.

**Tabela 2:** Relação dos catalisadores preparados.

<i>Relação mássica Co/Ni</i>	<i>Nomenclatura</i>
0:15	15Ni/MgAl
2:13	2Co13Ni/MgAl
4:11	4Co11Ni/MgAl
7,5:7,5	7,5Co7,5Ni/MgAl
15:0	15Co/MgAl
0:8	8Ni/MgAl
1:7	1Co7Ni/MgAl
4:4	4Co4Ni/MgAl
8:0	8Co/MgAl

## 4.2. Caracterização

As amostras calcinadas foram caracterizadas utilizando-se Fisissorção de N<sub>2</sub>, utilizando os métodos BET e BJH a fim de obter área superficial específica, volume e distribuição de poros; Difração de Raios X, para determinar a estrutura cristalina dos catalisadores; Redução à Temperatura Programa com H<sub>2</sub> para obter os perfis de redução acompanhando o consumo de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR) e a variação do estado de oxidação por Espectroscopia de Absorção de Raios X próximo da borda (H<sub>2</sub>-XANES). As amostras também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e/ou transmissão (TEM). Experimentos de Espectroscopia de Absorção de Raios X de Estrutura Fina (EXAFS) foram realizados durante a redução, em algumas amostras reduzidas, e durante reação (RVE). Os catalisadores usados foram caracterizados por TGA e SEM para avaliar a deposição de carbono. A seguir são apresentados os procedimentos experimentais.

### 4.2.1. Área superficial específica

Embora a atividade catalítica possa não estar diretamente relacionada à superfície total disponível de um catalisador, a avaliação da área superficial é geralmente considerada um requisito importante na caracterização de catalisadores heterogêneos [60].

A área superficial das amostras deste trabalho foram medidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020, aplicando-se a equação de BET, através da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> líquido (77 K). Já o volume e diâmetro de poros foi obtido do método BJH, a partir das mesmas isotermas.

As amostras foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico a 200 °C por 2 h. Em seguida, os catalisadores foram resfriados a -195,8 °C, à pressão atmosférica, onde a adsorção do gás ocorre.

#### 4.2.2. Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios X se baseia no fenômeno de espalhamento de ondas quando estas sofrem interferência em uma condição específica de cristalinidade da amostra, existindo então uma relação de fase entre elas, podendo então investigar a estrutura de materiais a longo alcance.

O fenômeno pode ser facilmente descrito pela lei de Bragg (Eq. 34), que pode ser deduzida geometricamente.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (34)$$

onde  $n$  é um inteiro que representa o plano que está difratando,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X incidente, em Å,  $d$  é a distância interplanar (Å) e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento, entre a raio X incidente e a amostra (medido em graus).

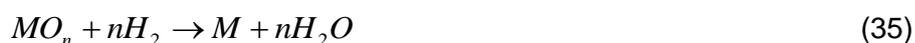
A análise de um difratograma de pó evidencia picos que são assimilados com as distâncias interplanares, composição, pureza, grau de cristalinidade e a largura a meia altura (FWHM) dos picos fornecem o diâmetro médio de cristalito, constituindo então a difração de raios X. Uma completa revisão sobre a técnica é fornecida por Cullity [61] e Pecharsky [62].

Neste trabalho foi utilizado um difratômetro Philips X'Pert, empregando radiação  $K\alpha$  do Cu (1,54056 Å). Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de 5°

a 90°, com passo angular de 0,02° s<sup>-1</sup> e tempo de contagem de 1s por ponto, em uma geometria  $\theta/2\theta$  (Bragg-Brentano).

#### 4.2.3. Redução à Temperatura Programada (H<sub>2</sub>-TPR)

A redução é uma etapa intrínseca na preparação de catalisadores metálicos, também chamada comumente de ativação do catalisador, sendo, portanto um passo crítico visto que é no sítio metálico que a reação de reforma vai ocorrer. A redução de um óxido de metal por H<sub>2</sub> ocorre segundo a (Eq. 35).



O processo de redução ocorre por adsorção dissociativa do H<sub>2</sub>, o que é mais difícil de ocorrer em superfícies de óxidos do que na superfície de metais. O hidrogênio atômico é então utilizado na redução propriamente dita [25].

Os perfis de TPR foram obtidos em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 operando em pressão atmosférica; uma massa de 30 mg dos catalisadores calcinados foi adicionada a um reator de quartzo em U, que foi acoplado ao equipamento. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente a 900°C, a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura 5%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (V/V). O consumo de H<sub>2</sub> foi medido através de um detector de condutividade térmica, previamente calibrado com uma amostra de CuO.

#### 4.2.4. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda (XANES) é altamente sensível ao estado de oxidação do elemento. A região de pré-borda mostra informações referentes à geometria dos ligantes. Acima de 50 eV da borda de absorção ocorrem fenômenos de espalhamentos simples e a região do espectro, até por volta de 1000 eV pós-borda, é chamada de EXAFS, Espectroscopia de Absorção de Raios X de Estrutura Fina. As informações obtidas nessa região são o número de tipo de vizinhos, distância interatômica e desordem do sistema [63].

A estrutura fina associada a uma borda de absorção, representada na é dada pela Eq. 36.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (36)$$

na qual  $\mu$  é o coeficiente de absorção medido;  $\mu_0$  é o coeficiente de absorção para o átomo isolado e  $\Delta\mu_0$  é o salto (descontinuidade) do coeficiente de absorção na energia de ligação  $E_b$ .

A função EXAFS,  $\chi(k)$ , é extraída do espectro de absorção, removendo-se o *background* que é na verdade o espectro do átomo isolado. O espectro é usualmente expresso em termos do vetor de onda  $k$ , ou número de onda; a relação entre  $k$  e a energia é dada pela Eq. 37:

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e E_k} = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e (h\nu - E_b)} \quad (37)$$

onde  $k$  é o chamado vetor de onda do fotoelétron,  $h$  é a constante de Planck,  $m_e$  é a massa do elétron;  $E_k$  é a energia cinética do fotoelétron;  $\nu$  é a frequência da radiação incidente e  $E_b$  a energia de ligação do fotoelétron emitido.

A função EXAFS, que relaciona a contribuição dos espalhamentos de todos os átomos ao redor do átomo absorvedor, é dada por

$$\chi(k) = \sum_j N_j \frac{e^{-2r_j/\lambda(k)}}{kr_j^2} S_0^2(k) F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \quad (38)$$

na equação:

$\chi(k)$  é a função EXAFS;

$j$  é o índice da esfera de coordenação que engloba átomos vizinhos similares;

$r_j$  é a distância entre o átomo central e os vizinhos;

$\phi$  é a mudança de fase total do fotoelétron no processo de retroespalhamento;

$N_j$  é o número de coordenação;

$S_0$  é uma correção para efeitos de relaxamento no átomo emissor;

$F_j$  é a amplitude de retroespalhamento dos átomos;

$\lambda$  é o caminho livre médio inelástico do elétron;

$\sigma^2$  é a média quadrática da distribuição dos átomos em uma amostra.

O número de coordenação ( $N_j$ ) é igual ao número de vizinhos da  $j$ -ésima esfera de coordenação. Para um metal de empacotamento cúbico de face centrada (fcc), como Ni, são esperados 12 vizinhos na primeira esfera. Com a diminuição do tamanho de partícula o número de coordenação médio diminui também.

O segundo termo da equação mostra que são os vizinhos mais próximos que dominam as contribuições de espalhamento, e as contribuições de esferas são

distantes. Isso se deve à dependência da amplitude da função de EXAFS com a distância interatômica ( $1/r^2$ ), que decresce com o quadrado da distância. O termo  $e^{-2r_j/\lambda(k)}$  representa a atenuação exponencial do elétron que viaja através do sólido; o fator 2 se deve ao elétron ter que fazer uma viagem de ida e volta entre o átomo emissor e espalhador para causar interferência.

Já o termo  $S_0^2(k)$  é a correção para relaxação ou estados de efeitos finais no átomo emissor, como excitações *shake-up*, *shake-off* e *plasmons* que são devidos aos elétrons mais externos do átomo, de menor energia cinética.

O fator  $F_j(k)$  é a amplitude de retroespalhamento atômico, que é característico do elemento.

O termo  $e^{-2k^2\sigma_j^2}$  leva em conta a desordem do sólido. O termo  $\sigma^2$  é conhecido como fator de Debye-Waller, que pode ser dividido em duas contribuições:

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{vibraciond}}^2 + \sigma_{\text{estrutural}}^2 \quad (39)$$

A contribuição vibracional está relacionada com a vibração dos átomos na rede que é função da temperatura

$$\sigma_{\text{vibraciond}}^2 = \frac{h}{2w\mu} \frac{1 + e^{(-\theta_e/T)}}{1 - e^{(-\theta_e/T)}} \quad (40)$$

na qual

$h$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  ( $1,05459 \times 10^{-34}$  J s);

$\mu$  é a massa reduzida do átomo;

$w = \frac{\theta_e k_B}{h}$ , sendo

$\theta_e$  a temperatura de Einstein (190 K)

$k_b$  a constante de Boltzman ( $1,38062 \times 10^{-25} \text{ J K}^{-1}$ )

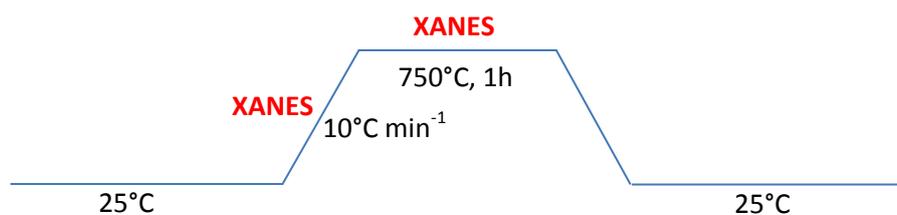
$T$  é a temperatura.

Agora pode ser visto que a partir da função EXAFS pode-se extrair dados como número de coordenação, distância de ligação e desordem do sólido. Tais parâmetros são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais e de padrões.

Os experimentos de XANES foram realizados durante a redução a temperatura programada dos catalisadores ( $\text{H}_2$ -XANES) nas bordas de Co, 7709 eV, e Ni, 8333 eV, em condições in situ na linha de luz D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha D06A-DXAS é dispersiva e equipada com um policromador curvo de Si (111) operando no modo de Bragg, que seleciona a radiação da luz branca na faixa de raios X de 4 keV a 14 keV e focaliza na amostra. Um detector CCD coleta o feixe transmitido gerando os espectros em tempo real; assim o experimento é resolvido na temperatura. A conversão dos dados de pixel para energia foi feita por comparação dos espectros medidos para o Co metálico em modo não dispersivo e os deste caso.

As amostras 15Ni/MgAl, 7,5Co7,5Ni/MgAl e 15Co/MgAl foram peneiradas em malhas de nylon de 20  $\mu\text{m}$  e então foram preparadas pastilhas auto suportáveis, contendo 60 mg de catalisador e 60 mg de nitreto de boro (utilizado como diluente). As pastilhas foram então colocadas em um porta amostra e inseridas em um tubo de quartzo, 20 mm de diâmetro interno e 440 mm de comprimento, equipado com janelas de kapton refrigeradas, que são transparentes aos raios X.

A redução foi realizada conforme esquema abaixo (Figura 16), utilizando uma mistura 5%  $\text{H}_2/\text{He}$  (V/V) a uma vazão de 200  $\text{mL min}^{-1}$ .



**Figura 16:** Esquema representando o procedimento experimental para as medidas de H<sub>2</sub>-XANES

Já os experimentos de EXAFS foram realizados na linha de luz D08B-XAFS2 do LNLS, em modo transmissão; a linha de luz é equipada com monocromador de cristal sulcado duplo de Si (III) que seleciona a energia da fonte de luz síncrotron entre 3 e 12 keV. Seguiu-se o mesmo setup utilizado nas medidas de H<sub>2</sub>-XANES, exceto que foi utilizado como detectores câmaras de ionização e que a medida é feita ponto a ponto.

A Tabela 3 resume as condições de medida.

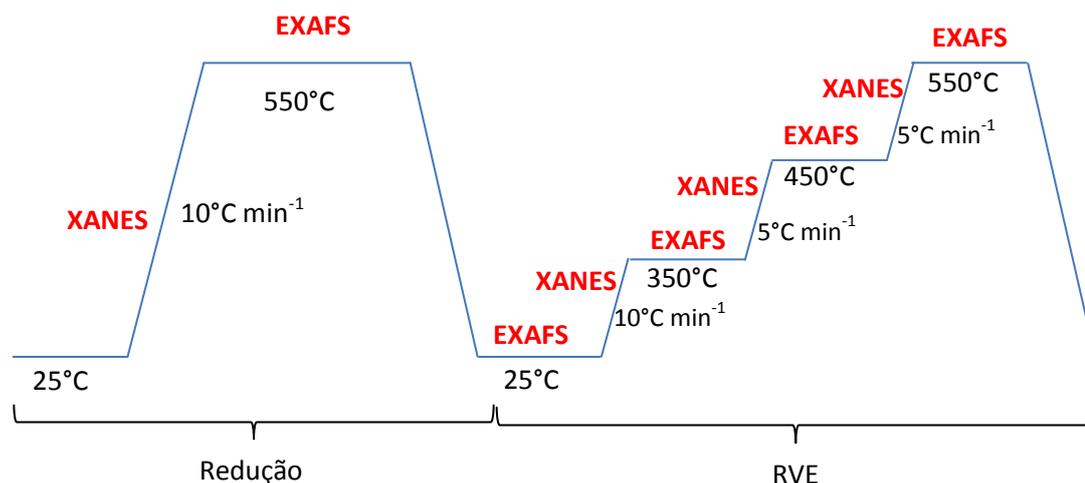
**Tabela 3:** Condições de aquisição dos espectros de EXAFS, bordas do Co e Ni.

<i>Energia inicial (eV)</i>	<i>Energia final (eV)</i>	<i>Incremento (eV)</i>	<i>Contagem (s/eV)</i>
7600	7680	5,0	1
7680	7800	0,5	1
7800	8320	2,0	2
8320	8430	0,5	1
8430	9300	2,0	2

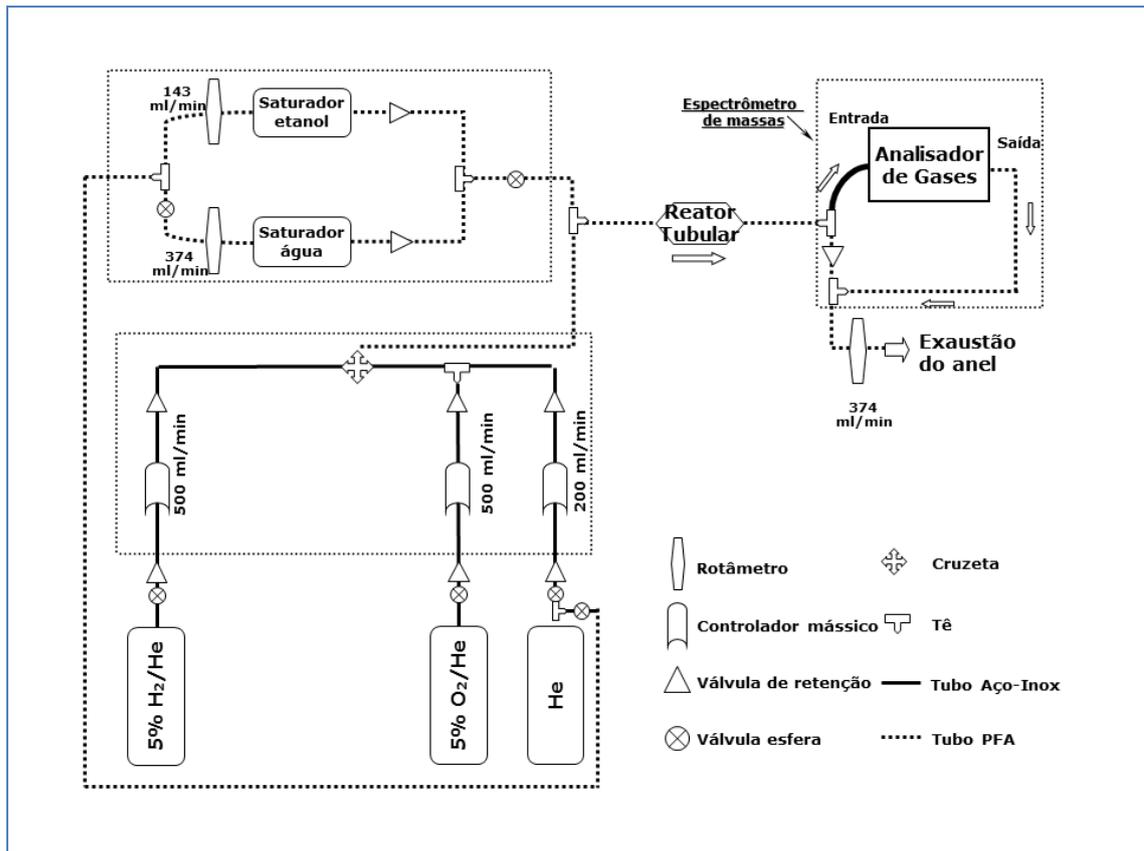
Os softwares Athena e Artemis, do pacote IFEFFIT, utilizando o código FEFF6 [64], foram utilizando no pré-tratamento e extração do sinal de XANES e das

oscilações de EXAFS. As oscilações de EXAFS foram ajustadas através de procedimentos padrão, no espaço R usando peso  $k^2$  para a transformada de Fourier. Os ajustes foram feitos considerando as contribuições dos espalhamentos Ni-Ni, Ni-O, Co-Co e Co-O, e Co-Ni na primeira esfera de coordenação,  $R = 1,0$  a  $3,0$  Å, foi utilizada uma janela de apodização do tipo Hansen. As referências teóricas foram calibradas com os dados experimentais das folhas dos dois metais.

Os esquemas das Figura 17 e Figura 18 representam a programação dos experimentos de EXAFS e o *setup* para as medidas *in situ*, tanto de XANES quanto EXAFS, respectivamente. Para RVE *in situ*, foram utilizados dois saturadores, contendo água e etanol, respectivamente. As vazões de gás de arraste e temperatura do líquido foram setadas a fim de obter a relação molar  $H_2O/EtOH$  de 3.

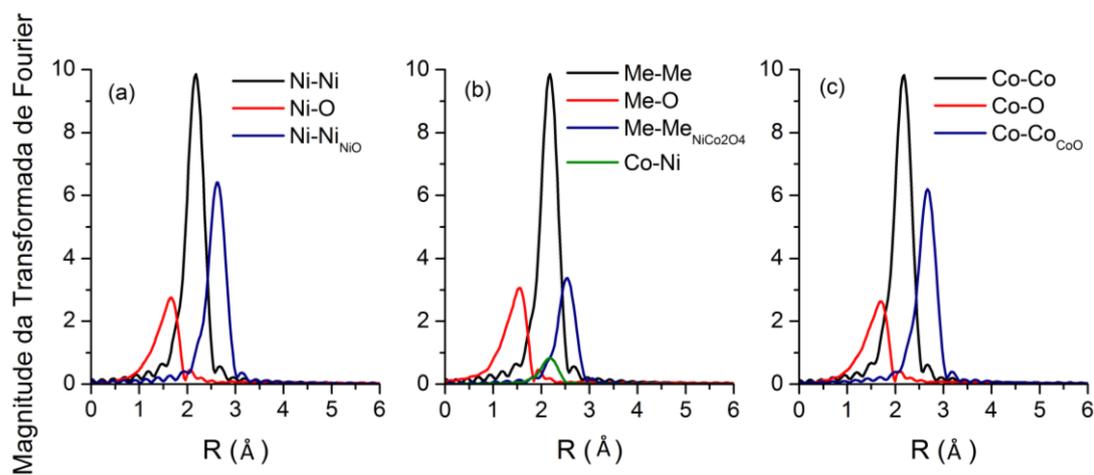


**Figura 17:** Esquema representando o procedimento experimental para as medidas de  $H_2$ -XANES



**Figura 18:** Esquema demonstrando o *setup* experimental utilizado nas medidas *in situ* de XANES e EXAFS.

A Figura 19 mostra os caminhos (espalhamentos) devidos a cada ligação considerados nos ajustes. A Tabela 4 mostra a distância interatômica, número de coordenação e probabilidade de ocorrência destes caminhos. A qualidade de cada ajuste foi analisada a partir do fator R, um parâmetro estatístico.



**Figura 19:** Espalhamentos considerados nos ajustes dos espectros de EXAFS para: (a) catalisadores de Ni, (b) catalisadores bimetálicos e (c) catalisadores de Co.

**Tabela 4:** Parâmetros dos espalhamentos considerando nos ajustes de EXAFS.

Catalisador	Espalhamento	NC teórico <sup>a</sup>	$r$ (Å) <sup>b</sup>	Probabilidade (%)
Ni	Ni-Ni	12	2,4917	100
	Ni-O	6	2,0890	100
	Ni-Ni <sub>NiO</sub>	6	2,9543	87,976
Co-Ni	Me-Me <sup>c</sup>	12	2,4917 (2,5046) <sup>d</sup>	100
	Me-O	6	1,9733	100
	Me-Me <sub>NiCo2O4</sub>	6	2,8687	42,166
	Ni-Co	6	2,4987	100
Co	Co-Co <sub>hcp</sub>	12	2,5046	100
	Co-O	6	2,1315	100
	Co-Co <sub>CoO</sub>	12	3,0144	89,178
	Co-Co <sub>fcc</sub> <sup>e</sup>	12	2,4183	100

<sup>a</sup> Número de coordenação para a primeira esfera; <sup>b</sup> distância interatômica; <sup>c</sup> Me=Ni ou Co; <sup>d</sup>  $r_{Ni}$  ( $r_{Co}$ ); <sup>e</sup> o espalhamento Co-Co fcc não foi considerado no ajuste, está relatado para efeito de comparação.

#### 4.2.5. Microscopia Eletrônica

O poder de resolução de uma radiação, ou seja, as dimensões que se conseguem medir está relacionado com o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento. Quando se quer analisar um catalisador, preferencialmente em detalhes atômicos, deve-se partir para radiações da ordem de angstroms. Assim, a microscopia óptica não tem utilidade para este propósito. Microscopia eletrônica utiliza feixes de elétrons iluminando a amostra; o comprimento de onda associado a estes elétrons é da ordem de  $4 \text{ a } 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ . Os microscópios de transmissão mais potentes atualmente conseguem chegar a uma resolução pontual de  $0,6 \text{ \AA}$ . Portanto a microscopia eletrônica de transmissão representa uma importante ferramenta na investigação de catalisadores heterogêneos.

Além de tamanho e formato de partículas, a técnica pode fornecer informação sobre composição e estrutura de partículas, através da detecção de raios X emitidos pela interação feixe-amostra ou através da análise de como os elétrons são difratados [65-66].

A análise por SEM foi realizada nos catalisadores usados em reação para determinação dos depósitos de carbono formados. Foi utilizado um microscópio FEG Philips XL 30 acoplados com detector para EDS, disponível no LCE-DEMa, UFScar. As amostras foram pulverizadas sobre uma fita de carbono para análise.

As imagens de transmissão foram obtidas em um microscópio FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20, com fonte FEG de 200 kV também do LCE-DEMa, para a amostra bimetálica  $7,5\text{Co}7,5\text{Ni}/\text{MgAl}$ . O catalisador fresco foi previamente reduzido sob fluxo de  $\text{H}_2$  puro por 3 h a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de passivação em He até resfriamento da amostra, quando se purgou ar sintético, a fim de criar uma camada de óxido superficial e

evitar a oxidação completa da amostra. Para preparar a amostra, pulverizou-se o pó em uma lâmina de vidro, retirou-se o excesso restando só o pó fisicamente retido na lâmina; então uma grade de Cu revestida com filme de carbono foi colocada em contato com a lâmina. Tal preparação de amostra se mostrou mais eficiente do que a tradicional dispersão do pó em álcool, gotejado sobre a grade, com a obtenção de aglomerados mais finos.

#### *4.2.6. Análise Termogravimétrica (TGA)*

As análises realizadas sobre o suporte e os catalisadores frescos, e nos catalisadores utilizados em reação foram realizadas em uma termobalança SDT Q600 da TA Instruments. A temperatura foi variada da ambiente a 1000°C, a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>, com fluxo de ar sintético de 30 mL min<sup>-1</sup>.

#### *4.2.7. Espectroscopia Raman*

As medidas de Raman foram realizadas em um equipamento micro-Raman Renishaw InVia, com laser de 633 nm, e aumento de 20 x no microscópio confocal; a potência de laser de cerca de 10 mW e com detector CCD. As amostras usadas em reação foram pulverizadas em uma lâmina de vidro e acopladas ao equipamento sem qualquer preparação. Como branco, medidas do suporte e dos catalisadores frescos também foram realizadas.

### 4.3. Avaliação Catalítica

#### 4.3.1. Sistema experimental

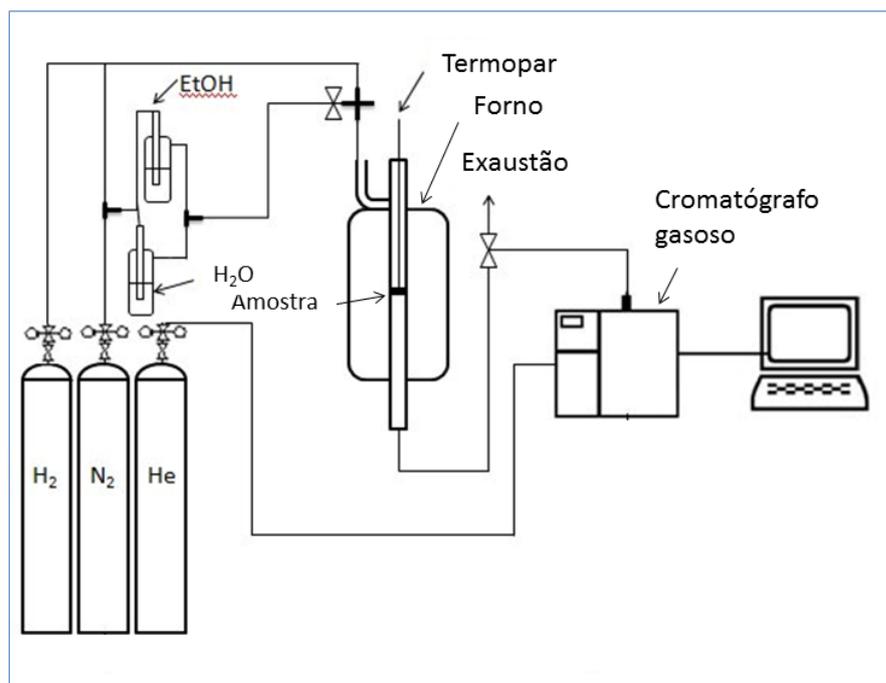
O desempenho dos catalisadores na reação RVE foi realizada em um reator tubular de quartzo (8 mm de diâmetro interno e 230 mm de comprimento), que opera isotermicamente e a pressão atmosférica.

Previamente à reação, os reatores foram lavados com água régia ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  3:1, V/V) e secos em estufa. As amostras calcinadas foram maceradas e peneiradas para obtenção de tamanhos de grãos menores que 106  $\mu\text{m}$ . Uma massa de 120 mg de catalisador foi então acomodada em um leito de lã de quartzo e o reator foi então acoplado ao sistema reacional e procedeu-se com a redução e reação posteriormente.

A unidade catalítica (Figura 20) é constituída de dois saturadores de vidro, tubulação para alimentação de gases, banho termostático, controladores de fluxo mássico, medidor de pressão, forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo Varian 3600CX. Os produtos da reação foram analisados *on line* no cromatógrafo, com injeção através de válvula pneumática (50  $\mu\text{L}$ ); os analitos são separados por uma coluna 80/100 Chromosorb de 2 m de comprimento; a detecção é feita através de um TCD, utilizando He como gás de referência e gás de arraste. As condições de separação utilizadas foram:

- Temperatura do injetor: 150°C
- Temperatura do TCD: 150°C
- Programação de aquecimento da coluna: 54°C, por 3,5 min; rampa de 30°C  $\text{min}^{-1}$  até 120°C; por 7 min.

- Fluxo de gás de arraste: 30 mL min<sup>-1</sup>



**Figura 20:** Esquema simplificado da unidade catalítica para realização da reação RVE.

#### 4.3.2. Ativação dos catalisadores e medidas de atividade catalítica

As condições utilizadas para redução foram fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> puro, temperatura de 500°C, por 3h, a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. A alimentação dos reagentes (H<sub>2</sub>O e Etanol) se deu através de arraste em dois saturadores mantidos a 25 e 10°C respectivamente. O fluxo de He no saturador de H<sub>2</sub>O foi de 200 mL min<sup>-1</sup> arrastando 6,8 mL min<sup>-1</sup> de vapor de água e 70 mL min<sup>-1</sup> de He passaram pelo saturador de etanol, arrastando 2,2 mL min<sup>-1</sup>, estes fluxos foram ajustados para se obter uma relação molar H<sub>2</sub>O/EtOH de 3/1 na fase gasosa.

Os testes de atividade catalítica foram realizados variando-se a temperatura de 250°C a 700°C, em intervalos de 50°C; em cada patamar foram feitas três

injeções, permanecendo-se em torno de 1h em cada ponto e com massa de catalisador ( $W_{cat}$ ) de 120 mg. Assim pode-se construir a curva de distribuição de produtos em função da temperatura.

#### 4.3.3. Análise dos dados

As frações molares para cada analito, em cada injeção foram calculadas através da área do pico correspondente a determinado produto ou reagente não convertido, em relação ao somatório das áreas, multiplicada pelo fator de resposta do analito em questão, como mostra a

$$n_i = \frac{A_i f_i}{\sum_{i=1}^N A_i f_i} \quad (41)$$

onde  $n_i$  é o número de mols do analito  $i$ ,  $A_i$  é a área do pico no cromatograma de analito  $i$  e  $f_i$  é o seu fator de resposta;  $N$  é o número de espécies analisadas.

A conversão de etanol ( $X_{EtOH}$ ) e seletividade para produtos ( $S_i$ ) foi calculada a partir das equações X e Y, respectivamente.

$$X_{EtOH} (\%) = \frac{\sum_{j=1}^N n_j - n_{EtOH}}{\sum_{j=1}^N n_j} \quad (42)$$

$$S_i (\%) = \frac{n_i}{(\sum_{j=1}^N n_j)} \times 100 \quad (43)$$

onde,  $n_i$  e  $n_j$  é o número de mols das espécies  $i$  e  $j$  respectivamente;  $N$  é o número de espécies na saída do reator.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização

#### 5.1.1. Propriedades texturais

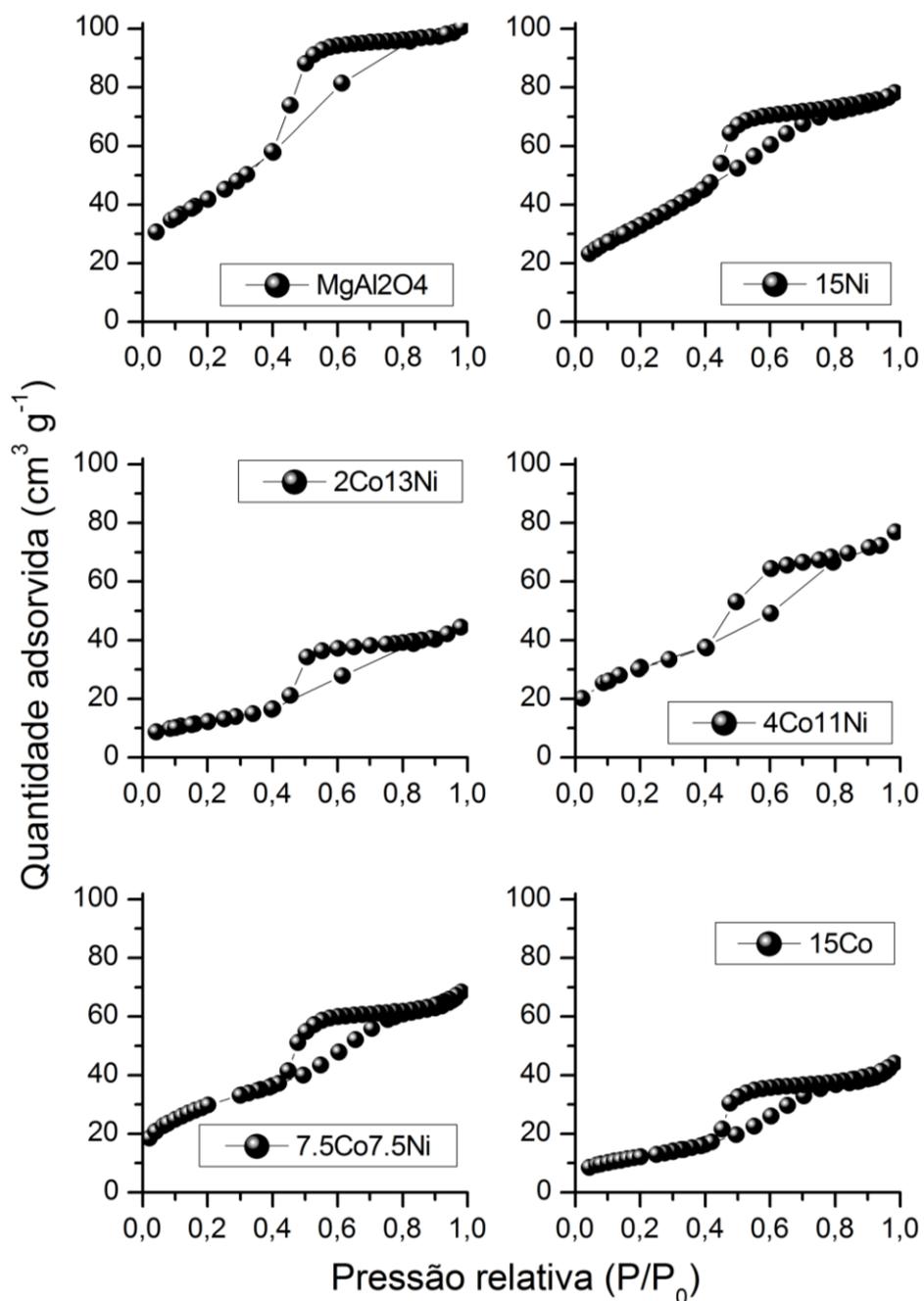
A Tabela 5 resume os resultados obtidos através das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C (temperatura do N<sub>2</sub> líquido).

**Tabela 5:** Resultados de área superficial, volume de poros e diâmetro médio poros medidos por isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.

<i>Amostra</i>	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	<i>Volume de poros</i> $(cm^3 g^{-1})$	<i>Diâmetro médio</i> <i>de poros (nm)</i>
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	151	0,16	4,1
15Ni/MgAl	120	0,12	3,4
2Co13Ni/MgAl	139	0,07	4,0
4Co11Ni/MgAl	110	0,13	4,0
7.5Co7.5Ni/MgAl	107	0,11	3,7
15Co/MgAl	—	—	—

Os resultados mostram que não há modificações significativas nas propriedades texturais dos catalisadores com a variação da composição metálica. A Figura 21 mostra as isotermas de adsorção-dessorção para cada amostra no teor 15% e o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. As curvas se assemelham a isotermas do tipo IV que são características de adsorventes mesoporosos, característica

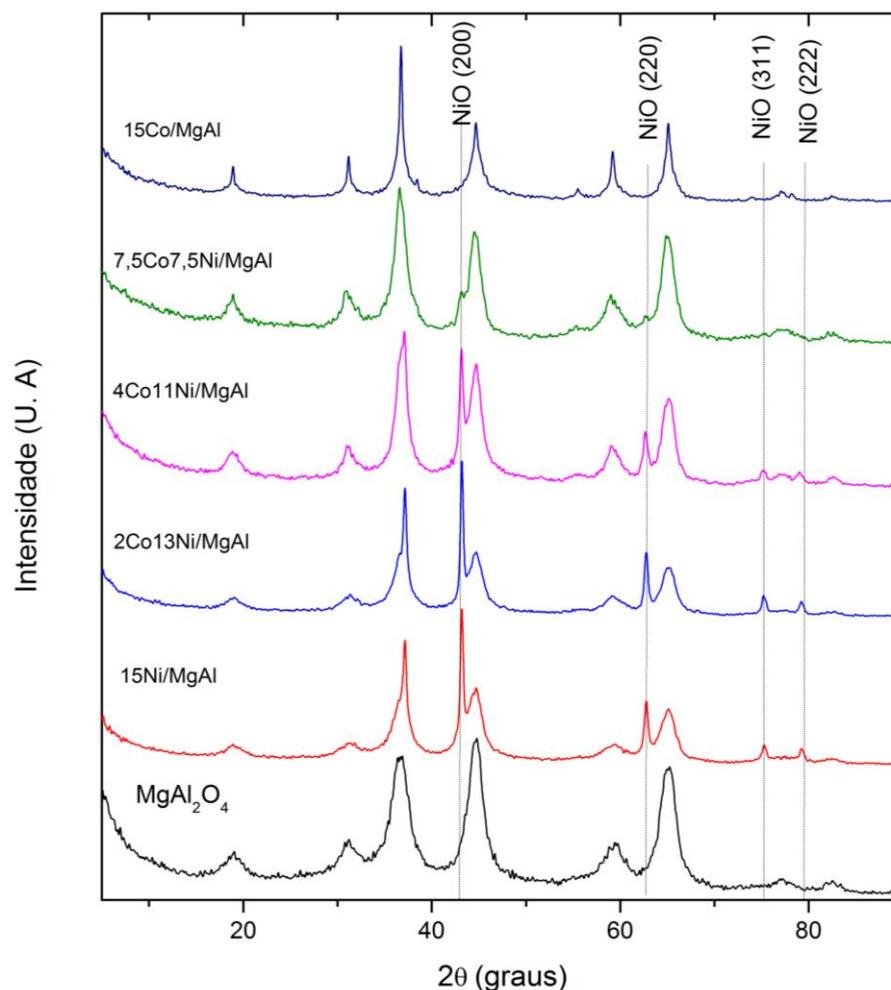
comum de óxidos sol-géis [60]. As amostras com teor de 8% não foram testadas até o término deste trabalho.



**Figura 21:** Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C para os catalisadores com teor total de 15% de metal.

### 5.1.2. Difração de Raios X (XRD)

A Figura 22 mostra os difratogramas obtidos em função do ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ) para o suporte e as amostras com teor total de metal de 15%.



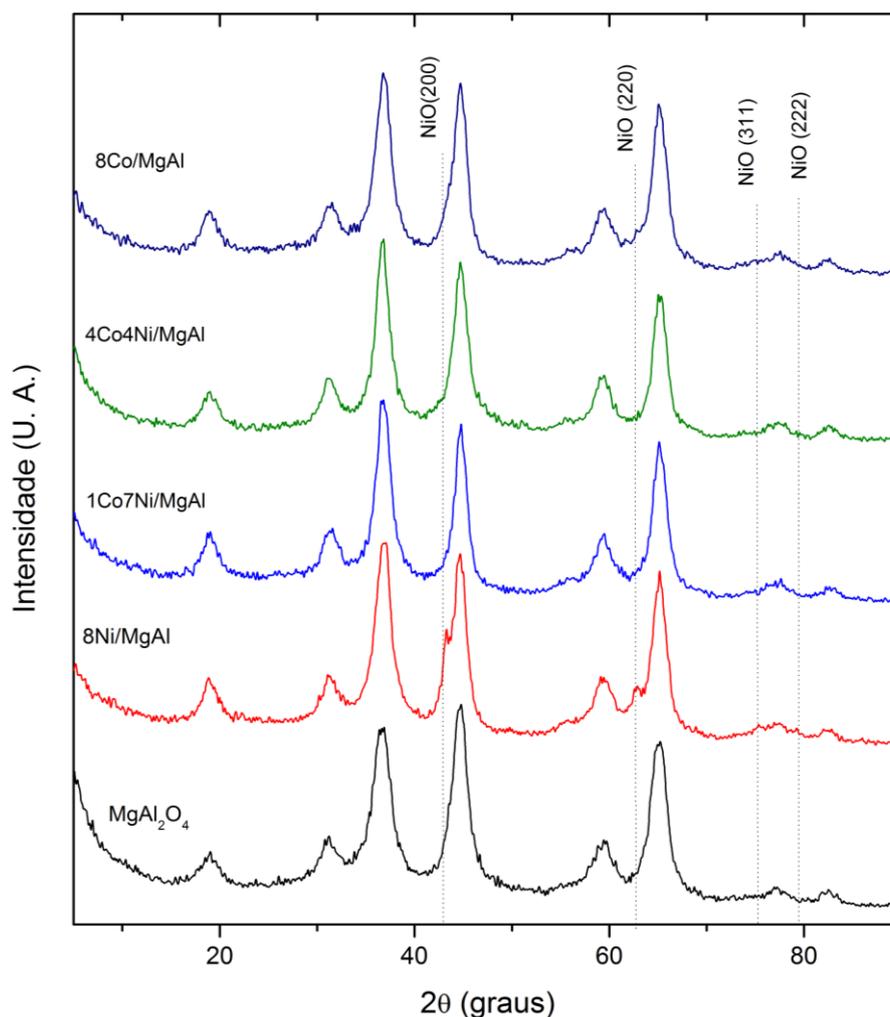
**Figura 22:** Difratogramas obtidos para as amostras com teor metálico de 15% e para o suporte calcinados.

A comparação com difratogramas padrão do suporte mostrou que o espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi formado com pureza, não havendo presença de fases de Mg e Al segregadas.

A análise dos catalisadores calcinados mostrou presença de fases de NiO cúbico de face centrada (fcc). A presença de óxido de Co espinélio,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não pode ser distinguida dos picos relativos ao suporte, já que os parâmetros de rede são muito parecidos e não se consegue resolver os picos relativos a suporte e óxidos de Co. Segundo Zhang *et al.* [32],  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  pertencem a mesma rede em compósitos de Ni/Co/Mg/Al. Altas temperaturas de calcinação favorecem a formação de soluções sólidas entre tais componentes [33, 34].

A Figura 23 mostra os difratogramas para as amostras com teor metálico total de 8%. Os difratogramas são semelhantes, embora nesta série de amostras só são distinguidas fases de NiO na amostra 8Ni/MgAl. Isso pode ser devido a maior dispersão, e conseqüentemente, menor tamanho de partícula.

Uma análise mais detalhada dos difratogramas mostra que a amostra 7,5Co7,5Ni/MgAl apresenta reflexões devido ao NiO (200) e NiO (220) muito baixas, enquanto as outras relativas ao NiO são ausentes. Isso pode ser um indicativo de que o Ni está inserido na rede do óxido de Co, formando uma espécie do tipo espinélio  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . Esta espécie é encontrada em vários trabalhos com catalisadores de Co-Ni [32-67]. Devido à proximidade dos parâmetros de rede, também não foi possível distinguir tal fase das reflexões do suporte.



**Figura 23:** Difratogramas obtidos para as amostras com teor metálico de 8% e para o suporte calcinados.

Althenayan *et al.* [33] encontraram que picos em 31° e 36,6° em catalisadores Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser atribuídos a este espinélio. Durante a redução do material, a liga homogênea CoNi é então formada [33]. Picos de difração em posição intermediária ao pico de Ni (44,51°) e Co (44,22°) metálicos são relacionados à liga [33-35].

Kuboon e Hu [68] reportam que a composição Co/Ni e o tratamento térmico ao qual os precursores são submetidos são fatores determinantes na

formação ou na estequiometria do sistema Ni-Co-O. Segundo os autores, altas temperaturas de calcinação (>800 °C) dão origem a soluções sólidas CoO-NiO. Resultados de XRD mostraram que em tais temperaturas, a variação das frações molares de Co e Ni entre 0,1 a 0,9 não alteram as fases formadas. Entretanto, temperaturas na faixa de 500 a 700 °C exibiram a formação de espinélios de Co e Ni em diferentes composições; a presença da espécie Ni<sup>3+</sup> foi encontrada. Esta espécie é difícil de ser encontrada naturalmente, mas a presença do cobalto parece estabilizar e promover a formação do sistema Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Em razões molares Ni/Co acima de 4:6 observou-se a formação da fase NiO fcc, o que pode indicar uma segregação do Ni da solução sólida.

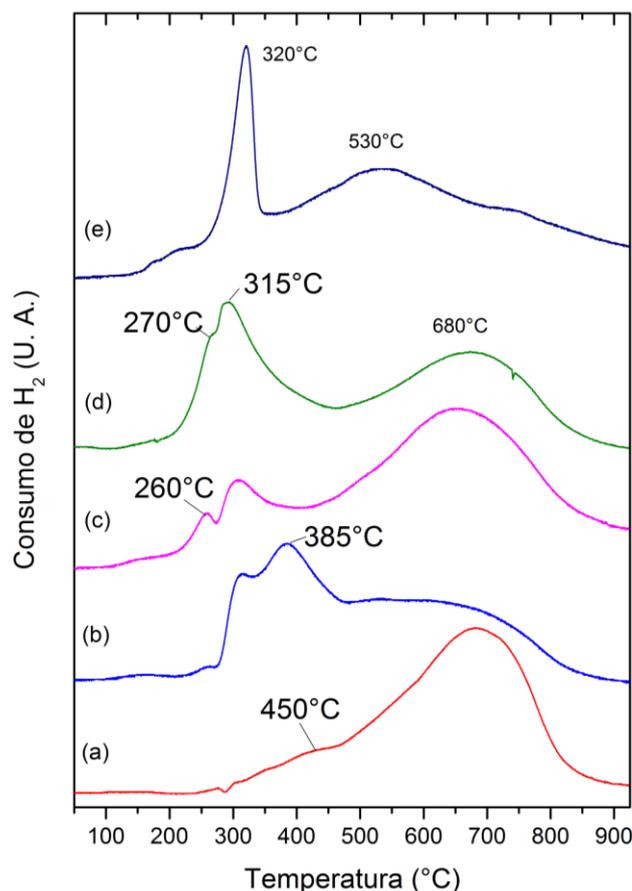
Estes resultados levam a supor que na razão Co/Ni 2:1 ocorre a formação do espinélio NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; razões mais altas levam a formação de NiO segregado. O excesso de Ni fora da solução sólida pode levar a formação de depósitos de carbono em um catalisador bimetálico.

### 5.1.3. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A Figura 24 mostra os perfis de redução para a série de amostras sobre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com teor total de 15% de metal.

Pode-se observar que a amostra 15Ni/MgAl apresenta redução em temperaturas mais altas (~ 680 °C). Isto pode indicar uma maior interação do metal com o suporte; o ombro em 420 °C pode indicar a presença de partículas maiores, mais fracamente ligadas à superfície do suporte. Já amostra de Co monometálica mostra dois picos expressivos relativos à redução em duas

etapas [29]; a 320 °C tem-se a redução do  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  e o pico por volta de 530°C mostra a redução a  $\text{Co}^0$ .



**Figura 24:** Perfis de redução para as amostras 15Ni/MgAl (a), 2Co13Ni/MgAl (b), 4Co11Ni/MgAl (c), 7,5Co7,5Ni/MgAl (d) e 15Co/MgAl (e).

Conforme se adicionou Co às amostras, percebe-se o aparecimento de picos a menores temperaturas. Nas curvas (c) e (d) vê-se que o pico relativo à redução  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$  é deslocado para 290 °C. Ainda assim aparece um pico em 250 °C, o que pode ser relativo à redução de partículas de tamanhos diferentes nas amostras.

Já a curva em (b) apresenta os picos deslocados para temperaturas mais elevadas, 320 °C e 385 °C. O pico referente à redução  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$  se

mostra presente em todas as amostras que contêm este metal. O pico relativo à redução de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$  deve estar sobreposto com o largo pico referente à redução do Ni. No geral estes perfis mostram que os catalisadores que contem Co e Ni, exceto na relação mássica 2:13, apresentam a redução mais facilitada. A redução do Ni, como esperado, ocorre em uma larga faixa de temperatura, de modo que não se pode avaliar através do consumo de hidrogênio, para estes materiais, a formação de solução sólida Ni-Co-O ou liga. Estes resultados são similares aos obtidos por Takanabe *et al.* [34], no qual a redução em temperaturas mais baixas é observada para catalisadores bimetálicos de Co e Ni.

Andonova *et al.* [15] mostram em seus experimentos de TPR para amostras de Ni, Co e Co-Ni sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  perfis mais complexos, com a presença de mais picos de redução para cada amostra testada, o que sugere uma larga distribuição de tamanhos de partícula; além disso justificam que a redução em altas temperaturas ocasionou a formação de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Os difratogramas de raios X (Figura 22) mostraram que estas fases não são formadas nas amostras calcinadas neste trabalho. Isto indica que o suporte  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  tem maior resistência mecânica impedindo a difusão do metal e reação destes com o óxido [69, 70].

Para entender melhor o processo de redução destas amostras, procedeu-se com o TPR *in situ*, analisando a mudança do estado de oxidação por XANES ( $\text{H}_2$ -XANES) que será discutido a seguir.

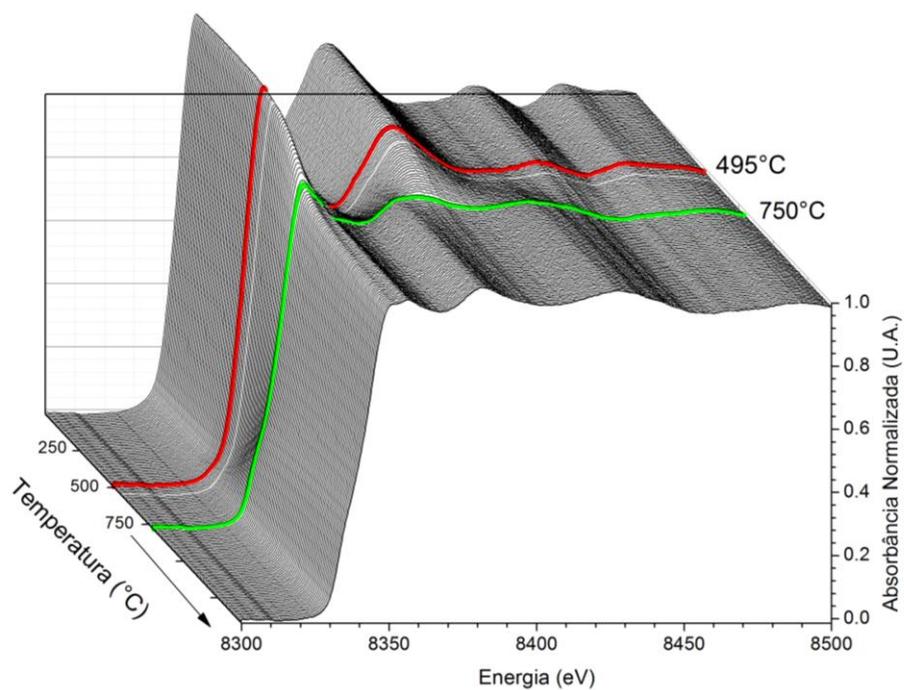
#### 5.1.4. XANES *in situ* (H<sub>2</sub>-XANES)

A análise de XANES, resolvida na temperatura, durante a ativação das amostras até 750 °C sob fluxo de hidrogênio foi realizada para os catalisadores monometálicos de 15 % de metal, e para a amostra bimetálica 7,5Co7,5Ni/MgAl.

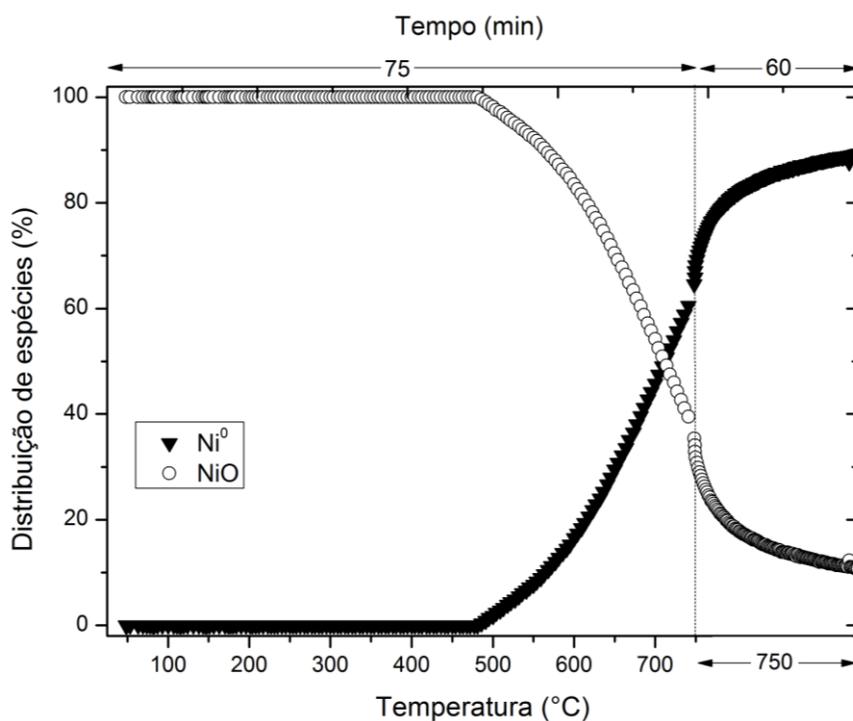
A Figura 25 reúne os espectros de XANES para a amostra 15Ni/MgAl. Inicialmente, a alta intensidade da linha branca, em 8154 eV, é relatada à espécie NiO, e dominada pela interação Ni-O. Isto é devido a transições dipolo permitidas  $1s \rightarrow 4p$  [40]. Conforme o aumento da temperatura, a intensidade da linha branca diminui e o E<sub>0</sub>, a energia da borda, é deslocada para menores energias (de 8345,8 eV para 8333 eV), evidenciando que ao final do processo o catalisador está reduzido. O aparecimento de um ombro de baixa intensidade na região da borda é relacionado a transições quadrupolo permitidas, do orbital  $1s \rightarrow 3d$  [15].

Os espectros mostram que a redução do NiO se inicia próximo a 500 °C e só é completada no patamar de 750 °C. Este resultado confirma o obtido pela análise do consumo de hidrogênio (H<sub>2</sub> – TPR) e é respaldado em literatura [15, 71].

A combinação linear entre as referências de Ni metálico e NiO permite montar uma distribuição de espécies em função da temperatura, conforme mostra a Figura 26. O ajuste do espectro foi realizado entre 10 eV antes e 10 eV depois da energia da borda do Ni.



**Figura 25:** Espectros de XANES dos catalisadores 15Ni/MgAl resolvidos na temperatura, durante redução; borda do Ni: 8333 eV.

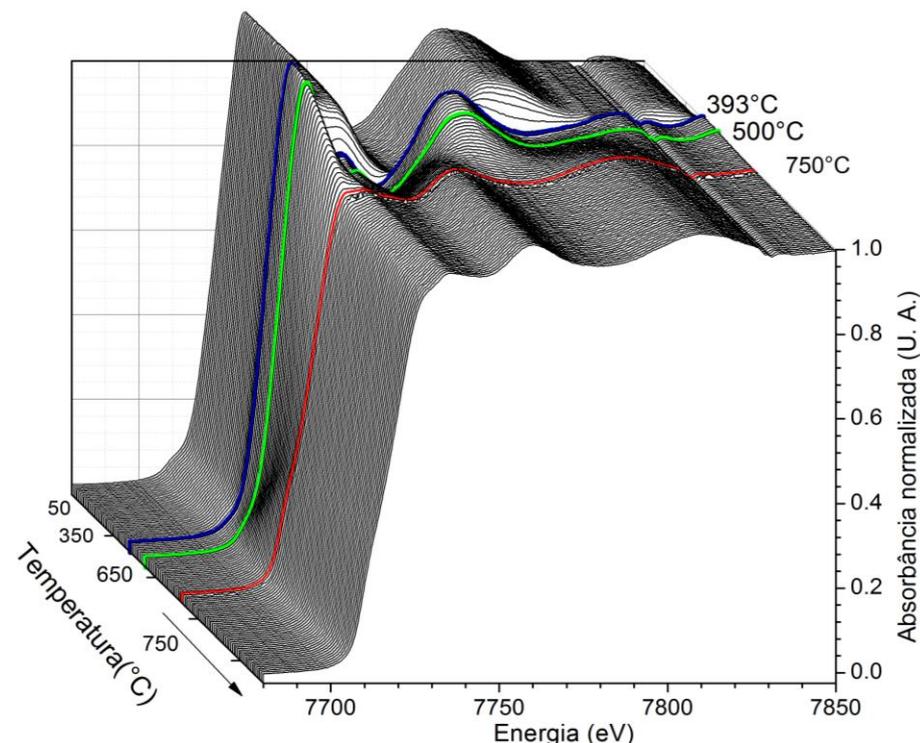


**Figura 26:** Combinação linear entre as referências (folha de Ni e NiO) e a medida, e a distribuição de espécies durante a redução para o catalisador 15Ni/MgAl.

Estudos mostram que a redução direta de NiO a Ni<sup>0</sup> ocorre sem a formação de um intermediário; além disso, a presença de vacâncias de oxigênio parece influenciar o mecanismo de redução [16, 71]. Rodriguez *et al.* [71] demonstram a existência de um tempo de indução para que a reação de H<sub>2</sub> com a superfície de cristal de NiO (111) e para um NiO policristalino (pó) ocorra. Segundo os autores isto pode ser explicado por um modelo cinético no qual a redução é controlada pela taxa de remoção de oxigênio de rede na superfície do óxido e pela difusão de oxigênio logo abaixo da superfície para a superfície, agora com vacâncias de O. Assim, o período de indução é relacionado à necessidade de geração de sítios com alta atividade para a dissociação do H<sub>2</sub>, esta geração ocorre mais facilmente com o aumento da temperatura. A interação H<sub>2</sub>-NiO é muito fraca, e sem a formação de hidrogênio atômico, não há remoção do O. Por causa disso, catalisadores de Ni, no geral, só são reduzidos em altas temperaturas, nas quais a reação de redução adquire caráter espontâneo.

Na faixa de temperatura de redução do catalisador 15Ni/MgAl, não é esperado um tempo de indução; além da temperatura, a existência de vacâncias de O e a presença de defeitos na estrutura do NiO, como esperado em uma partícula de dimensões nanométricas, em comparação com o material *bulk*, suprimem tal evento [71].

O catalisador monometálico de cobalto (Figura 27) exhibe a redução em duas etapas ( $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ ), conforme obtido nos ensaios de H<sub>2</sub> – TPR; além disso, as temperaturas onde esses eventos ocorrem também são similares às evidenciadas pelo consumo de hidrogênio (item 5.1.3).



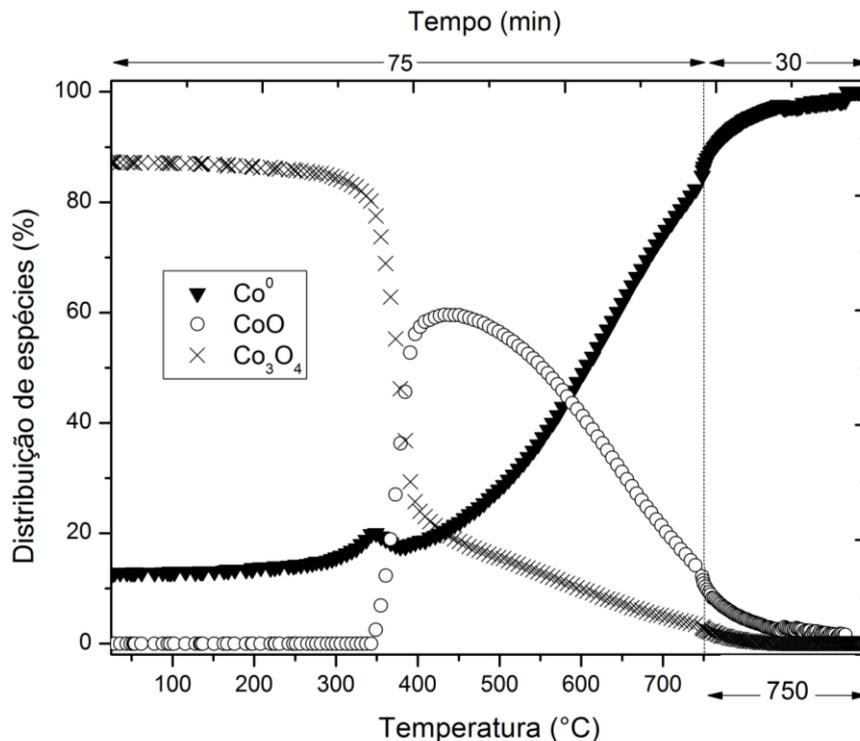
**Figura 27:** Espectros de XANES do catalisador 15Co/MgAl resolvidos na temperatura, durante redução; borda do Co: 7709 eV.

Semelhante ao perfil encontrado para o Ni, os espectros de XANES mostram um pré-pico relacionado a transição  $1s \rightarrow 3d$  que é devido à simetria e ocupação da esfera  $3d$  [15, 72]. A intensidade deste pico aumenta conforme a o aumento da temperatura e conforme o grau de redução do Co aumenta. A linha branca é diretamente relacionada à transição  $1s$  para um estado ligante, como um orbital molecular vazio ou parcialmente preenchido. A alta intensidade na linha branca indica alta densidade de estados vazios capazes de aceitar um elétron [72].

Como pode ser observado, durante o processo de redução, a intensidade do pico em 7731 eV (linha branca) diminui a partir de 400 °C, refletindo o preenchimento dos níveis de valência, o que impede a transição

eletrônica. As diferenças entre os espectros de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  se devem a existência de íons Co em diferentes ambientes e estados de oxidação [73]. A  $E_0$  durante a redução se desloca de 7722,6 eV, no início do aquecimento, para 7720,8 eV, refletindo na redução a  $\text{Co}^{2+}$ , próximo de 400 °C, e a partir de 500 °C começa a se deslocar para energias menores, atingindo 7709,8 eV ao fim da redução que é uma energia próxima a uma folha de Co metálico, evidenciando assim a redução a  $\text{Co}^0$ . Estes resultados concordam com o encontrado na literatura [15, 29, 74].

A combinação linear entre as referências de Co metálico, CoO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  também foi realizada com estes dados (Figura 28). Destaca-se que a presença de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  no ajuste não altera o resultado. O ajuste dos espectros foi realizado entre 10 eV antes e 10 eV depois da energia da borda do Co.



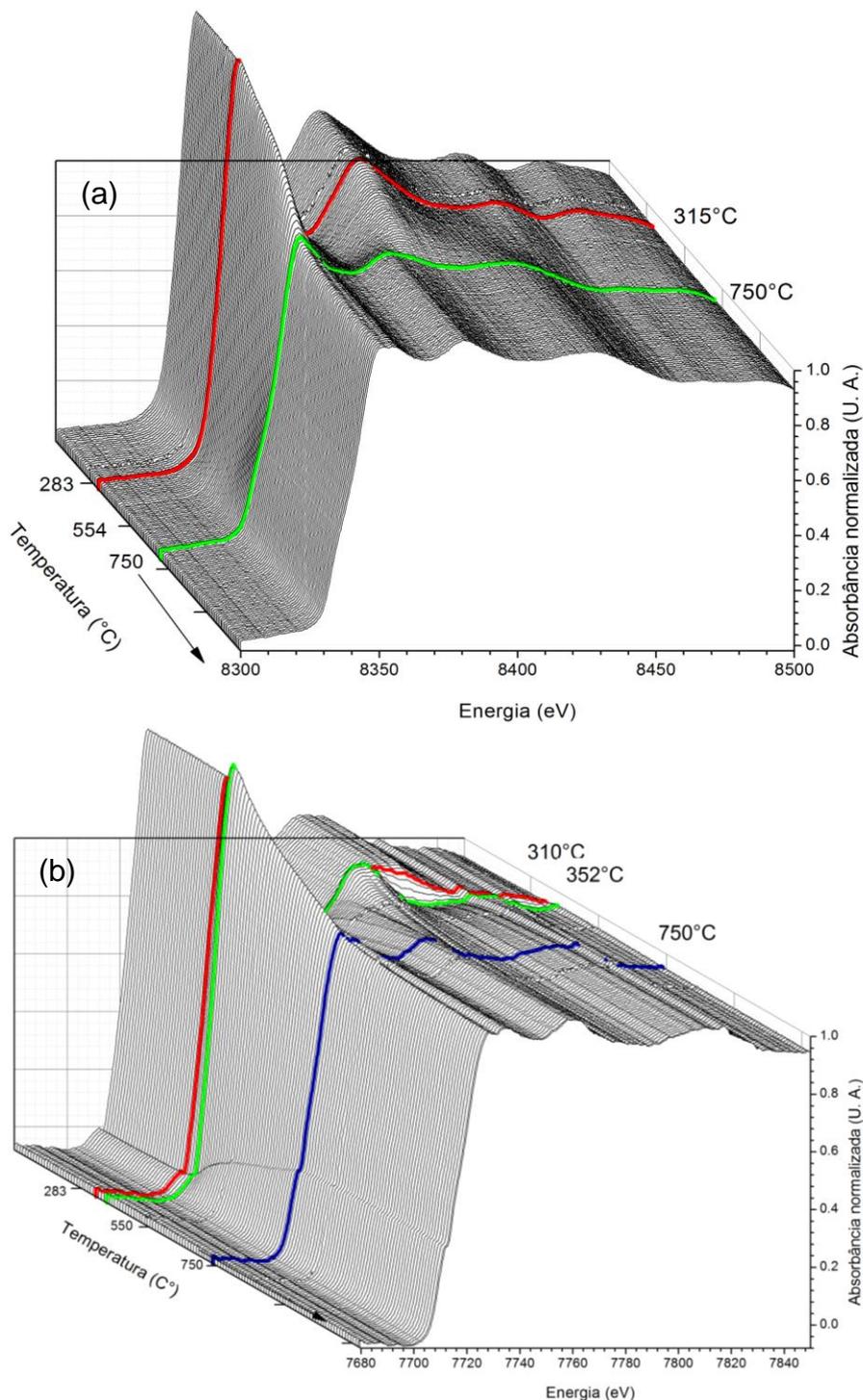
**Figura 28:** Combinação linear entre as referências (folha de Co, CoO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e a medida, e a distribuição de espécies durante a redução para o catalisador 15Co/MgAl.

O comportamento redox do cobalto tem-se mostrado bastante complexo. A atmosfera e temperatura as quais partículas de Co são submetidas parecem ter grande influência sobre as propriedades de óxi redução do metal, sendo que só é possível uma caracterização do sistema com técnicas *in situ* [75]. A literatura mostra que o tamanho de partícula tem bastante influência no processo de redução. Saib *et al.* relatam que partículas de diâmetro médio de 4 nm sofrem redução em uma etapa, já que majoritariamente formadas por CoO; além disso, partículas muito pequenas exibem maior interação metal-suporte e são mais difíceis de reduzir [73]. Estruturas do tipo “core-shell”, com partículas constituídas de Co<sup>0</sup> encapsuladas por CoO são obtidas em condições de redução [75].

Estudos mostram que uma transformação de fase também acompanha a transição  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ . No processo de redução, CoO do tipo *rocksalt* (coordenação octaédrica) é formado, seguido da redução a Co metálico. No entanto, partículas pequenas constituem um sistema metaestável e pode haver mistura de estruturas do tipo *wurtzite* (coordenação tetraédrica) e *rocksalt* [75]; sendo que um arranjo cristalográfico é necessário para a redução a Co<sup>0</sup>, e mesmo para a reoxidação a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, partículas de CoO em torno de 4 nm são mais difíceis de se reduzir [73, 75]. Quanto maior a presença do CoO *wurtzite*, maior parece ser a dificuldade para redução a Co<sup>0</sup>. Partículas em torno de 20 nm tem maior “caráter *rocksalt*”, e a redução parece ser facilitada.

Partículas de Co metálico podem exibir mistura de *fcc* e *hcp* devido a falhas de empilhamento. A força motriz para a formação dessas falhas é o deslizamento das camadas de cobalto, que necessita de baixas energias ( $E_a=14 \text{ kJ mol}^{-1}$ /átomo de Co) [73]. Aparentemente partículas pequenas exibem maior caráter cúbico.

Já no catalisador bimetálico (Figura 29), a análise por XANES esclareceu melhor o processo de redução. As Figura 30 e Figura 31 mostram a evolução do estado de oxidação de Co e Ni em função da temperatura.

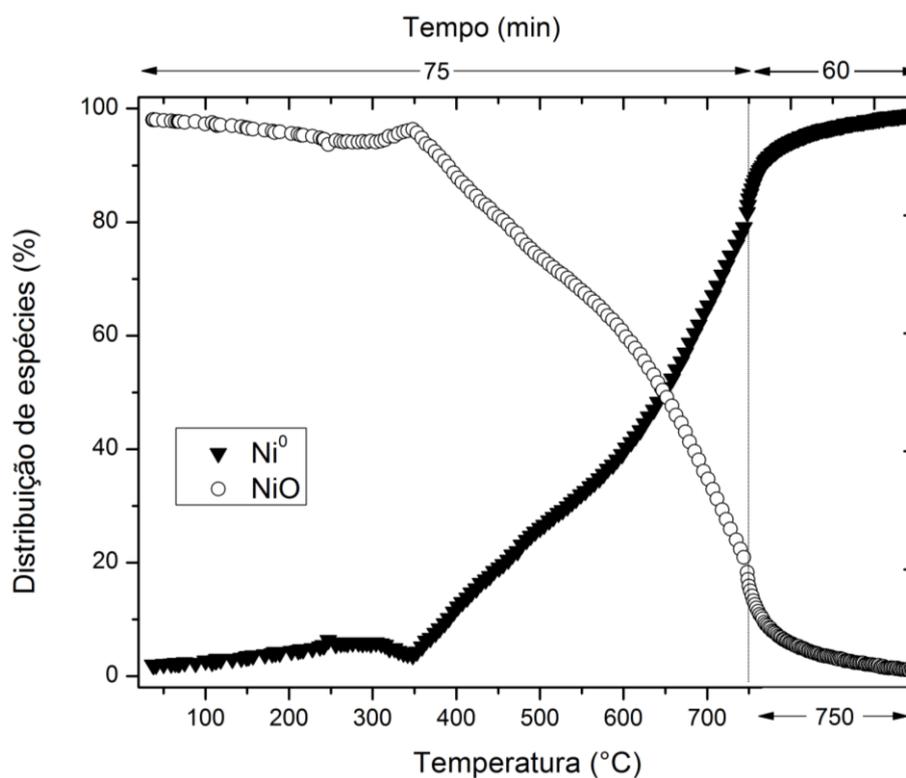


**Figura 29:** Espectros de XANES do catalisador 7,5Co7,5Ni/MgAl resolvidos na temperatura, nas bordas do Ni (a), 8333 eV, e Co (b), 7709 eV, durante redução.

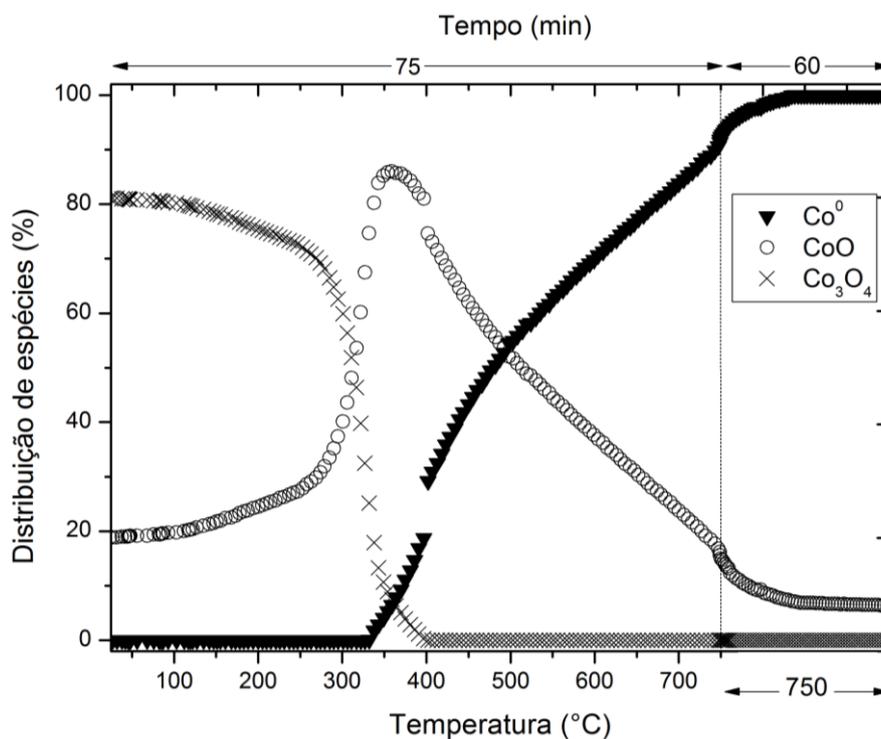
Uma primeira observação mostra que a redução tanto do Co quanto do Ni se inicia em temperaturas menores do que nos respectivos catalisadores monometálicos. Além disso, a redução parece ocorrer simultaneamente para os dois metais. Este perfil suporta a ideia de os dois metais estarem na mesma rede, em uma solução sólida Ni-Co-O. Durante o processo de redução, a liga CoNi pode estar se formando [15].

Analogamente às medidas com os catalisadores monometálicos, observa-se o deslocamento da borda de absorção para energias menores com o aumento da temperatura, o que evidencia a redução do catalisador.

Os perfis de redução obtidos a partir da combinação linear entre os espectros e referências mostram claramente que a redução se inicia para ambos os metais próximo a 300°C, e tem uma cinética mais rápida. Considerando que para que haja redução por H<sub>2</sub> é necessário a presença de vacâncias de O no material, pode-se concluir que o catalisador bimetálico apresenta esta característica, que também está estreitamente ligada com a presença de defeitos na estrutura.



**Figura 30:** Combinação linear entre as referências (folha de Ni e NiO) e a medida, e a distribuição de espécies durante a redução para o catalisador 15Co/MgAl.



**Figura 31:** Combinação linear entre as referências de Co e a medida, e a distribuição de espécies durante a redução.

### 5.1.5. Estado eletrônico dos catalisadores bimetálicos

Segundo Kuboon e Hu [68], o espinélio  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  tem propriedades eletrônicas e magnéticas bastante diferente dos óxidos de Ni e Co. Aparentemente, a presença de cobalto vizinho a átomos de níquel favorece a formação de estados de oxidação elevados para o Ni, o que é raro de ser encontrado naturalmente. Soluções sólidas  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ni}_3\text{O}_4$  em sistemas multifásicos Ni-Co-O podem ser formados durante calcinação em temperaturas por volta de  $500^\circ\text{C}$ . Embora a estequiometria deste sistema multifásico seja bastante complexa, vários trabalhos apontam para a formação do espinélio com razão molar Ni/Co de 1/2 ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) [15, 75-78].

A presença de um pico de baixa intensidade observado na borda de Co evidencia a transição de elétrons  $1s$  para um orbital  $e_g$  ( $3d$ ) desocupado com configuração eletrônica de *spin* baixo, o que é típico de um ambiente tetraédrico [75]. Já o pico por volta de 7730 eV, como já mencionado, é relativo a transição dipolo permitidas tanto para íons com coordenação tetraédrica quanto octaédrica, de um elétron  $1s$  para um estado  $4p$  ligante com simetria  $t_{1g}$ . Como os espectros dos espinélios  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  são virtualmente iguais, para o Co, não é possível distinguir qual espécie está presente no material.

No caso do Ni, a ausência de pico na região da pré-borda evidencia que os íons Ni ocupam sítios octaédricos [40, 45, 46]. O pico relativo à linha branca é associado à transição dipolo  $1s \rightarrow 4p$  sem o processo de transferência de carga do ligante para o metal [75].

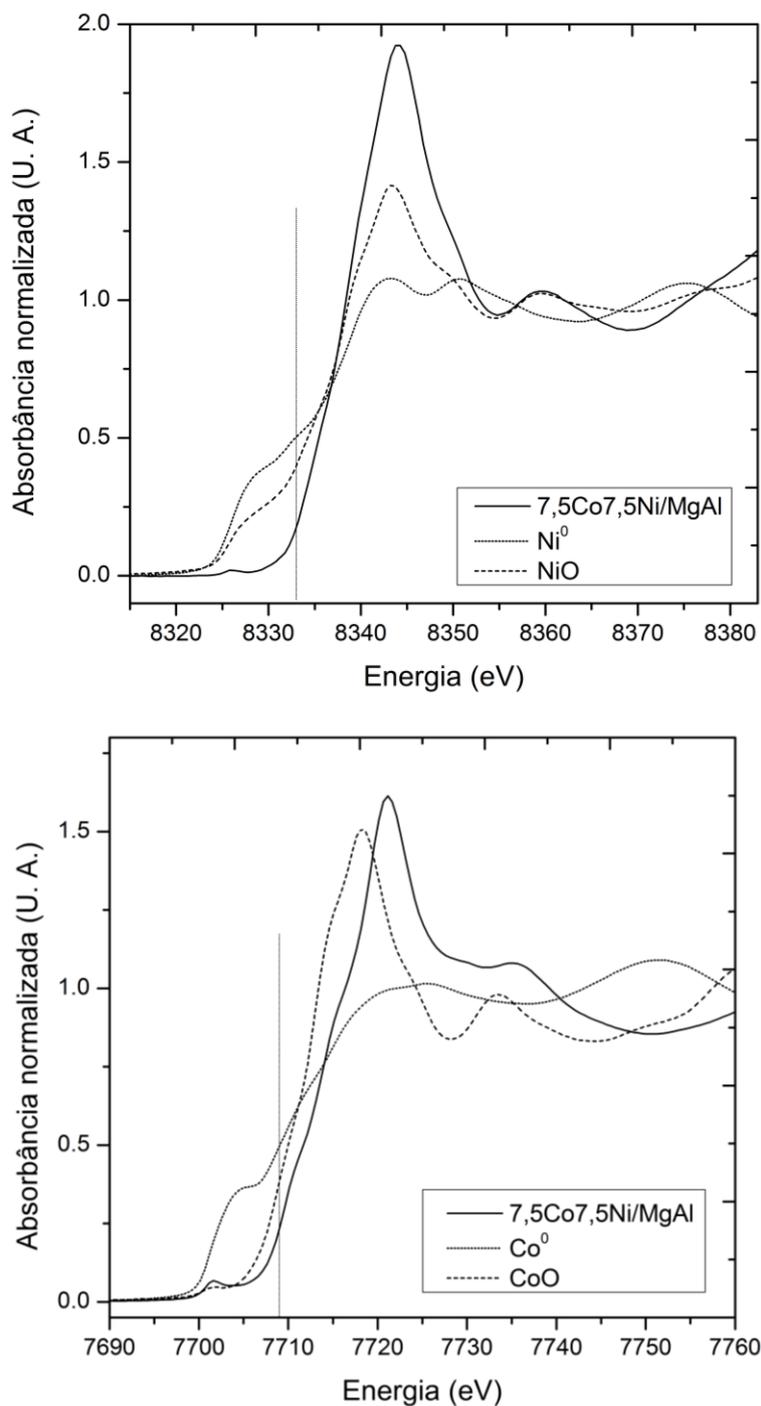
Ainda analisando os espectros de XANES, sugerem que um deslocamento na energia da borda de absorção de 1,5 eV, para um espectro

normalizado e no caso do Ni, é relativo ao aumento de uma unidade no estado de oxidação [75].

Sendo assim, análises de XANES foram realizadas com maior resolução para a amostra bimetálica. A Figura 32a mostra um perfil parecido, embora as diferenças não sejam tão grandes (Tabela 6), quanto as reportadas por Marco *et al.* [75]. Com base nestes resultados, pode-se dizer que no catalisador bimetálico existe uma relação  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , que é característica do espinélio níquel cobaltita ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) [68, 75-77]. Além disso, a presença de pico na região da pré-borda é relativa a transição quadrupolo  $1s \rightarrow 3d$  em uma estrutura tetraédrica  $\text{NiO}_4$  podendo ainda haver hibridismo dos orbitais  $d$  e  $p$  e uma transição adicional  $3d \rightarrow 4p$  em uma estrutura octaédrica desordenada  $\text{NiO}_6$  também pode contribuir para este evento [76].

Conforme Chadwick *et al.* [76], a configuração eletrônica no estado fundamental do Ni está no equilíbrio  $\text{Ni}^{3+}(t_{2g}^6 e_g^1) + \text{O}^{2-}(2p^6) \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2) + \text{O}^-(2p^5)$ . Esta estrutura é conhecida por espinélio inverso.

Para o Co, no catalisador bimetálico (Figura 32b), a absorção na pré-borda (7701 eV) conforme já relatado é relacionado a transição  $1s$  para um orbital desocupado  $e_g$  com configuração de spin alto de simetria tetraédrica. Já a intensidade de absorção principal (7721 eV) é devida a transições de elétrons  $1s$  para orbitais ligantes  $4p$  de simetria  $t_{1g}$  [76]. Similarmente ao Ni, na borda K do Co o deslocamento do  $E_0$  também mostra que há Co em estado de oxidação maior que 2. Desde que  $\text{Co}^{+3}$  ocorre facilmente, este resultado é esperado. Devido à falta de espectros de qualidade de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a comparação com este espinélio não pode ser feita de maneira confiável.



**Figura 32:** Espectros de XANES do catalisador bimetálico em comparação com referências de Ni metálico e NiO, evidenciando o deslocamento da energia da borda de absorção.

**Tabela 6:** Posições da borda K do Ni.

<i>Amostra</i>	<i>Posição da borda</i>	$\Delta^*$ (eV)	<i>Posição da</i>	$\Delta^*$ (eV)
	(eV)		<i>borda</i> (eV)	
	<i>Ni</i>		<i>Co</i>	
Ni	8333,0	—	7709,0	—
NiO	8334,3	1,3	7710,0	1,0
7.5Co7.5Ni/MgAl	8335,5	2,5	7711,7	2,7

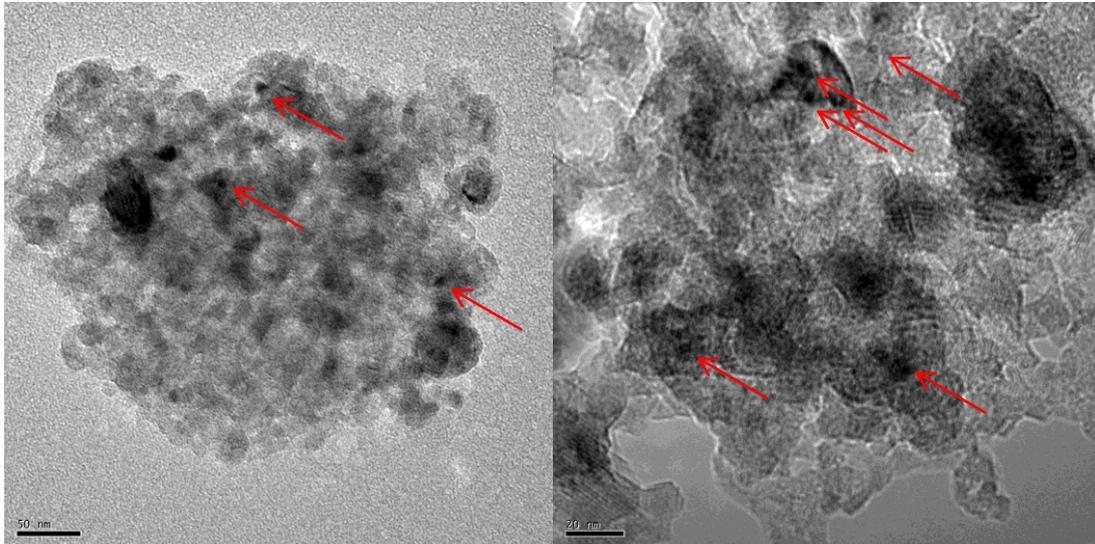
\*  $\Delta$  é a diferença de energia entre a posição da borda na amostra e na referência de Ni.

#### 5.1.6. Microscopia Eletrônica

Imagens de microscopia eletrônica foram obtidas na tentativa de avaliar a morfologia do catalisador de modo geral, além de tentar observar a formação de liga Co-Ni em nível nanométrico para o catalisador bimetálico 7,5Co7,5Ni/MgAl reduzido a 500 °C e passivado. A Figura 33 mostra a imagem em campo claro obtida em áreas aleatórias. As setas indicam partículas isoladas.

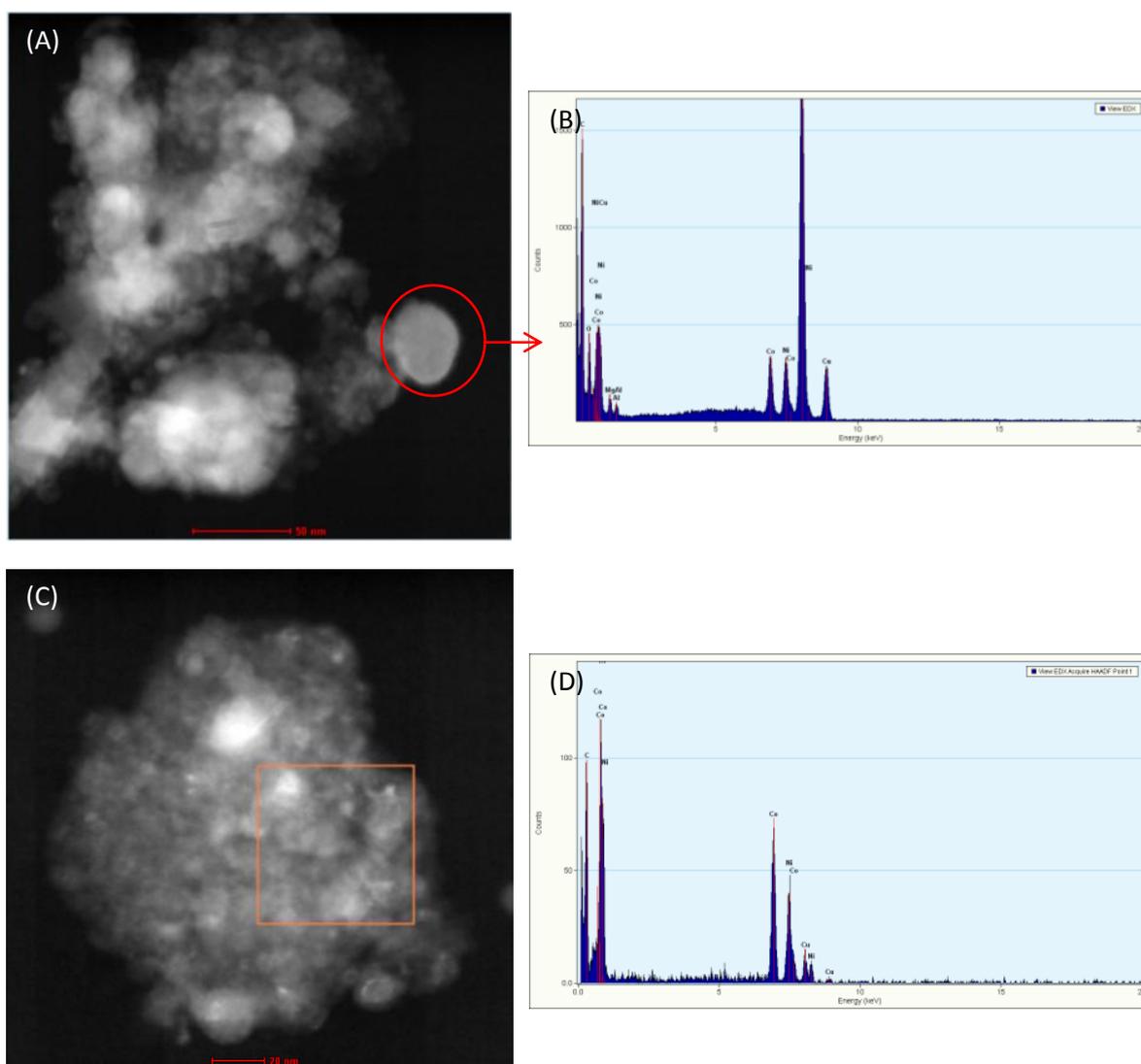
Como se vê a partir das imagens, as partículas metálicas estão embebidas no suporte. Há contraste devido a aglomerados de diversos tamanhos; no entanto, não se pode distinguir se são partículas grandes ou várias partículas sobrepostas, o que torna a análise por microscopia algumas vezes ambígua e desafiante. Além disso, a alta cristalinidade do suporte, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dificulta a visualização das partículas devido a difração dos feixes

pelo óxido. Vale relatar que não foram obtidas imagens suficientes para uma estimativa de tamanho de partícula.



**Figura 33:** Imagens de microscopia de transmissão, em diferentes regiões, do catalisador bimetálico reduzido.

Imagens de difração a alto ângulo (HAADF – high anular angular dark field), operando o microscópio no modo transmissão-varredura – STEM, foram obtidas na intenção de obter contraste de número atômico (Figura 34a e c). Nesta condição também foram adquiridos espectros de EDS (Figura 34b e d).

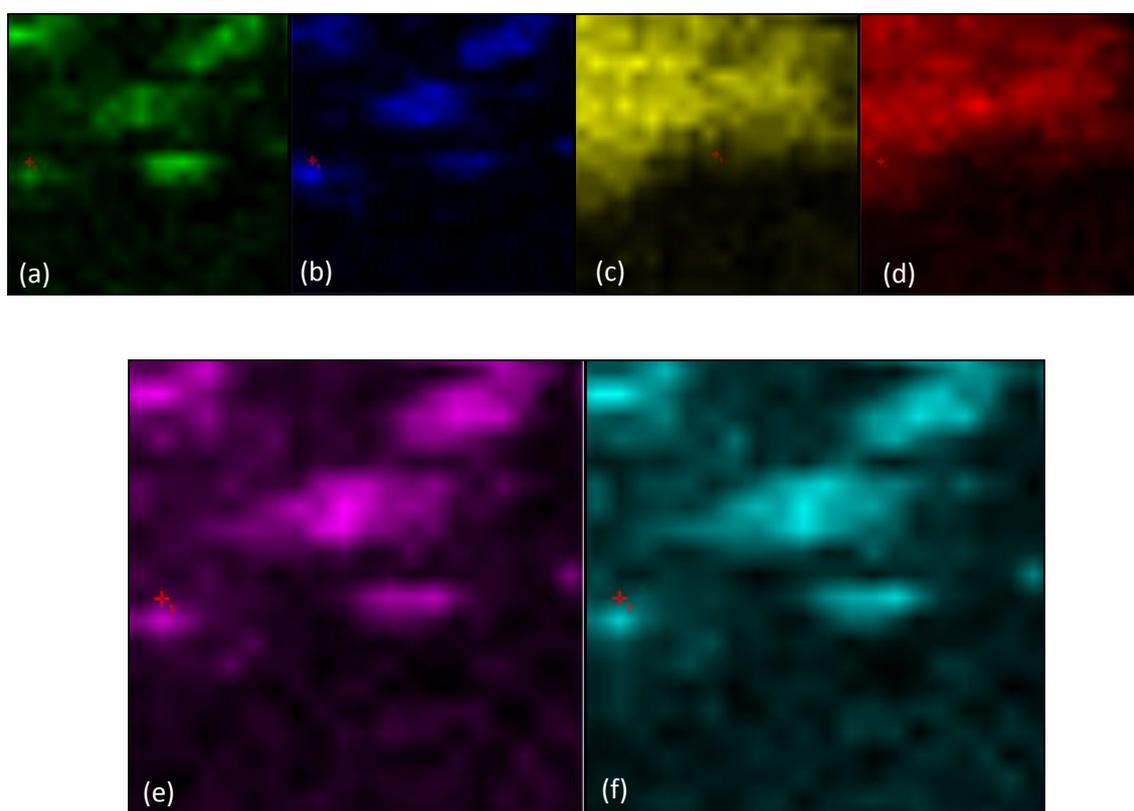


**Figura 34:** Imagens de HAADF em diferentes regiões (A e C) e o respectivo espectro de EDS (B e D) da área indicada.

Picos relacionados a cobre e carbono são devido à grade utilizada como suporte da amostra para realização das análises. Como se observa no espectro da Figura 34b, adquirido a partir do aglomerado de dimensões próximas a 50 nm (indicado pelo círculo vermelho), o pico de Ni tem uma intensidade significativamente maior que de Co, o que pode indicar que esta partícula grande é composta essencialmente de Ni segregado. Já na Figura

34d, o espectro de EDS mostra uma composição uniforme de Ni e Co, região na qual também se observam partículas metálicas menores.

Na região evidenciada na Figura 34c, foi realizado um mapeamento por EDS na região delimitada pelo quadrado laranja. O mapeamento mostra claramente que partículas nesta região são compostas de Ni e Co (Figura 35a, b, c e d), já que há sinal para os dois metais na mesma região. Este resultado comprova a existência de uma solução sólida Co-Ni, embora não mostra a organização dos dois metais.



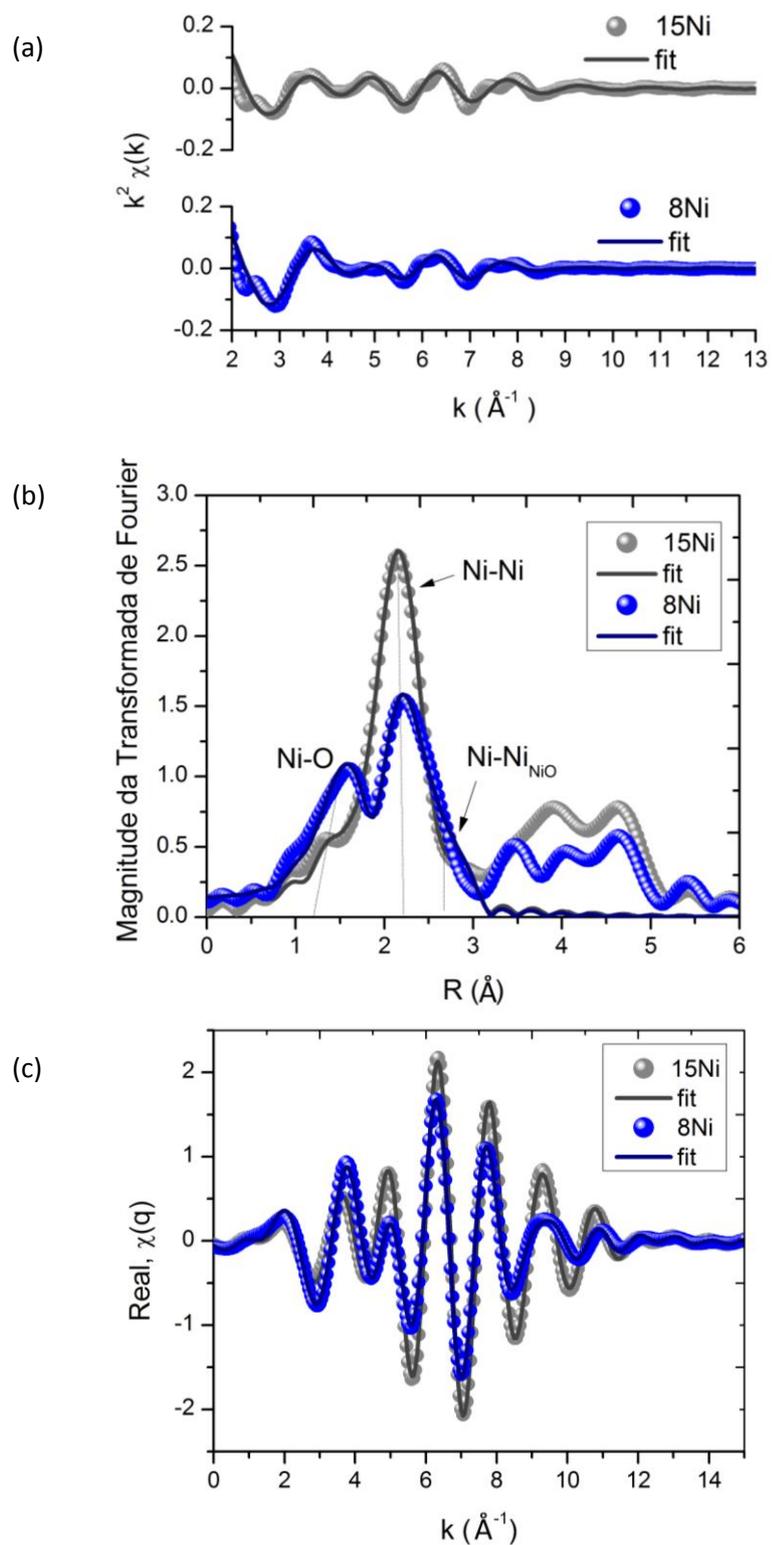
**Figura 35:** Mapeamento realizado por EDS no catalisador 7,5Co7,5Ni/MgAl. (a) Ni K; (b) Co K; (c) O K; (d) Al K; (e) Ni L e (f) Co L.

### 5.1.7. EXAFS

EXAFS foi utilizada na avaliação estrutural dos catalisadores. Primeiramente, foi feita a análise dos catalisadores de Ni em diferentes teores em temperatura ambiente, nos quais espera-se uma variação no tamanho médio de partícula. A Figura 36 mostra os espectros no espaço  $k$ , as transformadas de Fourier – função distribuição radial – e a transformada reversa.

Observa-se uma diminuição na amplitude conforme se diminui a carga metálica, como mostram os espectros no espaço  $R$  e  $q$ , tanto para os primeiros vizinhos quanto para as esferas mais distantes. Isto pode ser explicado por uma diminuição no número de coordenação médio das partículas de  $Ni^0$ , o que está diretamente relacionado com tamanho de partícula. Um fator interessante é de que a amostra 8Ni/MgAl está mais oxidada que a sua correspondente em maior teor. Desde que partículas pequenas são mais reativas, este comportamento é esperado e, juntamente com o fato de que nanofibras de carbono são preferencialmente formadas em partículas na faixa de 20-60 nm, pode estabelecer uma correlação entre tamanho de partícula e formação de carbono, como será abordado posteriormente.

A Tabela 7 mostra os parâmetros de EXAFS para estes catalisadores. O número de coordenação diminui quase pela metade na ligação Ni-Ni conforme o teor metálico diminui enquanto dos espalhamentos devido ao NiO aumentam. O fator Debye-Waller relativo também aumenta na amostra 8Ni, indicando uma maior desordem estrutural, conforme esperado. Este resultado mostra, até agora, que ocorre diminuição do tamanho de partícula metal.



**Figura 36:** Espectros de EXAFS nos espaços  $k$  (a),  $R$  (b) e  $q$  (c) para as amostras monometálicas de Ni em diferentes teores.

**Tabela 7:** Parâmetros ajustados para as amostras monometálicas de Ni em diferentes teores.

<i>Parâmetro</i>	<i>Espalhamento</i>	<i>Folha de Ni</i>	<i>15Ni/MgAl</i>	<i>8Ni/MgAl</i>
$NC^a$	Ni-Ni	12 ( $S_0^2=1,196$ )	6,6±0,2	3,6±0,2
	Ni-O		2,5±0,3	4,1±0,3
	Ni-Ni <sub>NiO</sub>		3,8±0,4	4,1±0,5
$E_0$ (eV) <sup>b</sup>		-1,4±0,6	-1,4±0,6	-1,4±0,6
$R$ (Å) <sup>c</sup>	Ni-Ni	2,482±0,003	2,4879±0,0017	2,4904±0,0038
	Ni-O		2,0443±0,0071	2,0777±0,0056
	Ni-Ni <sub>NiO</sub>		2,9766±0,0066	3,0225±0,0056
$\Delta\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) <sup>d</sup>	Ni-Ni	0,0059±0,0004	0,0065±0,0006	0,0069±0,0009
	Ni-O		0,0055±0,0019	0,0062±0,0017
	Ni-Ni <sub>NiO</sub>		0,0092±0,0006	0,0048±0,0015
$cc_3$ ( $\times 10^{-4}$ ) <sup>e</sup>	Ni-Ni <sub>NiO</sub>	—	—	0,9±1,0
$cc_4$ ( $\times 10^{-4}$ ) <sup>f</sup>	Ni-Ni <sub>NiO</sub>	—	—	-1,1±0,8
<i>Fator R</i>		0,0034	0,0020	0,0049

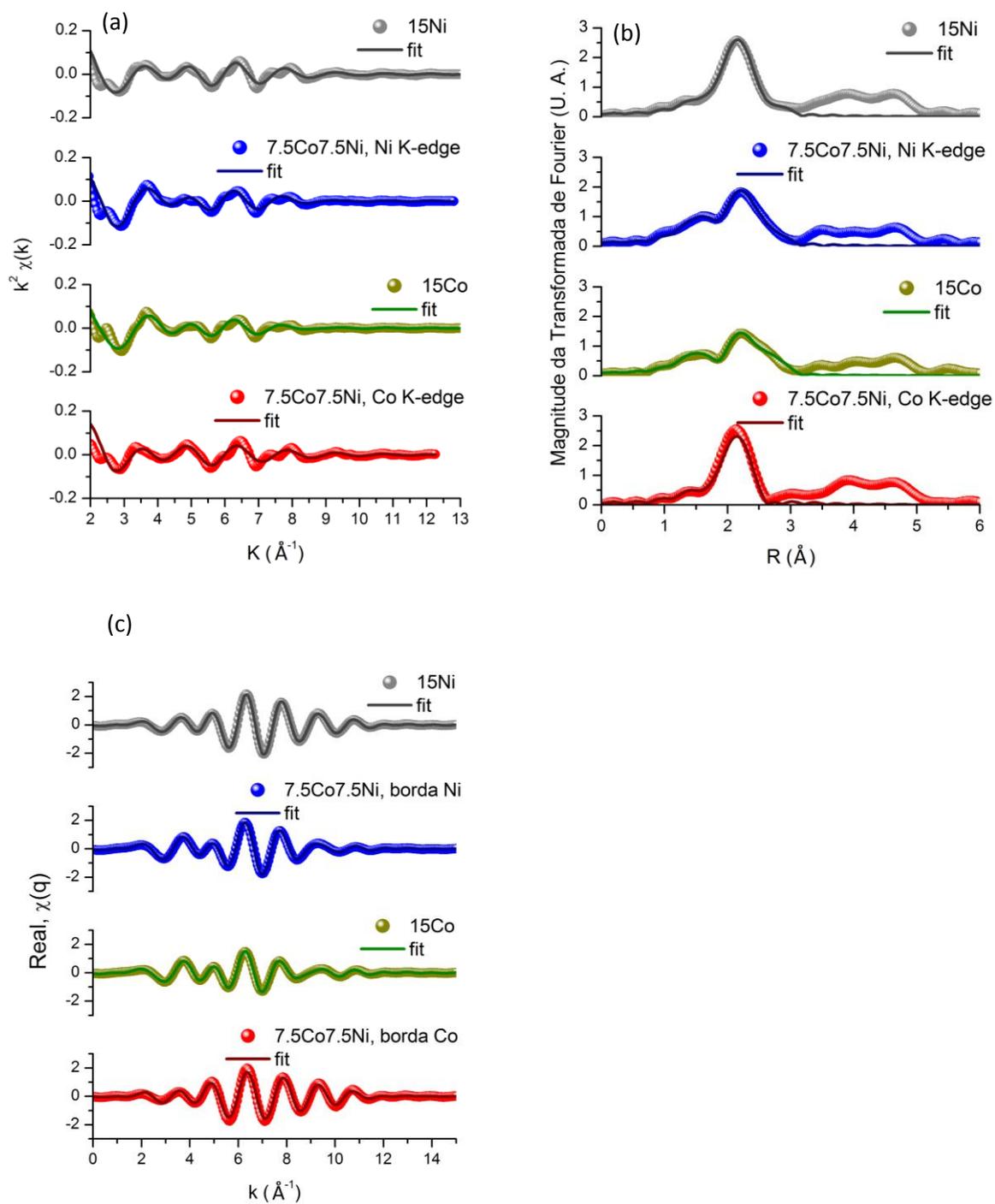
<sup>a</sup> Número de coordenação médio para a primeira esfera; <sup>b</sup> deslocado da energia da borda de absorção; <sup>c</sup> distância interatômica (de ligação); <sup>d</sup> fator Debye-Waller relativo (o absoluto deve ser acrescido do fator encontrado para a folha metálica); <sup>e</sup> terceiro cumulante e <sup>f</sup> quarto cumulante.

Já a análise de EXAFS em função da composição metálica, mostrada na Figura 37 mostra resultados mais interessantes. Primeiramente, a amplitude das ligações Me-Me (sendo Me=Co ou Ni) diminui na ordem  $15\text{Ni} > 7,5\text{Co}7,5\text{Ni} > 15\text{Co}$ . Considerando que se tenham partículas de óxido e partículas metálicas segregadas no catalisador, pode-se fazer a correlação com tamanho de partícula, que decresce nesta mesma ordem. Os parâmetros são reunidos na Tabela 8.

A partir da Tabela 8, verifica-se no espalhamento Ni-Co uma razão nos números de coordenação,  $\text{NC}_{\text{Co}}/\text{NC}_{\text{Ni}}$  de 2,4 que é próximo da estequiométrica Ni/Co no espinélio. Julgando que na formação de liga, a estequiometria entre os metais segue a razão entre seus NCs, podemos especular que se pode ter formado uma liga rica em Co neste catalisador.

Outro fator que suporta a formação de liga é a partir da análise da distância interatômica. No catalisador de Co puro,  $r=2,57 \text{ \AA}$  que é o valor para o Co hcp. No catalisador monometálico de Ni foi encontrado um valor de  $r$  de  $2,49 \text{ \AA}$ , que é típico de Ni fcc. Já no catalisador bimetálico para o espalhamento simulado Co-Ni nas respectivas bordas este valor cai a aproximadamente  $2,45 \text{ \AA}$ , que é a média entre as distâncias do Ni fcc ( $2,49 \text{ \AA}$ ) e Co fcc ( $2,42 \text{ \AA}$ ), como mostra a Tabela 4. Este resultado corrobora o encontrado por XANES das amostras reduzidas, no qual o espectro do Co tem um perfil parecido com Co fcc, ao contrário do catalisador monometálico, que se assemelha ao Co hcp.

## Resultados e Discussão



**Figura 37:** Espectros de EXAFS nos espaços  $k$  (a),  $R$  (b) e  $q$  (c) para os catalisadores 15Ni/MgAl, 15Co/MgAl e 7,5Co7,5Ni/MgAl.

**Tabela 8:** Parâmetros ajustados para os espectros a temperatura ambiente em função da composição metálica.

<i>Amostra</i>	<i>Ligação</i>	<i>NC</i>	<i>E<sub>0</sub></i>	<i>R (Å)</i>	<i>Δσ<sup>2</sup> (Å<sup>2</sup>)</i>	<i>cc<sub>3</sub> (x10<sup>-4</sup>)</i>	<i>cc<sub>4</sub> (x10<sup>-4</sup>)</i>	<i>Fator R</i>
Folha Ni	Ni-Ni	12 (S <sub>0</sub> <sup>2</sup> =1,196)	-1,4±0,6	2,482±0,003	0,0059±0,0004	—	—	0,0034
15Ni/MgAl	Ni-Ni	6,6±0,2	-1,4±0,6	2,488±0,002	0,0065±0,0006	—	—	0,0020
	Ni-O	2,5±0,4	-1,4±0,6	2,044±0,007	0,0055±0,0019	—	—	
	Ni-Ni <sub>NiO</sub>	3,8±0,4	-1,4±0,6	2,977±0,007	0,0092±0,0006	—	—	
7,5Co7,5Ni/MgAl	Ni-Ni	1,9±0,1	-1,4±0,6	2,551±0,003	0,0019±0,0011	—	—	
Borda Ni	Ni-O	4,0±0,2	-1,4±0,6	2,041±0,004	0,0062±0,0013	—	—	
	Ni-Co	1,6±0,1	-1,4±0,6	2,445±0,003	0,0010±0,0009	—	—	
	Ni-Ni <sub>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>	5,1±0,2	-1,4±0,6	2,988±0,005	0,0117±0,0014	0,9±0,9	1,0±0,3	
Folha Co	Co-Co	12 (S <sub>0</sub> <sup>2</sup> =1,242)	-0,6±0,5	2,488±0,003	0,0062±0,0004	—	—	0,0027
15Co/MgAl	Co-Co	2,9±0,2	-0,6±0,5	2,500±0,004	0,0061±0,0009	—	—	0,0054
	Co-O	3,2±0,2	-0,6±0,5	2,066±0,006	0,0054±0,0021	3,4±2,5	-1,1±1,3	
	Co-Co <sub>CoO</sub>	6,3±0,4	-0,6±0,5	3,021±0,004	0,0104±0,0014	1,9±1,3	-0,4±0,1	
7,5Co7,5Ni/MgAl	Co-Co	2,7±0,6	-0,6±0,5	2,572±0,022	0,0023±0,0012	—	—	0,0148
Borda Co	Co-O	2,6±0,6	-0,6±0,5	2,022±0,024	0,0127±0,0081	—	—	
	Co-Ni	3,8±0,7	-0,6±0,5	2,444±0,016	0,0032±0,0009	—	—	

Outra análise interessante é a variação do fator de Debye-Waller ( $\Delta\sigma^2$ ) para estes catalisadores. Sendo que o fator de Debye-Waller absoluto deve ser acrescido do valor obtido para a folha metálica, pode-se interpretar valores pequenos de  $\Delta\sigma^2$  como uma desordem pequena, próximo à folha metálica. Assim, verificando a Tabela 8 com cuidado, percebe-se que nas amostras bimetalicas são encontrados os menores valores  $\Delta\sigma^2$ .

O fator de Debye-Waller, ( $\sigma^2$ ) provém da desordem estrutural e térmica do material (Eq. 39). Em EXAFS, ambas as contribuições são equivalentes e não podem ser separadas durante a análise [79]. A desordem térmica depende das propriedades dinâmicas da rede cristalina e podem variar significativamente de um material para outro.

Sendo assim, os valores encontrados para o catalisador bimetalico nas contribuições Co-Co e Ni-Ni é de 0,0023 e 0,0019  $\text{Å}^2$  respectivamente, enquanto os mesmos espalhamentos para os catalisadores monometálicos são de 0,0061 e 0,0065  $\text{Å}^2$ , respectivamente. Isto representa uma diminuição de ~38 %. Tomando como válida a afirmação de que este fator representa desordem do material, pode-se afirmar que o catalisador bimetalico encontra uma configuração mais estável do que os monometálicos. A soma dos valores obtidos para os espalhamentos Ni-Ni e Ni-Co, e Co-Co e Co-Ni assim não chega ao valor para os catalisadores 15Co/MgAl e 15Ni/MgAl, evidenciando novamente que esta estrutura pode ser mais estável.

## 5.2. Avaliação Catalítica

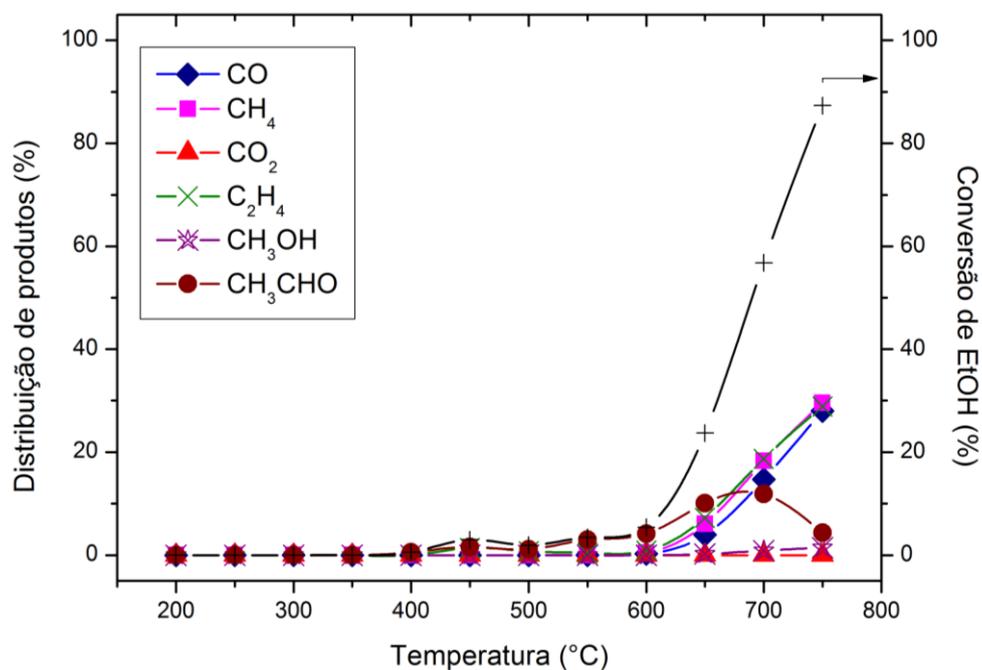
A dependência da conversão e distribuição de produtos com a temperatura foi avaliada para toda a série de catalisadores com teor metálico de 15 % e para os monometálicos e bimetálicos na proporção Co:Ni de 1:1 dos catalisadores com teor de 8 %. Além disso, um teste em branco foi realizado sem catalisador (reação em fase homogênea).

### 5.2.1. Decomposição homogênea do etanol

A Figura 38 mostra a reação em fase homogênea, na razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH de 3. O resultado mostra que não há conversão significativa até 650 °C, temperatura na qual começa a ocorrer a decomposição do etanol; nestas temperaturas os produtos majoritários são CH<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>CHO.

A diminuição na seletividade para acetaldeído e aumento das seletividades para CO e CH<sub>4</sub> em 700 °C sugerem que a decomposição do etanol ocorre via intermediário acetaldeído, conforme mostra a Eq. 11, resultado também encontrado em literatura [7].

Esse resultado mostra que a decomposição só é importante em altas temperaturas e não concorre com as reações de reforma, que ocorrem na sua maioria até 550 °C.

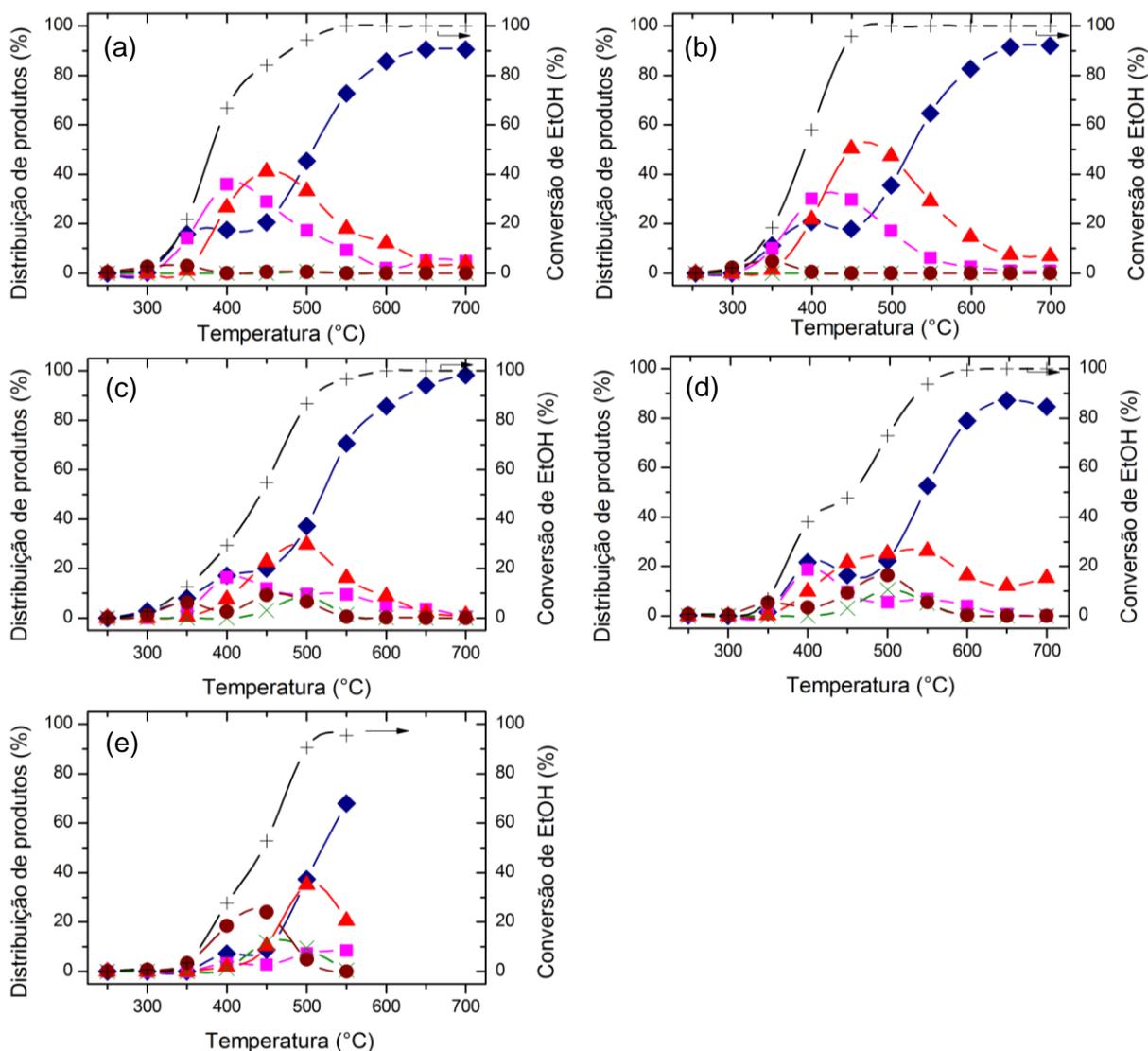


**Figura 38:** Efeito da temperatura na conversão do etanol em fase homogênea. Razão  $H_2O/etanol=3$ , sem catalisador.

### 5.2.2. Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores com teor metálico de 15 %

A conversão de etanol e distribuição dos produtos para os catalisadores são exibidas na Figura 39. Vê-se que a seletividade dos produtos é fortemente dependente da temperatura em todos os casos.

Para o catalisador 15Ni/MgAl nota-se que a desidrogenação do etanol a acetaldeído se inicia a 300 °C; em 350 °C a formação CO e CH<sub>4</sub> em quantidades quase equimolares enquanto a seletividade para acetaldeído diminui, evidencia que está ocorrendo a hidrogenólise do acetaldeído formado [7].



**Figura 39:** Distribuição de produtos e conversão de etanol durante reforma a vapor do etanol. (a) 15Ni/MgAl, (b) 2Co13Ni/MgAl, (c) 4Co11Ni/MgAl, (d) 7,5Co7,5Ni/MgAl e (e) 15Co/MgAl. (-♦-) CO, (-■-) CH<sub>4</sub>, (-▲-) CO<sub>2</sub>, (-x-) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (-●-) CH<sub>3</sub>CHO e (-+-) conversão de etanol ( $W_{\text{cat}}=120$  mg;  $H_2O/EtOH=3$ ).

O aumento da temperatura para 400 °C leva ao aumento da quantidade de metano, formado a partir da quebra do intermediário acetaldeído, enquanto a seletividade para CO aumenta em menor extensão; neste mesmo ponto CO<sub>2</sub> é formado de maneira expressiva a partir da reação de deslocamento gás-água

(*shift*). Em 450 °C há um máximo na seletividade para CO<sub>2</sub> enquanto a seletividade para metano diminui, graças ainda a reação de *shift*.

A partir de 500 °C a seletividade para CO<sub>2</sub> diminui enquanto a de CO aumenta, o que é esperado já que a reação de *shift* é levemente exotérmica. Nesta faixa de temperatura os radicais CH<sub>x</sub> adsorvidos no catalisador sofrem decomposição, levando a formação de carbono pirolítico e hidrogênio; a presença de água oxida em alguma extensão esse carbono a CO. Isto explica a diminuição sucessiva da seletividade para o CH<sub>4</sub> e aumento de CO.

Já para o catalisador 15Co/MgAl, a seletividade para acetaldeído a 350 °C é mais elevada do que no de Ni, indicando uma menor habilidade para a quebra da ligação C-C. Em 400 °C se inicia a formação de pequenas quantidades de CO e metano, com uma razão CO/CH<sub>4</sub> maior que 1, o que sugere que parte do radical metil formado a partir da hidrogenólise do etanol/acetaldeído não é desorvido, na forma de metano, e já é reformado.

De 450 a 500 °C a reação de *shift* ocorre com quantidades quase equimolares de CO e CO<sub>2</sub>, mostrando que reforma e *shift* ocorrem paralelamente. Nesta faixa de temperatura a seletividade para acetaldeído decresce, sugerindo que a quebra da ligação C-C e consequente reforma do radical metil e oxidação do formil ocorrem paralelamente. Em 550 °C observa-se uma diminuição na seletividade para CO<sub>2</sub> devido ao desfavorecimento termodinâmico da reação de *shift* enquanto a seletividade para CO aumenta; neste ponto também é observado pequena quantidade de metano, que pode ser atribuída a hidrogenação (metanação) do CO ou CO<sub>2</sub>. A deposição de

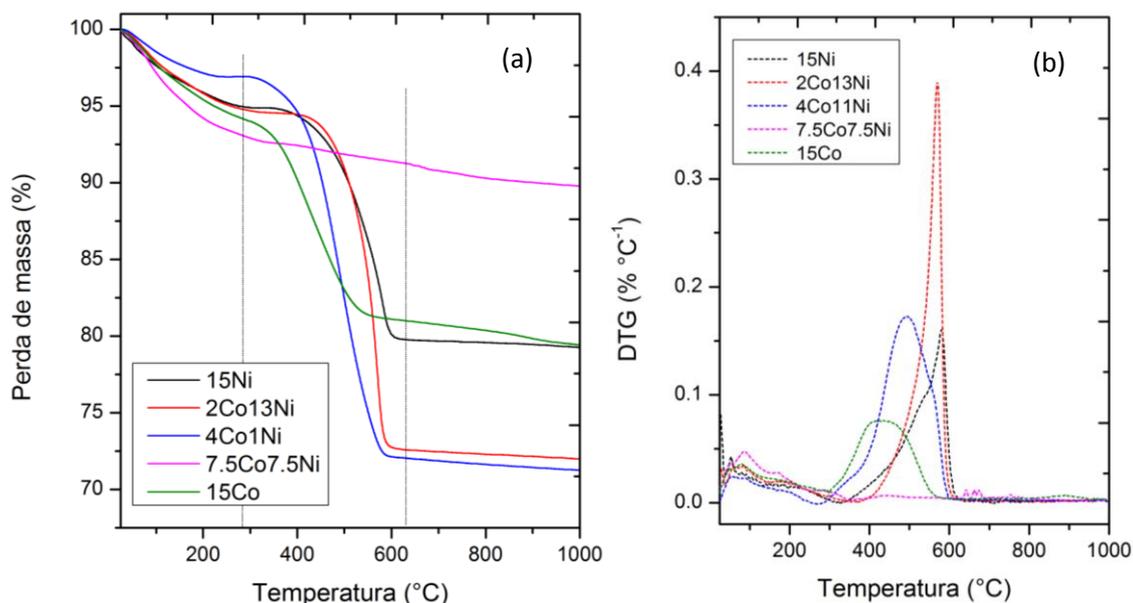
carbono nesta amostra foi tão severa que bloqueou o reator e a reação necessitou ser interrompida.

Para os catalisadores bimetálicos, observa-se diminuição na seletividade para metano conforme se aumenta o teor de Co. No geral, a distribuição de produtos segue o perfil dos monometálicos, com acetaldeído sendo produzido em temperaturas menores; CH<sub>4</sub> e CO sendo formados em quantidades equimolares e sucessiva produção de CO<sub>2</sub> à custa da diminuição da seletividade dos outros gases; e em temperaturas acima de 500 °C a quantidade de CO aumenta expressivamente. Metano ainda é formado em altas temperaturas, provavelmente devido a reação de metanação. Em algumas amostras observa-se a formação de etileno, devido a desidratação do etanol ocorrendo sobre o suporte.

Todos estes resultados mostram que a distribuição de produtos é influenciada pela presença de Co. A seletividade para CH<sub>4</sub> diminui sensivelmente conforme o aumento do teor de Co. Isto indica que a interação entre o radical CH<sub>x</sub> e a superfície aumenta, estabilizando-o e impedindo a sua hidrogenação a CH<sub>4</sub>. Catalisadores de Ni são conhecidos por promover o rearranjo entre o hidrogênio do radical formil (CHO) e o metil (CH<sub>x</sub>) levando a dessorção de CH<sub>4</sub>. Do ponto de vista da geração de H<sub>2</sub>, altas quantidades de metano são indesejáveis.

Em termos de conversão, todos os catalisadores são altamente ativos na faixa de temperatura em que a reforma do etanol ocorre, de 500 a 550 °C, alcançado de 90 a 100 %.

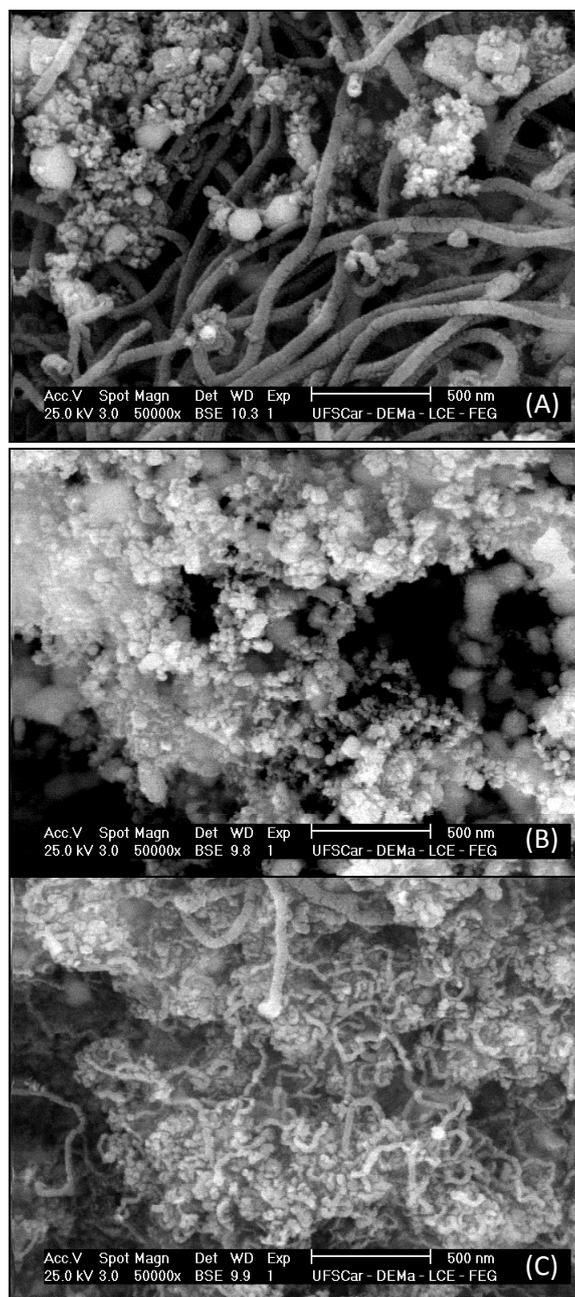
Para avaliar a quantidade de carbono depositada, análises termogravimétricas e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas amostras após reação. Os termogramas para todas as amostras são exibidos na Figura 40.



**Figura 40:** Análise termogravimétrica (TGA) realizada nas amostras após reação. (a) Curva TG, perda de massa em função da temperatura e (b) a primeira derivada dos termogramas.

Observa-se que existe uma primeira perda até por volta de 200 °C, relativa à presença de umidade e outras impurezas na amostra. Na região por volta de 250 a 600 °C ocorre a combustão do carbono. As amostras 2Co13Ni e 4Co11Ni exibem as maiores perdas relativas ao carbono depositado; as amostras monometálicas exibem perdas de massa semelhantes, porém que as duas bimetálicas citadas acima. É importante relatar que o catalisador 15Co/MgAl não permaneceu sob reação o mesmo tempo que os outros, devido ao bloqueio do leito, assim, a sua perda de massa provavelmente seria maior se o tempo fosse o mesmo que dos outros catalisadores.

Surpreendentemente, o catalisador bimetálico na relação Co:Ni 1:1 tem uma perda de massa devido ao carbono muito pequena, o que é ainda mais expressivo na primeira derivada da curva. Para confirmar este resultado, análises de SEM foram realizadas no catalisador bimetálico e nos monometálicos. As imagens são mostradas na Figura 41.



**Figura 41:** Imagens de microscopia de varredura nos catalisadores após reação. (A) 15Ni/MgAl; (B) 7,5Co7,5Ni/MgAl e (C) 15Co/MgAl.

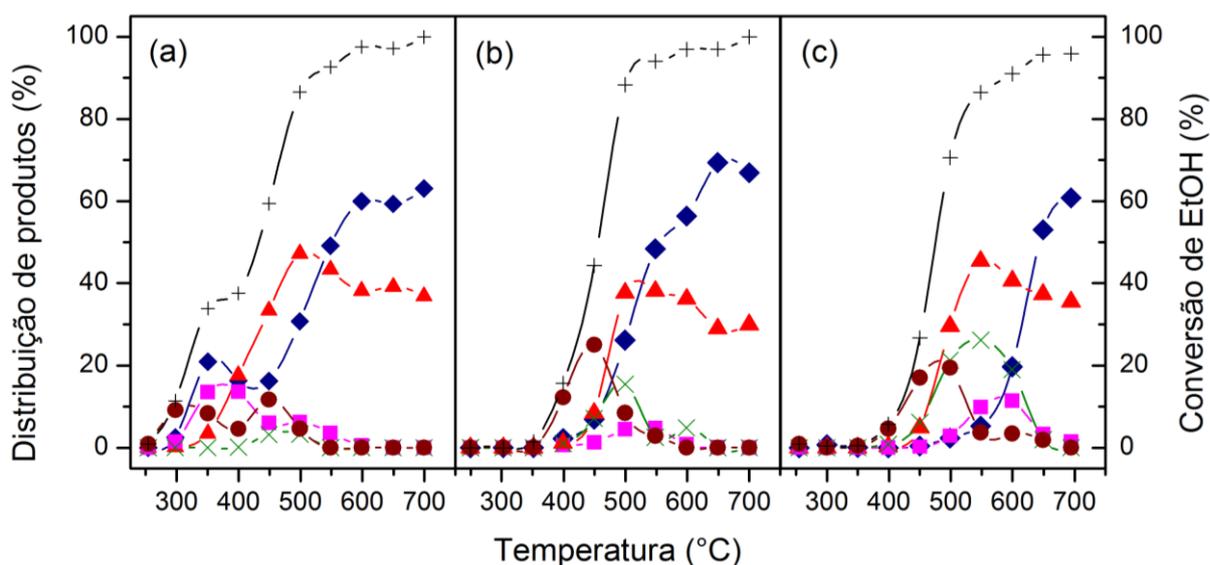
As imagens de SEM mostram claramente a formação de filamentos nos catalisadores monometálicos, embora de diferentes morfologias. Já o catalisador bimetálico se mostra livre dos filamentos. Como discutido anteriormente (item 2.4.1), a deposição de carbono ocorre em qualquer catalisador de reforma. O acúmulo de carbono no catalisador, no entanto, é uma característica muito observada em catalisadores de metais de transição, como Co e Ni e está relacionado à capacidade do metal de oxidar o carbono formado. Além disso, o tamanho destes átomos favorece a deposição de carbono nos interstícios de maneira a formar uma estrutura cíclica, que pode vir a formar um nanotubo, ou filamento.

Várias hipóteses são levantadas para explicar a não formação de filamentos de carbono no catalisador bimetálico. Segundo Zhang *et al.* [32], a alta dispersão dos catalisadores bimetálico em relação aos monometálicos, e uma forte interação metal-suporte, além da formação de diferentes tipos de soluções sólidas são responsáveis por esse efeito na reação de reforma seca do metano. Takanabe *et al.* [34] sugerem que a formação de uma liga homogênea seja o responsável por catalisadores mais estáveis. Assim, a literatura não fornece uma explicação conclusiva para este sistema, seja sobre o alto desempenho e estabilidade para as reações, ou para a resistência a deposição de carbono.

Já que a deposição de carbono pode estar diretamente relacionada ao tamanho de partícula metálica, como demonstrado por Ribeiro *et al.* [24] com nanopartículas de Co suportadas em SiO<sub>2</sub>, catalisadores com menor teor metálico foram preparados na tentativa de aumentar a dispersão metálica, e conseqüentemente diminuir o tamanho médio das partículas.

### 5.2.3. Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores com teor metálico de 8%

Os resultados de conversão e seletividade para os catalisadores 8Ni/MgAl, 4Co4Ni/MgAl, e 8Co/MgAl são mostrados na Figura 42.



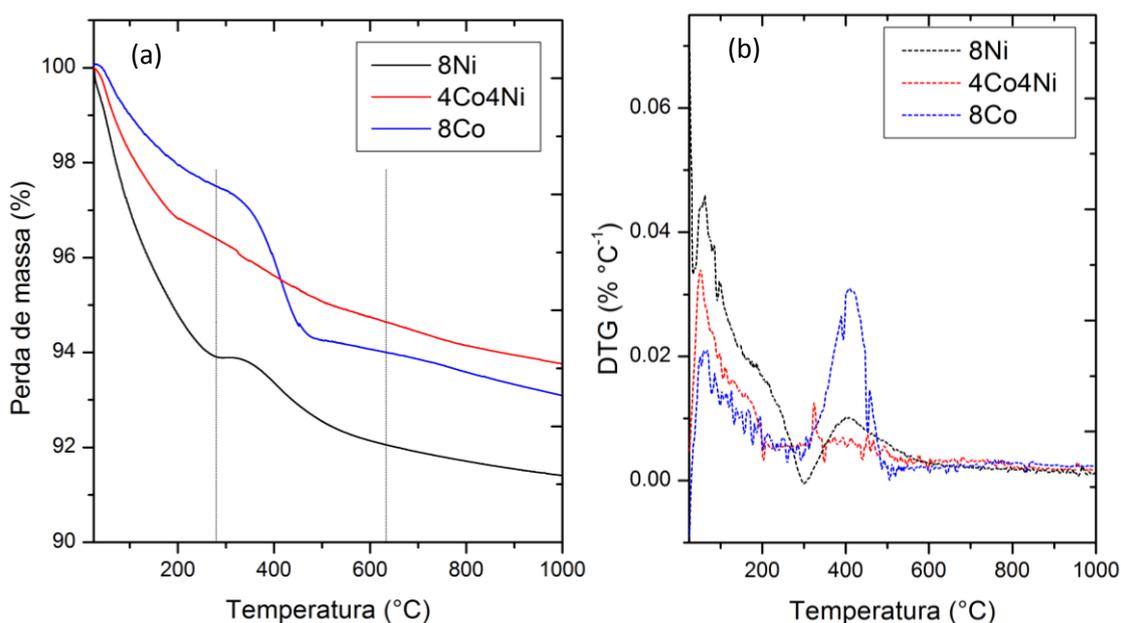
**Figura 42:** Distribuição de produtos e conversão de etanol durante reforma a vapor do etanol. (a) 8Ni/MgAl, (b) 4Co4Ni/MgAl, (c) 8Co/MgAl. (-♦-) CO, (-■-) CH<sub>4</sub>, (-▲-) CO<sub>2</sub>, (-×-) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (-●-) CH<sub>3</sub>CHO e (-+-) conversão de etanol ( $W_{\text{cat}}=120$  mg;  $H_2O/EtOH=3$ ).

Embora a conversão de etanol seja um pouco menor para este conjunto de amostras, a seletividade não é tão afetada com o teor metálico. Assim, o aumento da quantidade de Co leva a uma diminuição na seletividade para o CH<sub>4</sub> proveniente da quebra da ligação C-C; contudo, a formação de CH<sub>4</sub> é ligeiramente menor para todos os catalisadores. Um fator interessante é que a diminuição da carga metálica parece favorecer a reação de *shift* ou mesmo a oxidação completa do carbono superficial em altas temperaturas (de 500 a 600 °C), evidenciada pela maior quantidade de CO<sub>2</sub> nestes catalisadores, sobretudo nos que contém Co. A menor quantidade de metal torna os sítios

básicos do suporte mais acessíveis e com isso a seletividade a eteno é mais elevada do que nos catalisadores com mais metal.

Estes resultados mostram que as reações de reforma se iniciam em menor temperatura, o que está relacionado à criação de espécies mais reativas sobre esses catalisadores. Assim, a maior dispersão metálica tem um efeito importante na reação, confirmando que a reação de reforma a vapor do etanol é sensível à estrutura.

Do mesmo modo, análises termogravimétricas foram realizadas nos catalisadores após a reação para quantificar a formação de carbono. Os termogramas e primeira derivada das curvas são mostrados na Figura 43.



**Figura 43:** Análise termogravimétrica (TGA) realizada nas amostras após reação. (a) Curva TG, perda de massa em função da temperatura e (b) a primeira derivada dos termogramas.

Observa-se que a perda de massa relativa à combustão de carbono é muito baixa, comparado aos catalisadores com teor de 15 %. A primeira derivada das curvas mostra somente uma pequena quantidade de carbono formada para o catalisador de Co monometálico.

#### 5.2.4. Quantificação da deposição de carbono

Foi calculado a partir dos dados de TGA a taxa média de formação de carbono ( $r_C$ ), que é a relação entre a perda de massa devido ao C com a massa de catalisador utilizado e o tempo do experimento (ensaio de RVE). A perda de massa relativa ao carbono foi calculada a partir da área do pico da primeira derivada de cada termograma. Para todas as amostras, a perda de carbono ocorre na faixa de temperatura entre 300 e 650°C, com algumas variações entre as amostras.

$$r_C = \frac{m_C}{m_{cat}t} \quad (44)$$

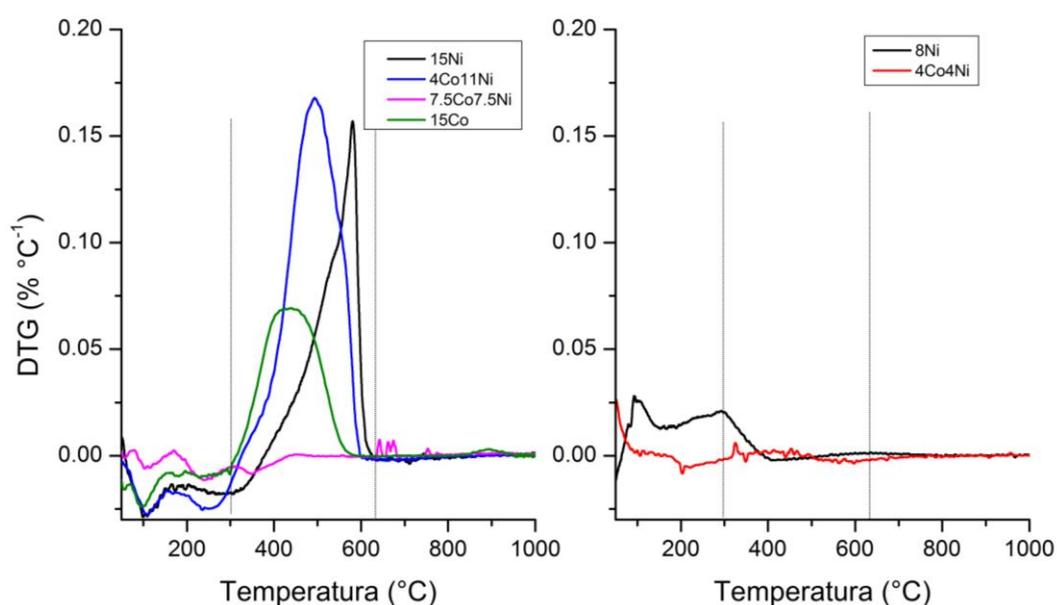
Onde  $m_C$  é a massa de carbono, que é dada pela área da curva DTG,  $m_{cat}$  é a massa de catalisador utilizada na reação RVE, e  $t$  é o tempo de cada reação.

No entanto, a viscosidade de um gás aumenta com a temperatura, efeito chamado de flutuabilidade (*buoyancy*). Este efeito causa uma variação na massa que pode ser confundida com a perda de massa devido à degradação

ou ebulição de um componente da amostra durante uma medida de TGA, então é necessária uma correção, um experimento branco.

Para isso, foram utilizados como branco os termogramas das amostras frescas, medidas nas mesmas condições que dos catalisadores usados. A curva DTG de cada catalisador usado foi subtraída da curva DTG do respectivo catalisador fresco. A curva resultante só contém então a perda de massa devida ao carbono, pico o qual foi integrado numericamente e a área utilizada no cálculo.

A Figura 44 mostra as curvas DTG resultantes para cada catalisador.



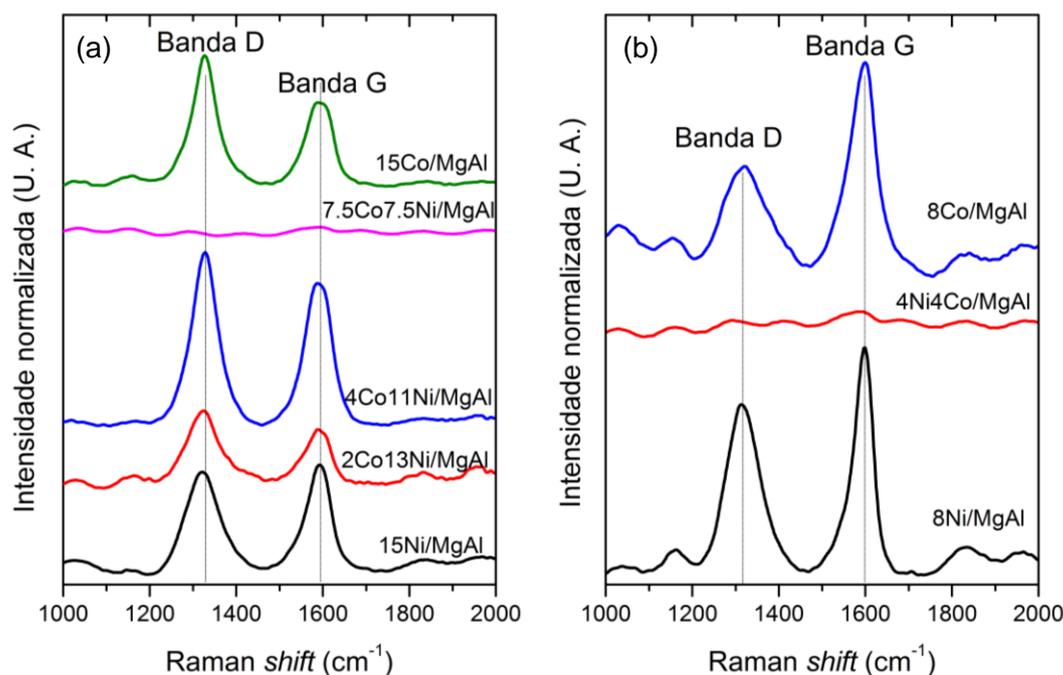
**Figura 44:** Curvas DTG corrigidas os catalisadores nos teores (a) 15 % e (b) 8 %.

Observa-se que a diminuição do teor metálico e, portanto diminuição do tamanho de partícula suprime a deposição de carbono a um nível não detectável por estas análises de TGA nos catalisadores monometálicos de Ni e bimetalico. Já nas amostras em maior teor, é a composição que atua na

remoção de carbono (Tabela 9). Observa-se também que a temperatura de combustão do C varia de acordo com a composição, que se desloca para mais baixas conforme se adiciona Co. Isto leva a conclusão de o tipo de carbono formado nos catalisadores varia de acordo com o metal utilizado. Este resultado mostra também que em catalisadores a base de Co, o carbono pode ser mais facilmente removido em reação. Os catalisadores 2Co13Ni/MgAl e 8Co/MgAl não foram testados até o fechamento do trabalho, por isto o cálculo não foi realizado para eles.

Para avaliar o tipo de carbono formado, espectroscopia Raman foi empregada. Sabe-se que nanotubos de carbono tem espectros Raman bastante característicos; as bandas mais expressivas se encontram em aproximadamente  $1300\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e  $1500\text{ cm}^{-1}$  (banda Q) e são devidas as vibrações do carbono amorfo e carbono ordenado, respectivamente [80-82].

A Figura 45 mostra os espectros para as amostras usadas com teor metálico de 15% e 8%. Os espectros evidenciam claramente que a amostra bimetalica na proporção mássica Co:Ni 1:1 não tem depósitos de carbono e independe da carga metálica. Pode-se especular que para estas amostras a variável tamanho de partícula não tem influência, o que leva a duas observações: (i) a composição Co/Ni tem um efeito mais notável que o tamanho de partícula ou (ii) as partículas são de tamanhos comparáveis nos dois casos.



**Figura 45:** Espectros Raman dos catalisadores usados em RVE em (a) 15 % de metal e (b) 8 % de metal.

Para os outros catalisadores, verifica-se que há uma mistura de carbono amorfo e filamentoso (Tabela 9). A razão entre as intensidades das bandas D e G nos catalisadores com maior carga mostra que a composição metálica altera o tipo de carbono formado, e um aumento na fração de Ni provoca um ordenamento do carbono. Já nos catalisadores com teor total de 8 % o comportamento é inverso, sendo que há predominantemente C filamentoso (ordenado) nos monometálicos e que Co tem uma maior quantidade deste tipo de C.

Os artefatos (oscilações) percebidos no espectro se devem a presença de luz ambiental no momento da medida, e são mais perceptíveis já que nestas medidas, as bandas tem baixa intensidade, provavelmente devido ao pequeno *spot* de laser sobre a amostra.

**Tabela 9:** Taxa média de formação de carbono, calculada a partir de TGA, e relação de intensidades das bandas D e G, obtido através de espectroscopia Raman.

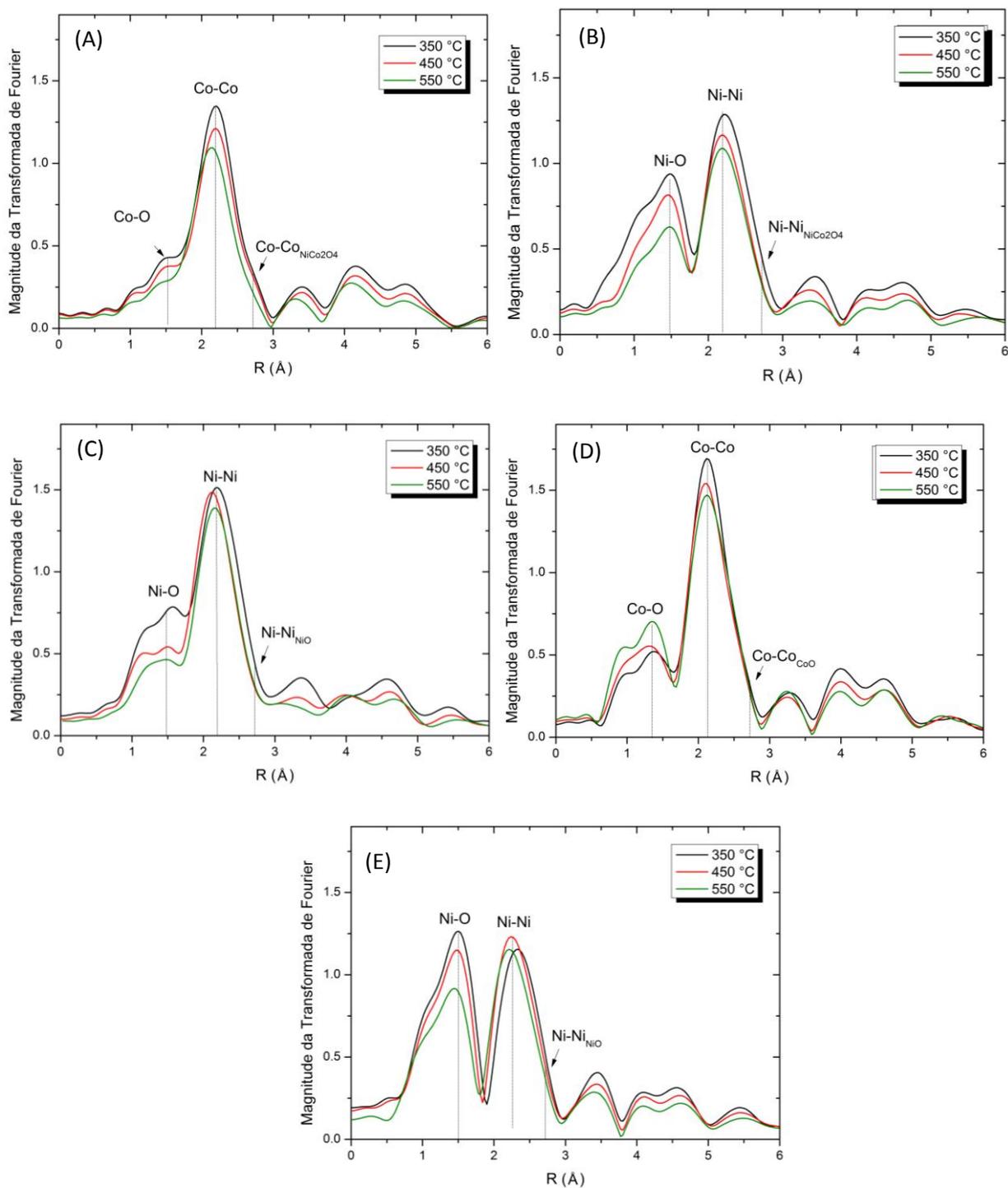
<i>Catalisador</i>	$r_C$ ( $mg_C mg_{cat}^{-1} h^{-1}$ )	$I_D/I_G$ (U. A.)
15Ni/MgAl	0,0176	0,94
2Co13Ni/MgAl		1,10
4Co11Ni/MgAl	0,0276	1,22
7,5Co7,5Ni/MgAl	—	—
15Co/MgAl	0,0141*	1,35
8Ni/MgAl	—	0,83
4Co4Ni/MgAl	—	—
8Co/MgAl		0,74

\* Em 550°C houve bloqueio do reator devido a alta formação de coque, reduzindo o tempo total de reação.

### 5.2.5. RVE-EXAFS

Os espectros de EXAFS durante reação RVE foram obtidos em diferentes temperaturas, na intenção de observar o comportamento de óxi-redução dos catalisadores. A Figura 46 resume os espectros no espaço R para os catalisadores monometálicos com 15% de metal, 8Ni/MgAl, e bimetálico no teor 15%.

## Resultados e Discussão

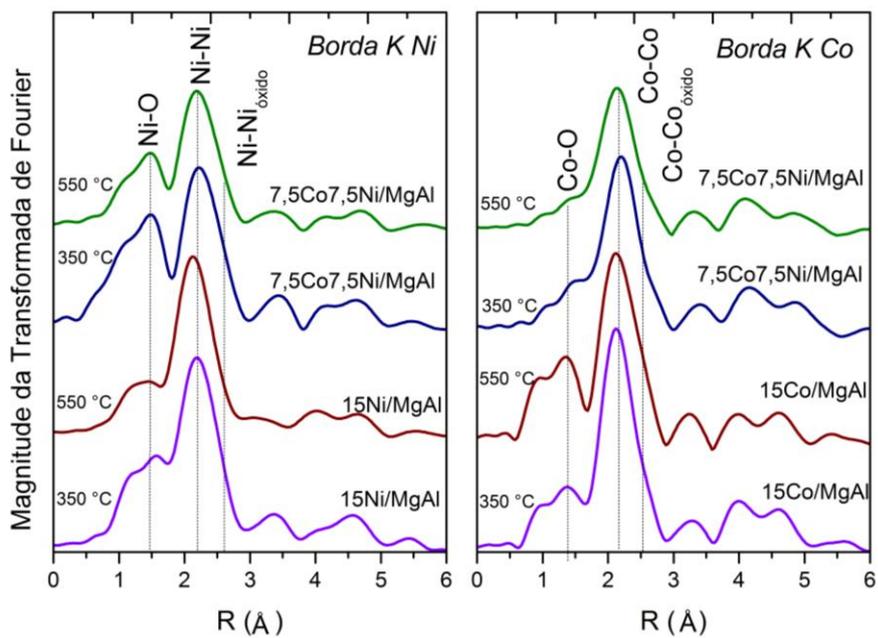


**Figura 46:** Espectros de EXAFS no espaço  $R$  para (A)  $7,5\text{Co}7,5\text{Ni}/\text{MgAl}$  – borda K do Ni, (B)  $7,5\text{CoNi}/\text{MgAl}$  – borda K do Co, (C)  $15\text{Ni}/\text{MgAl}$ , (D)  $15\text{Co}/\text{MgAl}$  e (E)  $8\text{Ni}/\text{MgAl}$  durante RVE.

As figuras mostram, como já observado, que no catalisador bimetálico, a borda do Ni exibe uma contribuição expressiva do espalhamento Ni-O, enquanto olhando para o Co, esta contribuição é bem menor. O efeito da temperatura neste catalisador causa uma pequena diminuição na amplitude, o que pode ser atribuído ao aumento do fator Debye-Waller. É interessante notar que na borda do Ni, o aumento da temperatura em atmosfera de RVE causa uma diminuição na amplitude do espalhamento Ni-O contrapondo o aumento da amplitude do espalhamento Ni-Ni. A formação de hidrogênio atômico a partir das reações de reforma pode levar a redução de sítios óxido no catalisador em maior extensão do que a oxidação pela H<sub>2</sub>O. Este efeito se repete para os catalisadores monometálicos de Ni (15 % e 8 %).

Para o catalisador monometálico de Co, observa-se o efeito oposto: aumento da amplitude do espalhamento Co-O com a diminuição do Co-Co. Isto evidencia a natureza oxidante do Co.

Os espectros mostram ainda uma maior amplitude nas ligações metal-metal para Co e Ni monometálicos, indicando possivelmente que estes catalisadores tenham tamanhos de partícula maiores que o monometálico de 8Ni e que o bimetálico. A Figura 47 mostra os espectros no espaço R comparando diferentes amostras em diferentes temperaturas.



**Figura 47:** Efeito da temperatura nos espectros de EXAFS no espaço R para os catalisadores em teor metálico de 15 %, sob atmosfera de RVE.

## 6. CONCLUSÃO

A partir dos dados experimentais obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- Os dados mostram que o espinélio  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  foi formado durante calcinação dos precursores. Percebe-se que após a redução do espinélio, ocorreu a formação de liga  $\text{CoNi}$ . A análise das distâncias interatômicas mostra que nesta amostra  $\text{Co}$  está em uma estrutura cúbica, como o  $\text{Ni}$ , diferentemente do catalisador de  $\text{Co}$  puro, que tem estrutura hexagonal compacta.
- O catalisador bimetálico apresentou redução (ativação) mais fácil, além disso, a redução neste caso ocorreu simultaneamente para os dois metais.
- A diminuição do teor metálico de 15% para 8% causou uma diminuição no tamanho médio de partícula. A diminuição do tamanho médio de partícula causa também resistência à formação de nanofibras e nanotubos de carbono, comuns em catalisadores de  $\text{Ni}$  e  $\text{Co}$ .
- A composição  $\text{Co/Ni}$  altera significativamente a formação de  $\text{C}$ : quando se tem uma baixa razão  $\text{Co/Ni}$ , não foi observada a formação de liga. Estes catalisadores depositam mais carbono do que os monometálicos de  $\text{Co}$  e  $\text{Ni}$ . No entanto, quando se tem catalisadores bimetálicos na proporção de 1:1, suprimiu-se a formação de qualquer forma de carbono. As espécies de carbono

## Conclusão

formadas também variaram conforme a composição metálica foi alterada: a presença de Co causa a formação de carbono mais desordenada.

- Propõe-se que ocorreu aumento na reatividade das espécies O e C em superfície nos catalisadores bimetálicos, ocasionado pela formação de liga CoNi. Sendo que ocorrem ligações mais lábeis Me-C e Me-O (Me=Co ou Ni), a oxidação do carbono via reações de superfície é favorecida, até uma completa limpeza de superfície.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para continuação deste trabalho, sugerimos:

- O estudo sistemático da composição Co/Ni, variando de amostras ricas em Ni a ricas em Co, em teores molares.
- O desenvolvimento de catalisadores modelo com tamanho de partículas controlado, para que se tenha uma apropriada separação das variáveis tamanho de partícula x composição metálica.
- A redução completa dos catalisadores para análises quantitativas de EXAFS, para correta avaliação do tamanho de partícula.
- Testes de estabilidade em RVE de longa duração.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] HARYANTO, A. *et al.* Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. **Energy Fuels**, v. 19, p. 2098, 2005.
- [2] ARMAROLI, N.; BALZANI, V. The Hydrogen Issue. **ChemSusChem**, v. 4, p. 21-37, 2011.
- [3] DEMIRBAS, A. Biofuel sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2106-2116, 2008.
- [4] KONIECZNY, A. *et al.* Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 264-272, 2008.
- [5] HOLLADAY, J. D. *et al.* An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p. 244-260, 2009.
- [6] TANKSALE, A.; BELTRAMINI, J. N.; LU, M. G. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 166-182, 2010.
- [7] LIBERATORI, J. W. C. *et al.* Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, p. 197-204, 2007.
- [8] SILVEIRA, J. L. *et al.* The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2525-2534, 2009.
- [9] FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 439-452, 2004.

- [10] VAIDYA, P. D., RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, p. 39-49, 2006.
- [11] HU, X.; LU, G. Syngas production by CO<sub>2</sub> reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1633-1637, 2009.
- [12] SRISIRIWAT, N.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 2224-2234, 2009.
- [13] CHOONG, C. K. S. *et al.* Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, p. 145-154, 2011.
- [14] FIERRO, V.; AKDIM, O.; MIRODATOS, C. On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts. **Green Chemistry**, v. 5, p. 20-24, 2003.
- [15] ANDONOVA, S. *et al.* Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, p. 346-360, 2011.
- [16] PARIZOTTO, N. V. *et al.* The effects of Pt promotion on the oxi-reduction properties of alumina supported nickel catalysts for oxidative steam-reforming of methane: Temperature-resolved XAFS analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, p. 122-129, 2009.
- [17] PROFETI, L. P. R. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 525-533, 2009.
- [18] BESPALKO, N.; ROGER, A.; BUSSI, J. Comparative study of NiLaZr and CoLaZr catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming:

- Effect of CO<sub>2</sub> injection to the gas reactants. Evidence of Rh role as a promoter. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, p. 204-210, 2011.
- [19] CHEN, L.; LIN, S. D., The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 639-649, 2011.
- [20] MARIÑO, F. *et al.* Cu-Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 238, p. 41-54, 2003.
- [21] FURTADO, A. C., *et al.* Support influence on Ni-Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 9653-9662, 2011.
- [22] BESENBACHER, F. *et al.* Design of a surface alloy catalyst for steam reforming. *Science*, v. 279, p. 1913-1915, 1998.
- [23] PARIZOTTO, N. V. *et al.* Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, p. 12-22, 2007.
- [24] RIBEIRO, R. U. *et al.* Colloidal Co nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 670-678, 2009.
- [25] SONG, H.; OZKAN, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. **Journal of Catalysis**, v. 261, p. 66-74, 2009.
- [26] BAYRAM, B. *et al.* Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 284, p. 77-89, 2011.
- [27] de LIMA, S. M. *et al.* Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam

- reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 268-261, 2009.
- [28] de SILVA, A. M. *et al.* The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO<sub>2</sub> for the oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**, v. 164, p. 234-239, 2011.
- [29] ÁVILA-NETO, C. N. *et al.* Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. **Journal of Catalysis**, v. 287, p. 124-137, 2012.
- [30] ZU, J. *et al.* The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 7094-7104, 2011.
- [31] CHEN, L.; ZHU, Q.; WU, R. Effect of Co-Ni ratio on the activity and stability of Co-Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy-CO<sub>2</sub> reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 2128-2136, 2011.
- [32] ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K., Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 300-310, 2007.
- [33] ALTHENAYAN, F. M. *et al.* Bimetallic Co–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for propane dry reforming: Estimation of reaction metrics from longevity runs. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 66-73, 2010.
- [34] TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 232, p. 268-275, 2005.
- [35] NAGAOKA, K.; TAKANABE, K.; AIKA, K., Modification of Co/TiO<sub>2</sub> for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, p. 151-158, 2004.

- [36] Plano Nacional de Energia. Empresa de Pesquisa Energética – EPE, 2006. Disponível em <[http://www.epe.gov.br/PNE/20080512\\_9.pdf](http://www.epe.gov.br/PNE/20080512_9.pdf)>. Acesso em 05 de março de 2012.
- [37] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Disponível em <[http://www.anp.gov.br/doc/gas/2009/boletimgas\\_200908.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/gas/2009/boletimgas_200908.pdf)>. Acesso em 16 de outubro de 2009.
- [38] DELUGA, G. A. *et al.* Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. **Science**, v. 303, p. 993-997, 2004.
- [39] JONES, *et al.* First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 259, p. 147-160, 2008.
- [40] NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3238-3247, 2007.
- [41] WANG, F. *et al.*, Ethanol steam reforming over Ni and Ni–Cu catalysts. **Catalysis Today**, v. 146, p. 31–36, 2009.
- [42] BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 17-60, 2001.
- [43] BURTIN, *et al.* Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data. **Applied Catalysis**, v. 34, p. 225-238, 1987.
- [44] RESINI, C. *et al.* Yttria-stabilized zirconia (YSZ) supported Ni–Co alloys (precursor of SOFC anodes) as catalysts for the steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3728-3735, 2008.

- [45] CHEN, L.; ZHU, Q.; WU, R. Effect of Co-Ni ratio on the activity and stability of Co-Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy-CO<sub>2</sub> reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 2128-2136, 2011.
- [46] HARSHINI, K. *et al.* Suppression of carbon formation in steam reforming of methane by addition of Co into Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 480-486, 2010.
- [47] ZHAO, M.; CHURCH, T. L.; HARRIS, A. T. SBA-15 supported Ni-Co bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production during cellulose decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 522-530, 2011.
- [48] SAN-JOSÉ-ALONSO, D. *et al.* Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane, **Applied Catalysis A: General**, v. 371, p. 54-59, 2009.
- [49] TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3-10, 1999.
- [50] JARRA, N. A.; VAN OMMEN. J. G.; LEFFERTS, L. Mechanistic aspects of the formation of carbon-nanofibers on the surface of Ni foam: A new microstructured catalyst support. **Journal of Catalysis**, v. 239, p. 460-469, 2006.
- [51] KUZNETSOV, V. L.; USOL'TSEVA, A. N.; BUTENKO, Y. V. Mechanism of Coking on Metal Catalyst Surfaces: I. Thermodynamic Analysis on Nucleation. **Catalytic Reaction Mechanisms**, v. 44, p. 791-800, 2003.
- [52] OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers. **Carbon**, v. 14, p. 133, 1976.
- [53] THESS, A. *et al.* Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. **Science**, v. 273, p. 483-47, 1996.

- [54] HELVEG, S. *et al.* Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. **Nature**, v. 427, p. 426-429, 2004.
- [55] CHEN, D. *et al.* Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 229, p. 82-96, 2005.
- [56] BESENBACHER, F. *et al.* Design of a surface alloy catalyst for steam reforming. **Science**, v. 279, p. 1913-1915, 1998.
- [57] LARSEN, J. H.; CHORKENDORFF, I. From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts. **Surface Science Reports**, v. 35, p.163, 1999.
- [58] HAMMER, B.; MORIKAWA, Y.; NØRSKOV, J. K. CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers. **Physical Review Letters**, v. 76, p. 2141-2144, 1996.
- [59] WANG, D.; LI, Y. Bimetallic Nanocrystals: Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications. **Advanced Materials**, v. 23, p. 1044-1060, 2011.
- [60] ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 1ª Edição. Weinheim (Alemanha): VCH Verlagsgesellschaft mbH, v. 1, 1997, 462 páginas.
- [61] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. 1ª Edição. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1956, 541 páginas.
- [62] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2ª Edição. New York: Springer Science+Business Media, 2009, 741 páginas.
- [63] MEIRA, D. M. **Síntese e Caracterização de Nanocatalisadores de Platina Suportados Aplicados à Reação de Reforma a Vapor do Metano**. 2010. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

- [64] RAVEL, B.; NEWVILLE, M. *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.
- [65] NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Spectroscopy in Catalysis, an Introduction*. 3ª Edição. Weinheim (Alemanha): Wiley-VCH, 2007, 352 páginas.
- [66] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy, a Textbook for Materials Science*. 2ª Edição. New York: Springer Science+Business Media, 2009, v. 1, 194 páginas.
- [67] COQ, B.; TICHIT, D.; RIBET, S. Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile. **Journal of Catalysis**, v. 189, p. 117-128, 2000.
- [68] KUBOON, S.; HU, Y. H. Study of NiO-CoO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Solid Solutions in Multiphase Ni-Co-O Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 2015-2020, 2011.
- [69] BRAULIO, M. A. L. *et al.* Spinel-containing alumina-based refractory castables. **Ceramics International**, v. 37, p. 1705-1724, 2011.
- [70] TAVANGARIAN, F.; EMADI, R. Synthesis and characterization of spinel–forsterite nanocomposites. **Ceramics International**, v. 37, p. 2543-2548, 2011.
- [71] RODRIGUEZ, J. A. *et al.* Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H<sub>2</sub> with NiO: Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 346-354, 2002.
- [72] KIM, K.; LEE, Y. The active phase of NaCo/ZnO catalyst for ethanol steam reforming: EXAFS and in situ XANES studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5378-5382, 2010.
- [73] SAIB, A. M. *et al.* Preparation and Characterization of spherical Co/SiO<sub>2</sub> model catalysts with well-defined nano-sized crystallites and a comparison

- of their stability against oxidation with water. **Journal of Catalysis**, v. 239, p. 326-339, 2006.
- [74] BAYRAM, B. *et al.* Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 284, p. 77-89, 2011.
- [75] MARCO, J. F. *et al.* Characterization of the Nickel Cobaltite, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Prepared by Several Methods: An XRD, XANES, EXAFS, and XPS Study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 153, p. 74-81, 2000.
- [76] CHADWICK, A. V. *et al.* Formation and Oxidation of Nanosized Metal Particles by Electrochemical Reaction of Li and Na with NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: X-ray Absorption Spectroscopic Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 4636-4642, 2007.
- [77] LENGLET, M. Electronic structure of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by XANES, EXAFS and <sup>61</sup>Ni Mössbauer studies. **Solid State Communications**, v. 74, p. 1035-1039, 1990.
- [78] KNOP, O. *et al.* Chalcogenides of the transition elements. VI. X-ray, neutron, and magnetic investigations of the spinels Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, and NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, p. 3463-3476, 1968.
- [79] CEZAR, J. C. **Estudo de propriedades estruturais e magnéticas em materiais granulares por espectroscopia de absorção de raios X.** 2003. 203 p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [80] LIM, S. *et al.* Pore Curvature Effect on the Stability of Co-MCM-41 and the Formation of Size-Controllable Subnanometer Co Clusters. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 2285-2294, 2005.
- [81] HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. *et al.* *In situ* TPO/Raman to characterize single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, p. 302-309, 2003.

Referências

- [82] YANG, Y. *et al.* Synthesis and Characterization of Highly Ordered Ni-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 13237-13246, 2005.