

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

**CATALISADORES DE Co E Pt SUPORTADOS EM La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E  
SiO<sub>2</sub> APLICADOS NA REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

**ALUNA: MARÍLIA GABRIELA BRANQUINHO BALDOINO**  
**ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF**

**SÃO CARLOS – SP**

**2015**

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

**CATALISADORES DE Co E Pt SUPOSTADOS EM La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E SiO<sub>2</sub> APLICADOS NA REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

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

**SÃO CARLOS-SP**

**2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B178c Baldoino, Marília Gabriela Branquinho  
Catalisadores de Co e Pt suportados em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  
SiO<sub>2</sub> aplicados na reforma a vapor do etanol / Marília  
Gabriela Branquinho Baldoino. -- São Carlos :  
UFSCar, 2016.  
100 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

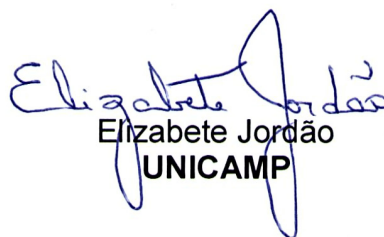
1. Etanol. 2. Reforma a vapor. 3. Hidrogênio. 4.  
Catalisadores. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MARÍLIA GABRIELA BRANQUINHO BALDOÍNO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 24 DE MARÇO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf  
**Orientador, UFSCar**



Elizabete Jordão  
Elizabete Jordão  
**UNICAMP**



Adriana Paula Ferreira  
**UFSCar**

*"Nos dias atuais, o ser humano apenas tem ante si três grandes problemas que foram ironicamente provocados por ele próprio: a super povoação, o desaparecimento dos recursos naturais e a destruição do meio ambiente. Triunfar sobre estes problemas, vistos sermos nós a sua causa, deveria ser a nossa mais profunda motivação." Jacques Yves Cousteau*

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço primeiramente a Deus por me dar saúde, força e fé! Nas horas difíceis sempre me mostrar o caminho para continuar e nunca desistir.

Agradeço ao Prof. Dr. José Mansur Assaf por sua orientação, oportunidade, paciência e confiança desde o início deste trabalho.

Aos técnicos Francisco (Espanhol), Oscar, Rômulo e Alexandra pela amizade, auxílio e análise.

Aos amigos de laboratório que ajudaram no desenvolvimento desse trabalho, principalmente Janete Almeida, Diogo, Homero Senna, João Guilherme, Pedro Paulo, e a colega da USP Francieli Candian.

Á minha amiga Candara pela paciência, carinho, amizade e ajuda sempre que foi preciso.

Agradeço em especial aos meus pais, Maguida e José Antônio, pelo apoio incondicional, pelo cuidado, amor e pela confiança que depositaram em mim desde o início da minha jornada.

Ao CPNQ pelo apoio financeiro.

Obrigada!

## ***RESUMO***

Na intensa busca por melhores condições ambientais, é necessário investir em combustíveis renováveis, acessíveis economicamente e pouco poluentes. Visando participar deste esforço, este trabalho está inserido num conjunto de estudos do processo de reforma a vapor do etanol (RVE). Foram estudados catalisadores de cobalto suportados em  $\text{SiO}_2$ , utilizando carga mássica de lantânio em 10, 20 e 30% e teor mássico 0,5% de platina como aditivos, a fim de se verificar as influências destes promotores sobre o catalisador inicial de  $\text{Co/SiO}_2$ : diminuição da formação de carbono sobre a superfície dos catalisadores e melhora da atividade, estabilidade e seletividade a  $\text{H}_2$ . Todos os experimentos foram preparados pelo método de impregnação por via úmida e caracterizados por redução à temperatura programada de  $\text{H}_2$ , quimissorção de hidrogênio, a área superficial pelo método B.E.T., difração de raios X, análise termogravimétrica e análise química. Os catalisadores foram testados na reação reforma a vapor do etanol, onde foi analisada a conversão, seletividade e estabilidade. Nas análises de DRX e RTP observou-se a formação da fase tipo espinélio de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que se reduz a  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}^\circ$ , progressivamente. Também identificaram picos de difração referentes ao  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{La(OH)}_3$ , à platina metálica,  $\text{Pt}^\circ$ , e um largo pico que foi atribuída à estrutura de  $\text{SiO}_2$ , que apresenta baixa cristalinidade. Houve a diminuição de coque nos catalisadores, efeito obtido através da formação de oxicarbonato de lantânio, que também foi identificado através do DRX. O aumento da carga de lantânio influenciou a diminuição do tamanho das partículas, aumentando assim a dispersão dos catalisadores. Durante os testes de estabilidade de 24 horas, nenhum catalisador se desativou. Identificou-se que o método de impregnação utilizado e as condições de tratamento das amostras foram adequados para obtenção dos compostos desejados para a reforma à vapor do etanol. O catalisador de  $\text{CoSiO}_2$  com teor mássico de 20% de lantânio mostrou-se promissor para a reforma a vapor de etanol, apresentando melhor seletividade a hidrogênio, com pouca formação de produtos indesejáveis. A adição de 0,5% em teor mássico de Pt no catalisador de cobalto não levou a um aumento significativo na formação de produtos e na conversão. O catalisador monometálico de Pt (0,5% m/m) mostrou-se ativo e com boa seletividade a hidrogênio, mesmo com pequena quantidade de fase ativa. Este comportamento pode ser relacionado com a presença de platina metálica altamente dispersa na superfície. Os catalisadores com melhores desempenhos não apresentaram formação de CO, o que pode ser relacionado à adição de lantânio.

## ***ABSTRACT***

In intense search best environmental conditions, it is necessary to invest in renewable fuels, affordable and low polluting. With the aim to participate in this effort, this work was undertaken to study the steam reforming of ethanol. Cobalt catalysts supported on SiO<sub>2</sub> were studied using mass loading of lanthanum 10, 20 and 30% mass content, and 0,5% platinum as additives in order to check their influences on the initial catalyst to reduce carbon formation on the catalyst surface, enhancing the activity, stability and selectivity for H<sub>2</sub>. All catalysts were prepared by impregnation method. Were characterized by temperature programmed reduction in H<sub>2</sub>, Hydrogen Chemisorption, surface area by BET, X ray diffraction method, thermo gravimetric analysis and chemical analysis. Subsequently, the reaction RVE catalysts, which was analyzed in conversion and selectivity were applied. The TPR and XRD analyzes observed the formation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> which espinélia phase is reduced to CoO and Co<sup>0</sup>, respectively. Subsequently, the catalysts were used for ethanol steam reforming reaction, where the conversion, selectivity, and stability was analyzed. In XRD analysis and RTP observed the formation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> that espinélia phase and reduces CoO and Co<sup>0</sup>, respectively. Also, it was identified diffraction peaks relating to La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La(OH)<sub>3</sub>; platinum, and a broad peak was assigned to the SiO<sub>2</sub> structure, which has low crystallinity. There was a decrease in coking catalysts, effect obtained by forming lanthanum oxycarbonate, which was also identified by XRD. The increased lanthanum loading also influence the decrease in particle size, thereby increasing the dispersion of the catalysts. During the 24-hour stability test, the catalyst is not deactivated. It was identified that the impregnation method used and the utilized treating conditions were adequate to obtain the desired compounds for reform to ethanol vapor. The CoLa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> catalyst showed promise for ethanol steam reforming, with better selectivity to hydrogen, with little formation of undesirable products. The addition of 0.5% by mass Pt content in the cobalt catalyst has not led to a significant increase in product formation and conversion. The monometallic Pt catalyst (0.5% w / w) proved active and with good hydrogen selectivity even with a small amount of active phase. This behavior can be related to the presence of highly dispersed platinum metal on the surface. The best performing catalysts did not show the formation of CO, which can be related to the addition of lanthanum.



## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Participação de recursos renováveis na matriz energética.</i> .....	2
<i>Figura 2 - Repartição da oferta interna de energia no Brasil em 2013.</i> .....	3
<i>Figura 3 - Estrutura química e tridimensional do etanol.</i> .....	4
<i>Figura 4 - Tecnologias de produção de hidrogênio a partir da biomassa.</i> .....	5
<i>Figura 5 - Reciclo do dióxido de carbono com etanol combustível.</i> .....	7
<i>Figura 6 - Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio.</i> .....	8
<i>Figura 7 - Esquema de possíveis caminhos de reação na reforma a vapor do etanol.</i> .....	10
<i>Figura 8 - Reação em fase homogênea. Efeito da temperatura na conversão do etanol (razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH = 3:1, vazão de alimentação 2 mL/h, sem catalisador)</i> .....	13
<i>Figura 9 - Estrutura La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</i> .....	21
<i>Figura 10 - Estrutura SiO<sub>4</sub>.</i> .....	23
<i>Figura 11 - Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3).</i> .....	24
<i>Figura 12 - Representação da rota reacional sugerida para a RVE.</i> .....	26
<i>Figura 13 - Esquema de reações propostas para a decomposição do etanol em Pt (111).</i> ....	27
<i>Figura 14 - Esquema representando os comportamentos de sistemas bimetálicos frente às energias de segregação e de mistura.</i> .....	28
<i>Figura 15 - Deslocamentos do centro da banda d calculados, em eV, para camadas de metais de transição sobre substratos de metais de transição.</i> .....	30
<i>Figura 16 - Distribuição das espécies em função da temperatura. P = 1atm, razão molar água: etanol = 3.</i> .....	33
<i>Figura 17 - Efeito da temperatura no rendimento do H<sub>2</sub>.</i> .....	34
<i>Figura 18 - Esquema da preparação do suporte por impregnação úmida.</i> .....	38
<i>Figura 19 - Esquema da preparação da fase ativa de Co por impregnação úmida.</i> .....	39
<i>Figura 20 - Esquema da preparação da fase ativa de Pt por impregnação úmida.</i> .....	40
<i>Figura 21 - Gráfico de quimissorção pelo método do pulso.</i> .....	47
<i>Figura 22 - Esquema da linha de reação.</i> .....	50
<i>Figura 23 - Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos.</i> .....	51
<i>Figura 24 - DRX dos catalisadores impregnados: a) SiO<sub>2</sub>, b) La/SiO<sub>2</sub>, c) La(OH)<sub>3</sub>.</i> .....	56
<i>Figura 25 - DRX do catalisador impregnado CoSiO<sub>2</sub>.</i> .....	58
<i>Figura 26 - DRX dos catalisadores impregnados: a) PtCoLa1SiO<sub>2</sub>, b) PtCoLa2SiO<sub>2</sub>, c) PtCoLa3SiO<sub>2</sub>.</i> .....	59
<i>Figura 27 - DRX dos catalisadores impregnados: a) CoLa1SiO<sub>2</sub>, b) CoLa2SiO<sub>2</sub>, c) CoLa3SiO<sub>2</sub>.</i> .....	59
<i>Figura 28 - DRX dos catalisadores impregnados: a) PtLa1SiO<sub>2</sub>, b) PtLa2SiO<sub>2</sub>, c) PtLa3SiO<sub>2</sub>.</i> .....	60
<i>Figura 29 - Isoterma de adsorção dos catalisadores estudados.</i> .....	63
<i>Figura 30 - Perfil de RTP dos catalisadores impregnados: 1a) CoLa1SiO<sub>2</sub>, 1b) CoLa2SiO<sub>2</sub>, 1c) CoLa3SiO<sub>2</sub>; 2a) PtCoLa1SiO<sub>2</sub>, 2b) PtCoLa2SiO<sub>2</sub>, 2c) PtCoLa3SiO<sub>2</sub>; 3a) PtLa1SiO<sub>2</sub>, 3b) PtLa2SiO<sub>2</sub>, 3c) PtLa3SiO<sub>2</sub>.</i> .....	64

<b>Figura 31</b> - Perfil de RTP do suporte $\text{La}(\text{OH})_3$ .....	65
<b>Figura 32</b> - Perfil de RTP do catalisador $\text{CoSiO}_2$ .....	66
<b>Figura 33</b> - Perfil de RTP do catalisador $\text{CoLa1SiO}_2$ .....	66
<b>Figura 34</b> - Perfil de RTP do catalisador $\text{CoLa2SiO}_2$ .....	67
<b>Figura 35</b> - Perfil de RTP do catalisador $\text{CoLa3SiO}_2$ .....	67
<b>Figura 36</b> - Perfil de RTP do catalisador $\text{PtCoLa1SiO}_2$ .....	68
<b>Figura 37</b> - Perfil de RTP do catalisador $\text{PtCoLa2SiO}_2$ .....	68
<b>Figura 38</b> - Perfil de RTP do catalisador $\text{PtCoLa3SiO}_2$ .....	68
<b>Figura 39</b> - Perfil de redução do catalisador $\text{PtLa1SiO}_2$ .....	69
<b>Figura 40</b> - Perfil de redução do catalisador $\text{PtLa2SiO}_2$ .....	69
<b>Figura 41</b> - Perfil de redução do catalisador $\text{PtLa3SiO}_2$ .....	70
<b>Figura 42</b> - Ensaio catalítico (RVE) de 3 horas para o catalisador $\text{CoSiO}_2$ .....	74
<b>Figura 43</b> - Ensaio catalítico (RVE) de 3 horas para os catalisadores a) $\text{CoLa1SiO}_2$ , b) $\text{PtCoLa1SiO}_2$ , c) $\text{CoLa2SiO}_2$ , d) $\text{PtCoLa2SiO}_2$ , e) $\text{CoLa3SiO}_2$ , f) $\text{PtCoLa3SiO}_2$ . .....	75
<b>Figura 44</b> - Ensaio catalítico (RVE) de 3 horas para os catalisadores a) $\text{PtLa1SiO}_2$ , b) $\text{PtLa2SiO}_2$ , c) $\text{PtLa3SiO}_2$ .....	76
<b>Figura 45</b> - Razão molar $\text{H}_2/\text{CO}_2$ em função da temperatura para os catalisadores. ....	78
<b>Figura 46</b> - Ensaio catalítico de estabilidade 24 horas a $550^\circ\text{C}$ no catalisador $\text{CoLa2SiO}_2$ . ..	79
<b>Figura 47</b> - Ensaio catalítico de estabilidade 24 horas a $550^\circ\text{C}$ no catalisador $\text{PtCoLa2SiO}_2$ . .....	80
<b>Figura 48</b> - Ensaio catalítico de estabilidade 24 horas a $550^\circ\text{C}$ no catalisador $\text{PtLa2SiO}_2$ . ..	80
<b>Figura 49</b> - Curvas TG (a) e DTA (b) dos catalisadores (1) $\text{CoLa2SiO}_2$ , (2) $\text{PtLa2SiO}_2$ e 3) $\text{PtCoLa2SiO}_2$ após ensaios de estabilidade. ....	83
<b>Figura 50</b> - DRX após reação de reforma à vapor do etanol - estabilidade 24 horas para a) $\text{CoLa2SiO}_2$ , b) $\text{PtLaSiO}_2$ e c) $\text{PtCoLa2SiO}_2$ .....	85

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Valores de energia do hidrogênio e outros combustíveis.</i>	6
<i>Tabela 2 - Principais vantagens e desvantagens dos tipos de catalisadores utilizados.</i>	17
<i>Tabela 3 - Sistemas bimetálicos compostos de metais de transição e nobres (adsorvatos/substratos).</i>	29
<i>Tabela 4 - Reações que envolvem o etanol e suas contribuições ao sistema.</i>	32
<i>Tabela 5 - Reagentes utilizados na reforma à vapor do etanol.</i>	36
<i>Tabela 6 - Gases utilizados na reforma à vapor do etanol.</i>	36
<i>Tabela 7 - Nomenclatura dos catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida.</i>	41
<i>Tabela 8 - Carga dos compostos presentes na composição dos catalisadores, seguindo análise de ICP-IOIS.</i>	54
<i>Tabela 9 - Picos de difração do suporte lantânio.</i>	57
<i>Tabela 10 - Picos de difração do óxido de cobalto.</i>	59
<i>Tabela 11 - Picos de difração da platina.</i>	60
<i>Tabela 12 - Tamanho médio aparente dos cristalitos dos catalisadores e suporte antes da redução.</i>	61
<i>Tabela 13 - Área específica dos catalisadores e suportes impregnados.</i>	63
<i>Tabela 14 - Consumo de hidrogênio (u.a.) e grau de redução dos catalisadores.</i>	70
<i>Tabela 15 - Resultados da quimissorção de hidrogênio obtidos pelo método do pulso, a 500°C para catalisadores de Pt e 650°C para catalisadores de cobalto.</i>	71
<i>Tabela 16 - Conversão média dos catalisadores em função das temperaturas 450°C a 650°C para a reforma à vapor do etanol.</i>	77
<i>Tabela 17 - Seletividade média dos produtos gasosos obtidos nos ensaios de estabilidade.</i>	81
<i>Tabela 18 - Conversão do etanol dos ensaios catalíticos de estabilidade.</i>	82
<i>Tabela 19 - Taxa média de formação de carbono, calculada a partir de TGA após ensaios de estabilidade.</i>	84

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
<b>2.1. ETANOL E HIDROGÊNIO</b>	4
2.1.1. Etanol para geração de hidrogênio	6
<b>2.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E HIDROGÊNIO</b>	7
<b>2.3. GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO</b>	8
2.3.1. Reforma a Vapor do Etanol	13
2.3.2. Oxidação parcial	14
2.3.3. Reforma autotérmica ou oxidativa	15
<b>2.4. CATALISADORES</b>	16
2.4.1. Catalisadores de Cobalto	18
2.4.2. Catalisadores de Platina	19
<b>2.5. SUPORTES</b>	20
2.5.1. Óxido de lantânio ( $La_2O_3$ )	20
2.5.2. SÍLICA COMERCIAL ( $SiO_2$ )	22
<b>2.6 MECANISMOS DE REAÇÃO</b>	24
2.6.1. Catalisadores de Cobalto	24
2.6.2. Catalisadores de Platina	26
<b>2.7 AFINIDADE CATALÍTICA</b>	27
<b>2.8. DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES</b>	30
<b>2.9. CONDIÇÕES OPERACIONAIS</b>	32
2.9.1. Pressão e Temperatura	32
2.9.2. Razão de reagentes na alimentação	33
<b>3. OBJETIVOS</b>	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	36
<b>4.1. REAGENTES E GASES UTILIZADOS</b>	36
<b>4.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES</b>	37
4.2.1. Impregnação úmida	37
4.2.2. Preparação dos suportes	37
4.2.3. Impregnação da fase ativa	38
<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b>	41
4.3.1. Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)	42
4.3.2. Difração de Raios X (DRX)	43
4.3.3. Redução a Temperatura Programada (RTP- $H_2$ )	44
4.3.4. Quimissorção de $H_2$ – Método pulso	46
4.3.5. Análise Termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD)	47
4.3.6. Remoção do carbono formado	47
4.3.7. Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente	48
<b>4.4. ENSAIOS CATALÍTICOS</b>	49
4.4.1. Reforma a vapor do Etanol	49
4.4.2. Análise dos Efluentes	51
<b>4.5. CÁLCULOS PARA OS TESTES CATALÍTICOS</b>	52
4.5.1. Conversão do etanol	52
4.5.2. Seletividade	52

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	54
<b>5.1. CARGA DE METAIS DETERMINADOS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE</b> .....	54
<b>5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) – MÉTODO DO PÓ</b> .....	55
<b>5.3. FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO – MÉTODO BET</b> .....	62
<b>5.4. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP – H<sub>2</sub>)</b> .....	64
<b>5.5. QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO MÉTODO DO PULSO</b> .....	71
<b>5.6. ENSAIOS CATALÍTICOS</b> .....	72
5.6.1. <i>Influência da temperatura</i> .....	73
5.6.2. <i>Testes de estabilidade</i> .....	78
<b>5.7. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA) PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO</b> .....	82
<b>5.8. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X APÓS REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL</b> .....	85
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	87
<b>7. SUGESTÃO DE CONTINUIDADE DO TRABALHO</b> .....	89
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	90

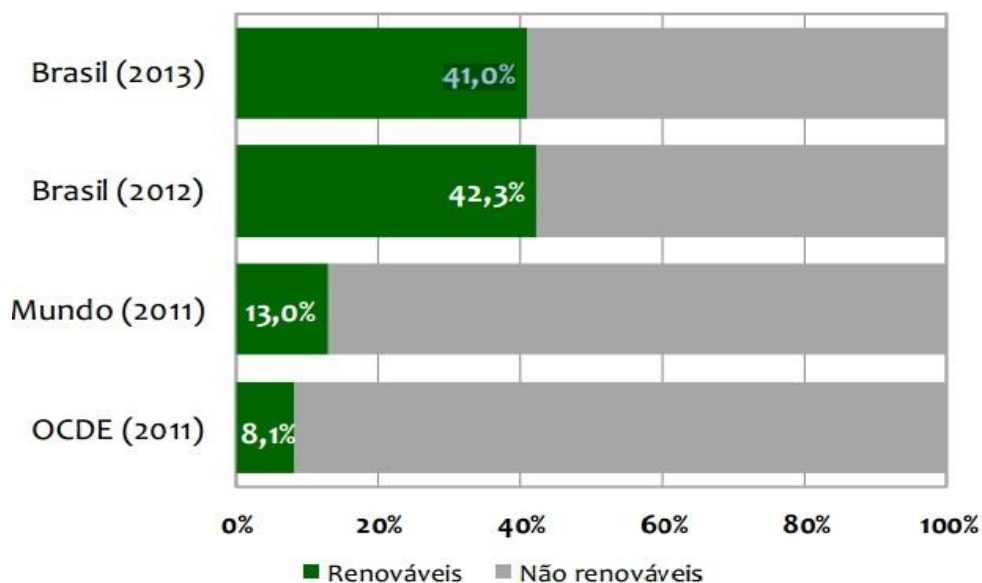
## **1. INTRODUÇÃO**

O tema poluição ambiental tem levantado intensos debates e medidas para amenizar o problema estão sendo levadas em conta. Por existir uma elevada dependência dos combustíveis fósseis, o recente interesse mundial na área de energia é fortemente focado no desenvolvimento de combustíveis obtidos de matérias-primas renováveis. Segundo Goltsov et al (2006) e Ni et al (2006), a reforma a vapor de hidrocarbonetos, ou seja, o gás natural, é o processo mais comumente utilizado e economicamente mais competitivo para a produção de hidrogênio. De acordo com Pariente et al (2007), aproximadamente 95% da produção de hidrogênio é proveniente do gás natural. Este, porém, é um combustível fóssil, que libera uma grande quantidade de dióxido de carbono durante os processos da reforma.

O etanol representa uma fonte considerável de hidrogênio, e as células de combustível que operam com este hidrogênio oferecem alta eficiência na geração de energia elétrica (FATSIKOSTAS, et al., 2005). Considerando o ponto de vista ambiental, a produção de hidrogênio pela reforma de etanol é interessante, pois se dá a partir de fontes renováveis, como a biomassa, e pode reduzir substancialmente a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada. O uso de biomassa como fonte de energia alternativa, apresenta um impacto pequeno ou praticamente zero de CO<sub>2</sub>, e pode desempenhar um papel de destaque na redução do uso de combustíveis fósseis prejudiciais ao meio ambiente (NI et al, 2010).

Dados do balanço energético nacional 2014 (BEN - 2014) mostraram que em 2013 a participação de fontes renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com pequena redução devido à menor oferta de energia hidráulica que é observado na Figura 1.

**Figura 1** - Participação de recursos renováveis na matriz energética.



**Fonte:** EPE; Agência Internacional de Energia. **Elaboração:** EPE.

Na Figura 2 verifica-se que a produção de energia através de recursos não renováveis ainda é predominante, porém, o grande potencial brasileiro em produzir energia por meio de fontes renováveis, tem chamado atenção. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a produção de cana de açúcar neste ano alcançou 648,1 milhões de toneladas. Este montante foi 9,2% superior ao registrado no ano de 2012, quando a moagem foi de 593,6 milhões de toneladas. A fabricação de etanol cresceu 17,6% em um ano (Agência Internacional de Energia, 2014).

**Figura 2** - Repartição da oferta interna de energia no Brasil em 2013.



**Fonte:** EPE; Agência Internacional de Energia. **Elaboração:** EPE.

Utilizando das vantagens brasileiras citadas anteriormente o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) desde 1999 apoia o desenvolvimento de pesquisas para a produção de hidrogênio e cita que a partir de 2030 o etanol será o biocombustível mais utilizado para este fim. Baseado neste posicionamento, o Ministério de Minas e Energia (MME) elaborou um plano de energia para 2030, onde se identifica o potencial de inserção de algumas tecnologias, tais como: etanol por hidrólise, gaseificação da biomassa, célula a combustível e utilização de hidrogênio. Atualmente vem sendo apresentado no mercado a entrada de veículos híbridos, elétricos e movidos a hidrogênio, pois este setor responde por mais de 30% do uso de combustíveis no Brasil (MME –Plano Nacional De Energia). Neste contexto, justifica-se o estudo da produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol.

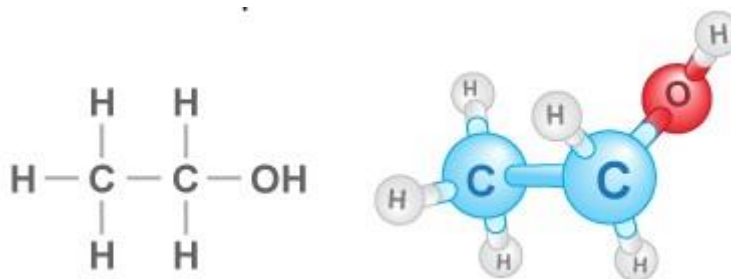


## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Etanol e hidrogênio

O etanol ou bioetanol ( $C_2H_5OH$ ) é um combustível renovável obtida da fermentação das moléculas de açúcar encontradas em vegetais como cana-de açúcar, milho, beterraba, batata, trigo e mandioca. No Brasil, o etanol extraído da cana-de-açúcar é o mais simples e produtivo, o que dá ao país uma grande vantagem competitiva. A produtividade média de etanol por hectare de cana é de 7500 litros, enquanto a mesma área de milho, principal matéria prima do álcool produzido por fermentação nos Estados Unidos, produz 3 mil litros do combustível. O etanol é muito utilizado visto que se caracteriza por ser um composto orgânico, incolor, volátil, inflamável e solúvel em água. Sua fórmula química é representada na Figura 3.

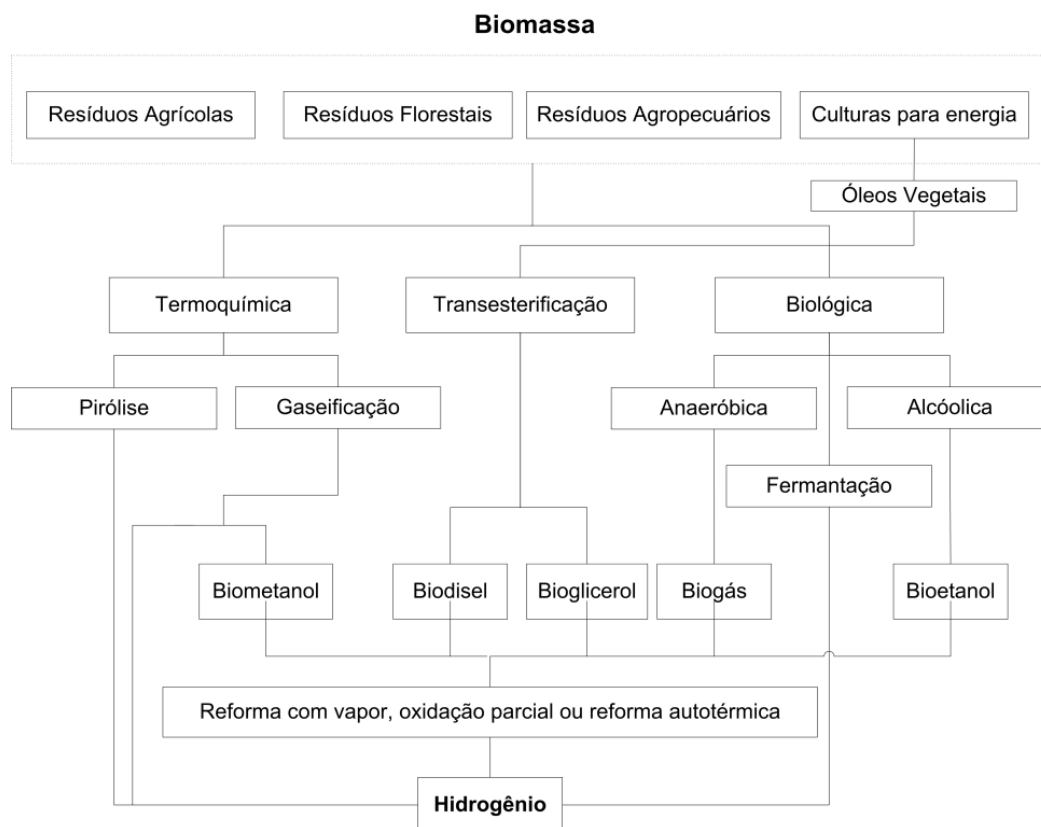
Figura 3 -Estrutura química e tridimensional do etanol.



Fonte: Adaptado de datamaq. Sebrae.

O hidrogênio pode ser produzido tanto a partir de fontes não renováveis (gás natural, petróleo e carvão) quanto de fontes renováveis (biomassa, líquidos derivados da biomassa, água), sendo considerando um excelente vetor energético por ter a capacidade de armazenar maior quantidade de energia por unidade de massa ( $120,7 \text{ KJ.g}^{-1}$ ). O uso difundido do  $H_2$  como fonte de energia pode amenizar as mudanças climáticas globais e a qualidade do ar, visto que seu produto final é água. (DEMIRBAS, 2008). A Figura 4 nos mostra algumas tecnologias de produção de hidrogênio a partir da biomassa.

**Figura 4** - Tecnologias de produção de hidrogênio a partir da biomassa.



**Fonte:** Adaptado de XUAN et al, 2009.

Fatsikostas et al (2005) indicam que o hidrogênio será fundamental na produção energética mundial dos próximos anos, devido às emissões de gases do efeito estufa na atmosfera e o aquecimento global, que precisam urgentemente de redução. Particularmente atraente do ponto de vista ambiental é a utilização de bioetanol, como um intermediário no processo de produção de hidrogênio a partir de biomassa. Outra característica positiva na utilização do hidrogênio é sua elevada densidade energética já que possui energia específica superior às fontes tradicionalmente empregadas, como vemos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Valores de energia do hidrogênio e outros combustíveis.

Combustível	Energia Específica (kWh/kg)
Hidrogênio líquido	33,3
Hidrogênio gasoso (200bar)	33,3
Gás natural líquido	13,9
Gás natural (200bar)	13,9
Petróleo	12,8
Diesel	12,6
Carvão	8,2
NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	6,5
Metanol	5,5
Lenha	4,3
Eletricidade (Bateria de Íon-Li)	0,55

**Fonte:** Adaptado de: EDWARDS et al, 2008.

O hidrogênio é um excelente transportador de energia pois ele é capaz de armazenar energia química na ligação H-H que é liberada ao se combinar com o oxigênio gerando apenas água como produto. Com isso, dependendo de sua origem, a energia obtida do hidrogênio apresenta benefícios ambientais necessários para se atingir a sustentabilidade. (NAVARRO *et al*, 2007).

### 2.1.1. Etanol para geração de hidrogênio

A principal vantagem de utilizar etanol para a obtenção de hidrogênio é com certeza reduzir os impactos ambientais. Considerando que o etanol possui baixa toxicidade e sua produção através da cana de açúcar é ecologicamente correta, através do chamado ciclo de dióxido de carbono (Figura 5). Este processo consiste na reabsorção de parte do dióxido de carbono produzido na queima do etanol, ou seja, esta reabsorção ocorre através da fotossíntese realizada pela cana de açúcar, fazendo com que a cana absorva parte do dióxido de carbono lançado na atmosfera, liberando oxigênio. Dessa forma, o saldo final de CO<sub>2</sub> lançado na atmosfera é consideravelmente menor do que os gases produzidos de combustíveis fósseis, além de serem isentos de gases contendo enxofre, o que ocorre com estes últimos. (SILVEIRA *et al*, 2009).

**Figura 5** - Reciclo do dióxido de carbono com etanol combustível.



**Fonte:** Adaptado de SILVEIRA et al, 2009.

Além disso, o etanol possui um baixo custo de produção, grande oferta e produz elevado teor de hidrogênio.

## 2.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E HIDROGÊNIO

Em temperatura ambiente, o hidrogênio é um gás diatômico, inflamável, inodoro, incolor, insolúvel em água e insípido. É o elemento químico em maior quantidade no Universo, sendo também considerado o mais leve e o que apresenta maior valor energético. A sua combustão resulta na emissão de vapor de água e, portanto, é o menos poluente combustível que pode ser utilizado em um motor de combustão interna. Ele também pode ser usado em uma célula a combustível para a produção de energia elétrica para aplicações estacionárias e operações automotivas. (VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E., 2006).

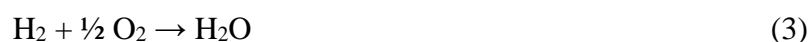
Segundo Linardi (2000), células a combustível representam um promissor conceito tecnológico de geração de energia. Elas são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente o hidrogênio. Sendo assim, este gás é oxidado por prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação a seguir:



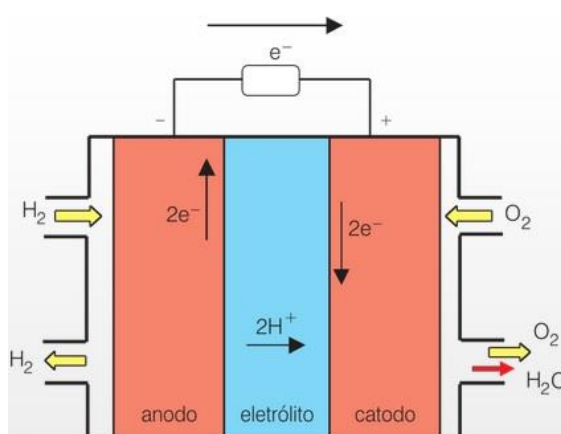
Após esta etapa, no eletrodo oposto e ainda por difusão gasosa, considerando as células a membrana trocadora de prótons (em meio ácido), tem-se a reação:



Em seguida tem-se a reação global, que é acompanhada de liberação de calor:



**Figura 6** - Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/oxigênio.



**Fonte:** <http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=32>.

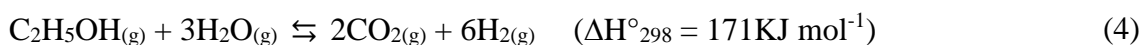
### 2.3. GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

As principais tecnologias para a geração de hidrogênio são: reforma a vapor, oxidação parcial e a reforma a vapor oxidativa ou autotérmica que consiste basicamente na combinação das duas primeiras tecnologias, citadas anteriormente. (RABENSTEIN E HACKER, 2008).

### 2.3.1. Reforma a Vapor do Etanol

A reforma a vapor é indicada como o método mais comum na produção de H<sub>2</sub> em indústrias químicas, podendo fornecer produtos finais com altas concentrações (acima de 70%) de H<sub>2</sub> (AHMED et al, 2001). Na literatura, o número de estudos sobre a reforma a vapor do etanol (EtOH) tem aumentado significativamente nos últimos anos, por ser o método que possui maior índice de conversão, quando comparado com outros métodos de reforma.

A reação global de reforma a vapor do etanol para a máxima produção de hidrogênio é endotérmica, ou seja, requer energia para o processo catalítico de quebra das moléculas de etanol na presença de vapor de água para formar H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em altas temperaturas. É representada pela equação global estequiométrica (reação 4) (FATSIKOSTAS et al, 2005; RABENSTEIN e HACKER, 2008):



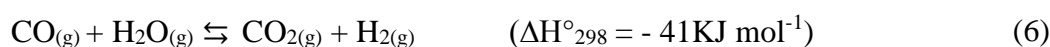
Sendo um processo endotérmico, o aumento da temperatura tende a favorecer a reação no sentido dos produtos, porém o aumento da temperatura também favorece a formação de coque, que é minimizado pela elevação da razão de alimentação de H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (NI et al, 2007). Nesta reação é possível perceber que a produção estequiométrica de hidrogênio é de 6 mols de hidrogênio por 1 mol de etanol alimentado.

A equação global (reação 4) é obtida através de duas etapas simultâneas:

A reação de reforma a vapor (reação 5) onde o etanol reage com o vapor de água produzindo 4 moléculas de hidrogênio e duas moléculas de monóxido de carbono:



1. A reação de deslocamento gás-água (WGS – *Water Gas Shift*) (Reação 6):

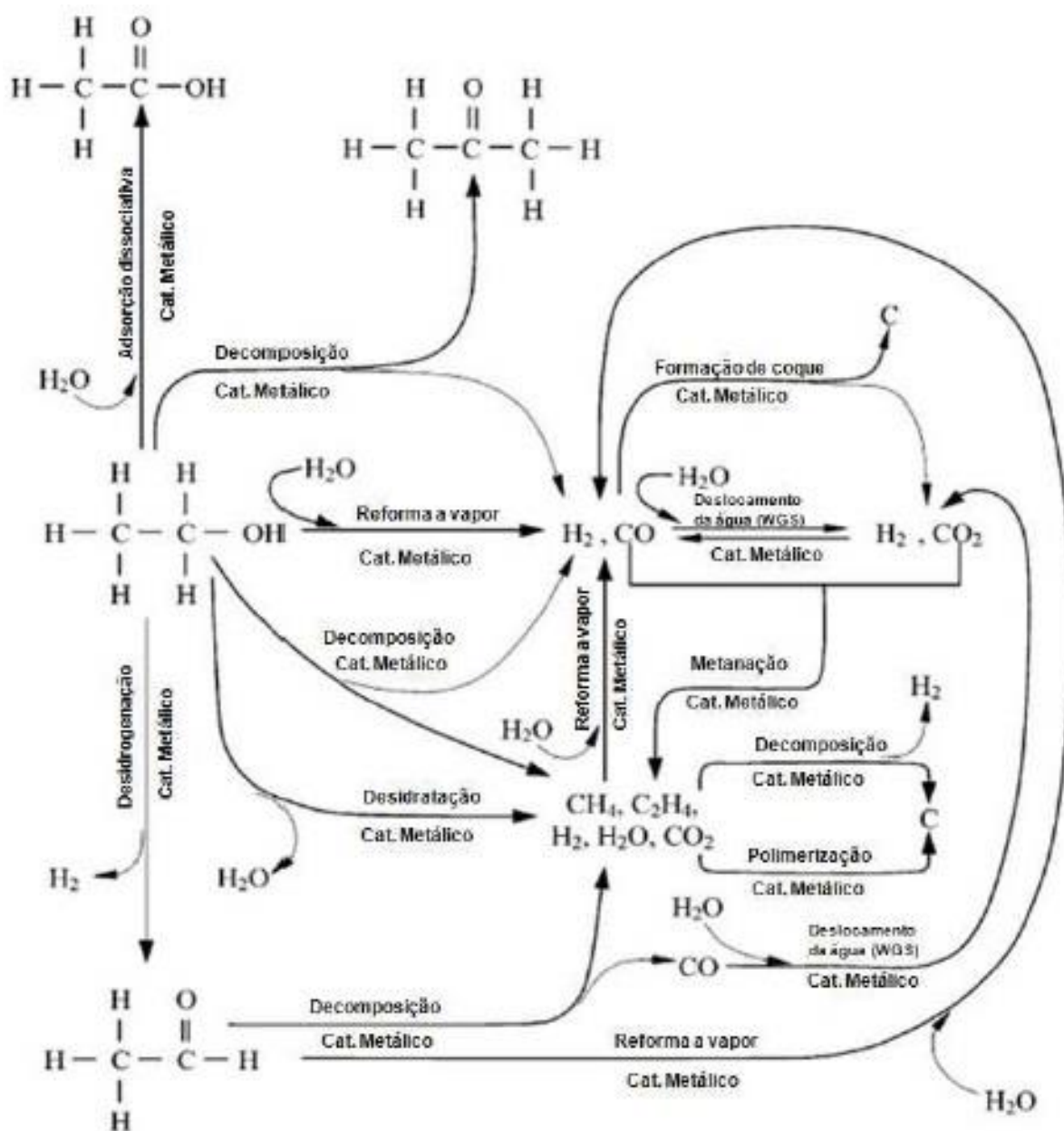


A reação de deslocamento gás-água (*shift* - reação 6) é conduzida sob dois estágios, necessários para alcançar maiores conversões dos produtos: o primeiro estágio ocorre a

temperaturas mais elevadas, em torno de 300 - 360°C (HTS- *Higt Temperature Shift*). O segundo estágio ocorre a temperaturas mais baixas, em torno de 190 – 230°C (LTS – *Low Temperature Shift*) (SOUZA, 1997).

De acordo com Haryanto et al (2005), várias reações paralelas à reação principal e indesejáveis podem ocorrer, dependendo do catalisador utilizado e das condições reacionais. A Figura 7 mostra alguns caminhos de reação que podem ocorrer neste processo.

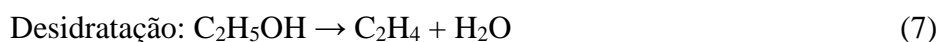
**Figura 7** - Esquema de possíveis caminhos de reação na reforma a vapor do etanol.



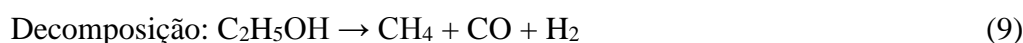
Fonte: Adaptado de HARYANTO et al, 2005.

Ainda de acordo com Haryanto et al (2005), as principais reações são representadas pelas reações 7 a 23:

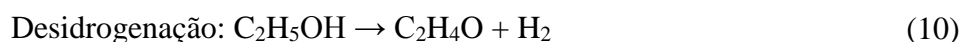
- O etanol desidratado para etileno, seguido de polimerização para formar coque:



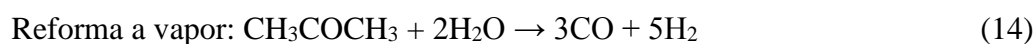
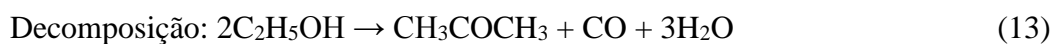
- O etanol pode sofrer decomposição em metano, monóxido de carbono e hidrogênio:



- O etanol desidrogenado a acetaldeído, seguido de descarbonilação ou reforma do  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ :



- Decomposição do etanol a acetona, seguido de reforma:



- O etanol pode ser reformado para gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ):



Outras reações que ocorrem em paralelo incluem:



- Metanação:



- Hidrogenólise do etanol a  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ :



- Decomposição do acetaldeído a  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ :



- Reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ , Reforma seca do  $\text{CH}_4$  e formação de coque:

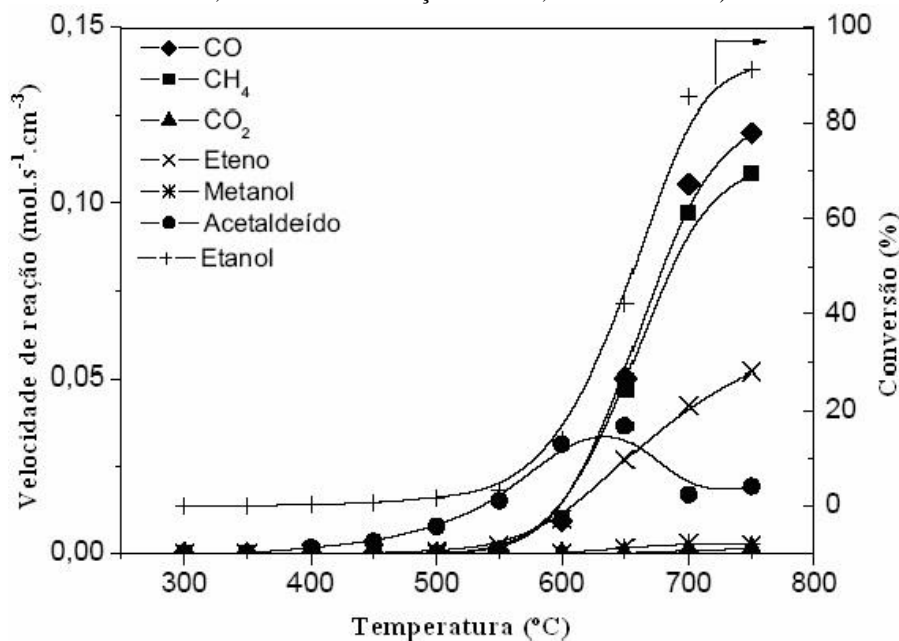


- E a partir da reação de Boudouard:



Liberatori (2004) realizou estudos da velocidade de decomposição do etanol em fase homogênea, isto é, sem a presença do catalisador, e seletividade de produtos em função da temperatura. O resultado da reação está demonstrado na Figura 8.

**Figura 8** - Reação em fase homogênea. Efeito da temperatura na conversão do etanol (razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH = 3:1, vazão de alimentação 2 mL/h, sem catalisador)



Nota-se que até 600°C a reação de desidrogenação de etanol é predominante, produzindo acetaldeído e formando também etileno. Acima de 550°C deu início a formação de produtos como CO e CH<sub>4</sub> equimolarmente, ou seja, as reações de reforma do metano ou de deslocamento gás-água em fase homogênea, são desprezíveis nas temperaturas inferiores a 600°C. Acima desta temperatura o acetaldeído passa por um máximo que coincide com a inflexão nas curvas de CO e CH<sub>4</sub>, o que indica que a decomposição do acetaldeído favorece a formação destes produtos. Sendo assim, ocorre a reação de decomposição do etanol em fase homogênea, através de reações em série:



Nas análises termodinâmicas do processo, o metano é o principal produto da reação sob temperaturas moderadas, e com o aumento destas temperaturas de reação e elevada razão molar água/etanol tem-se um favorecimento na produção de gás rico em hidrogênio. As análises das concentrações de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> em relação a temperatura, provam que sob qualquer temperatura as concentrações destes compostos obedecem às seguintes equações (24-26): (GALVITA, SEMIN, 2001).

$$[\text{H}_2] = [\text{CH}_4] + [\text{CO}_2] \quad (24)$$

$$[\text{CH}_4] = [\text{CO}_2] + [\text{CO}] \quad (25)$$

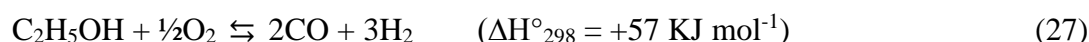
Sendo assim, CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub> são os produtos primários da decomposição do etanol:



Enquanto o CO<sub>2</sub> é um produto secundário, formado através da reação de deslocamento gás-água (WGS - Shift) (6).

### 2.3.2. Oxidação parcial

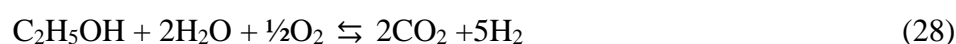
Rabenstein e Hacker (2008) citam que a reforma oxidativa do etanol, como seu próprio nome diz, é a reação na qual o etanol é parcialmente oxidado, gerando mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O rendimento de hidrogênio é maior para uma alimentação estequiométrica de O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH para a reação de oxidação parcial, dada pela Equação 27. Esta oxidação incompleta gera calor e fraciona a alimentação em moléculas menores.



A reação de oxidação parcial do etanol é exotérmica, eliminando a necessidade de altas temperaturas. Porém como desvantagem, apresenta grande dificuldade em ser controlada em decorrência da alta inflamabilidade, além do menor rendimento em hidrogênio. Considerando estes aspectos e tendo em vista que a reforma a vapor é um processo endotérmico que produz grandes quantidades de hidrogênio, visa-se a combinação da reforma a vapor e da reação de oxidação parcial para que seja possível aproveitar o calor gerado pela oxidação e obter a alta formação de hidrogênio produzido por reforma a vapor e Water Gas Shift, obtendo assim um sistema com alta eficiência. (SALGE et al, 2005).

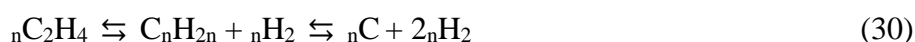
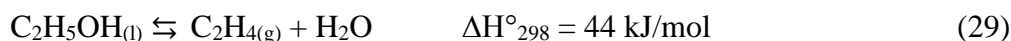
### 2.3.3. Reforma autotérmica ou oxidativa

Reforma autotérmica é uma combinação eficiente da reforma a vapor e da oxidação parcial do etanol, proporcionando uma solução entre a eficiência de energia e rendimento de hidrogênio, como citado anteriormente. A reação global pode ser termicamente neutra, no qual a oxidação exotérmica de etanol fornece o calor necessário para a reforma a vapor de etanol, que é endotérmica, fazendo com que ocorra um equilíbrio térmico (CAI, B. ZHANG, 2007). A reforma autotérmica é representada pela Equação 28.



Para que ocorra esta reforma, o primeiro passo a seguir é a ativação do etanol, gerando produtos através de duas possíveis rotas:

- 1) Desidratação a etileno (Equação 29), o que resulta a uma forte adsorção do etileno nos sítios ativos e como consequência, fácil deposição de coque através de polimerização (Equação 30).



- 2) Desidrogenação a acetaldeído (Equação 31), que posteriormente pode ser transformado em metano (CH<sub>4</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) através das reações de reforma a vapor, deslocamento gás-água e oxidação parcial, alimentadas com oxigênio e vapor de água. Conforme os autores citam, o caminho da desidratação favorece a produção de água e etileno, enquanto o caminho de desidrogenação favorece a produção de hidrogênio (HUANG et al, 2008).



## 2.4. CATALISADORES

Os catalisadores são de fundamental importância nas reações de reforma. Ciola (1981), observou que um catalisador comercial deve ser ativo, seletivo em relação às condições térmicas do processo e a natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito e possuir longa estabilidade. Os catalisadores podem ser mássicos, quando toda massa do material é constituída por partículas ativas ou catalisadores suportados quando a espécie ativa é dispersa sobre um suporte (Figueiredo, 1987), porém os catalisadores mássicos são pouco utilizados industrialmente. A maioria tem na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade. Alguns catalisadores ainda, são depositados sobre materiais inertes (chamados de suportes) que lhe fornecem maior resistência mecânica, ou ainda permitem uma distribuição homogênea de um componente ativo sobre uma grande superfície. Os catalisadores empregados devem ser eficientes na abstração dos átomos de hidrogênio do reagente contendo carbono e a oxidação dos átomos de carbono a  $\text{CO}_2$ . Deve ser inativo para promover a oxidação do  $\text{H}_2$  e outras reações que conduzam à formação de compostos com ligações C-C (BARROSO *et al*, 2006). Xuan et al (2009), afirmam que existem basicamente três principais grupos de catalisadores que são comumente empregados nas reações de reforma a vapor do etanol: os óxidos metálicos, os metais não nobres e os metais nobres, cujas vantagens e desvantagens estão listados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Principais vantagens e desvantagens dos tipos de catalisadores utilizados

<i><b>Categoria</b></i>	<i><b>Exemplos típicos</b></i>	<i><b>Descrição</b></i>
<i><b>Óxidos metálicos</b></i>	MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO, TiO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Normalmente apresentam boa atividade, porém baixa seletividade
<i><b>Metais nobres</b></i>	Rh, Ru, Pt e Pd	Ativos e com alta seletividade, porém com alto custo, além de maior desativação
<i><b>Metais não nobres</b></i>	Cobalto, níquel, cobre suportados	Cu: boa atividade a temperaturas baixas, porém baixa seletividade a H <sub>2</sub>  Co: boa performance catalítica, mas desativa com certa rapidez  Ni: altas conversões e seletividade ao hidrogênio, contudo pode ocorrer deposição de coque e severa desativação

**Fonte:** Adaptado de XUAN et al. 2009.

Haga et al (1997), pioneiros no estudo da reforma a vapor do etanol, investigaram esta reação a 400°C em catalisadores suportados em vários metais de transição, concluindo que o Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o mais efetivo. Liguras et al (2003), realizaram testes com catalisadores de Pt, Rh, Ru e paládio suportados em MgO, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, com isso, puderam verificar experimentalmente a formação de CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Rabenstein e Hacker (2008), observaram que as espécies produzidas em grande quantidade na reforma a vapor do etanol foram: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>(s)</sub>. Porém, dependendo do tipo de catalisador utilizado e da etapa que está a reação, a distribuição

dos produtos na corrente de reformado pode ser diferente. Zhang et al (2006) concluíram que, em baixas temperaturas, a reação de reforma a vapor do etanol depende fortemente da capacidade do metal em quebrar a ligação C-C.

Vaidya et al (2006), citam que, do ponto de vista da engenharia, os catalisadores para o processo de reforma a vapor do etanol devem satisfazer alguns requisitos:

- A reforma deve ser conduzida a baixas temperaturas e sob pressões atmosféricas para reduzir o custo da operação;
- O catalisador deve proporcionar alta seletividade a  $H_2$ , inibir a formação de CO e a formação de subprodutos como metano, acetaldeído e éter etílico, ou levar a um mínimo possível destes compostos.
- O catalisador deve resistir à formação de coque, o qual reduz o número de sítios ativos e a conversão;
- O catalisador não deve ser envenenado pelas impurezas encontradas na mistura água-etanol formada durante a fermentação da biomassa.

Goodwin et al (2005) analisaram os efeitos da adição de Zr, La e Ru como promotores nas propriedades catalíticas. Eles, também, desenvolveram catalisadores de cobalto de alta atividade e seletividade, promovidos com Re, Pt ou Pd. A platina favoreceu a taxa de reação global, propiciando uma melhor dispersão do cobalto. Houve também um aumento na resistência à oxidação.

#### **2.4.1. Catalisadores de Cobalto**

Benito et al (2005), estudaram catalisadores de níquel, cobalto e cobre suportados em zircônia e puderam observar que os catalisadores de níquel e cobalto eram os mais seletivos a hidrogênio, na reforma a vapor de etanol. Catalisadores de cobalto são bem relatados na literatura pois apresentam um bom desempenho na reforma a vapor do etanol, com alta seletividade para o hidrogênio, além de ter um baixo custo de produção quando comparado com catalisadores de metais nobres. Kaddouri e Mazzocchia (2004), relataram uma elevada atividade catalítica de  $Co/SiO_2$  e  $Co/Al_2O_3$  na reforma a vapor do etanol e concluíram que a distribuição do produto dependia da natureza do suporte e do método de preparação do catalisador, sugerindo, assim, a interação metal-suporte. Esses autores também afirmam que o maior problema enfrentado por catalisadores de cobalto é a formação de coque, comumente visto em diversos trabalhos. Com isso, diversos óxidos metálicos têm sido empregados como

suporte para o cobalto, tendo em vista proporcionar maior área de superfície, melhor dispersão sobre o suporte, alta estabilidade térmica, proporcionando uma boa distribuição da fase ativa e com isso, um melhor desempenho catalítico (SONG et al, 2010).

Batista et al (2003), realizaram testes com catalisadores que continham cobalto (Co) como fase ativa, suportados em MgO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e verificou a formação de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. Além das espécies citadas anteriormente, as análises também indicaram a produção de acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), acetato de etila (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), acetaldeído e éter etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), porém a soma que destas espécies foi inferior a 1%.

#### **2.4.2. Catalisadores de Platina**

Metais nobres como ródio, rutênio, platina e irídio possuem comprovado desempenho catalítico na reação de reforma a vapor do etanol e apresentam alta seletividade ao hidrogênio quando empregado com teores de até no máximo 5% em peso (LIGURAS et al, 2003).

De acordo com Hwang et al (2008), catalisadores de platina são comumente utilizados em reações de combustão catalítica e oxidação parcial. São também bons catalisadores para a reforma a vapor de etanol, porém pouco utilizados em grande escala, devido ao alto custo comercial da platina. Navarro et al (2004) estudaram a reforma a vapor do etanol sobre um catalisador de Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificado por cério e lantânio. A presença de um aditivo mostrou-se benéfica para a produção de hidrogênio, porém a presença de La não promoveu a conversão do etanol. Iriondo et al (2009) estudaram catalisadores de níquel e platina para a reforma a vapor do glicerol e observaram que a adição de platina favorece a produção de H<sub>2</sub>, reduzindo mais facilmente as espécies de níquel durante a reação. Estudos notaram que a platina, combinada com outros metais, atua como bom promotor, auxiliando na melhora de dispersão do metal sobre o suporte, reduzindo a formação do coque, aumentando a atividade catalítica e estabilidade térmica.

Chiou et al (2014) estudaram catalisadores de platina e cobalto suportados em zircônia e seus resultados revelaram que a carga de cobalto auxilia o desempenho catalítico da platina, aumentando a produção de hidrogênio, minimizando o carbono depositado e reduzindo também a formação de produtos indesejáveis na reforma a vapor do etanol como: metano, etileno e monóxido de carbono, graças ao efeito de combinação de cobalto e platina. O catalisador com composição Pt<sub>1,5</sub>Co<sub>12</sub>/ZrO<sub>2</sub> exibiu o melhor desempenho na reação de reforma



a vapor de etanol, com conversão completa a 275 ° C. Além disso, a conversão de etanol manteve-se constante e a seletividade a hidrogênio excedeu 70% durante um teste de 116 horas nas mesmas condições.

## 2.5. SUPORTES

Na reforma a vapor de etanol, a maioria dos catalisadores são metálicos. Entretanto, estes metais sozinhos nem sempre são totalmente ativos na produção de hidrogênio, sendo necessária a utilização de materiais apropriados, chamados de suporte, a fim de melhorar o desempenho do catalisador (HARYANTO et al, 2005). Eles devem apresentar propriedades que favoreçam a reação e sejam adequadas ao meio reacional, como destaque, as propriedades texturais e a seletividade. O suporte deve ainda ter elevada porosidade para permitir a difusão dos gases e não gerar diferenciais de pressão muito elevados em reatores de leito fixo. É desejável que sua área superficial específica seja elevada, (superior a 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e que não catalise reações indesejáveis ao processo, como a formação de coque em sítios ácidos.

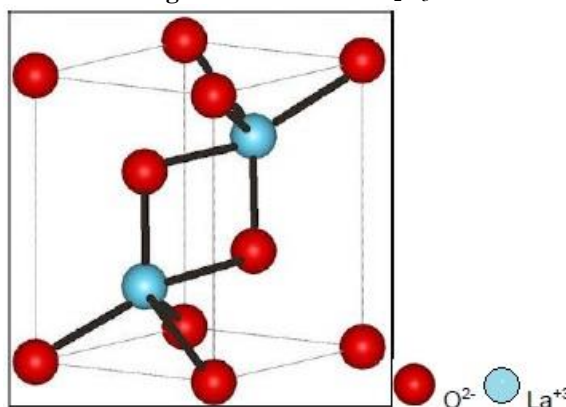
Os suportes podem ainda, promover a estabilidade do catalisador, seja evitando a sinterização de partículas metálicas ou ajudando na remoção ou diminuição do carbono formado (SANCHES et al, 2007). Também devem favorecer a migração do grupo OH, contribuindo com os catalisadores metálicos na presença de água e sob altas temperaturas, facilitando as reações de reforma (NI et al, 2007).

### 2.5.1. Óxido de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Os lantanídeos são um grupo de elementos químicos chamados terras raras que se encontram na forma de óxidos e constituem os elementos de transição interna. O lantânio apresenta propriedade química muito parecida com outros elementos desta categoria, e eles ocorrem juntos na natureza, em diversas fontes minerais. Uma propriedade de destaque neste grupo, com exceção do ítrio e escândio, é a contração lantanídica, ou seja, ao longo da série, os valores dos raios iônicos destes elementos diminuem de forma contínua e suave. Esta contração se deve ao aumento da carga nuclear pela adição de elétrons 4f que crescem em uma unidade na série dos lantanídeos. Este aumento faz com que os elétrons se aproximem do

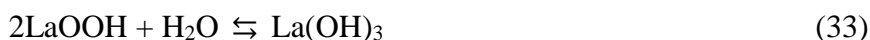
núcleo, diminuindo o raio iônico à medida que aumenta o número atômico. A contração lantanídica é responsável pela diferença de basicidade que existe entre os elementos terras raras, que diminui conforme o raio iônico também decresce. (WEAST e ASTLE, 1983.). No grupo dos lantanídeos, todos formam cátions trivalentes ( $TR^{3+}$ ). O óxido de lantânio é mais comumente encontrado na forma  $La_2O_3$ , cuja estrutura está representada na Figura 9.

**Figura 9** - Estrutura  $La_2O_3$ .



Fonte: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:La2O3structure.jpg>

Este óxido é obtido em duas estruturas cristalinas: a estrutura hexagonal e a trigonal, sendo a primeira a mais comum e termodinamicamente favorável (IVANOVA, 2004). Também apresenta a capacidade de evitar a sinterização da fase metálica, impedindo assim a deposição de carbono e a desativação do catalisador (IRIONDO et al, 2009). O óxido ao ser hidratado, forma o hidróxido de lantânio ( $LaOOH$ ), com estrutura cristalina do tipo monoclínica, (Equação 32). Posteriormente é formado outro hidróxido, o  $La(OH)_3$  que apresenta estrutura hexagonal (Equação 33). Seu processo de hidratação é apresentado pelas equações abaixo (NEUMANN et al, 2006; SHU et al, 2006):



As espécies de óxido de lantânio que permanecem sobre o catalisador reagem com o dióxido de carbono do meio reacional para formar o  $La_2O_2CO_3$ .



As espécies de oxicarbonato de lantânio reagem com carbono localizado na superfície do metal, impedindo o crescimento do coque e a desativação do catalisador (TSIPOURIARI, 2001).



Dessa forma podem remover não só o carbono superficial, mas também o carbono localizado na interface metal-suporte. Zhenxing et al (1996) estudaram o efeito da adição de óxidos lantanídeos e óxidos alcalinos em catalisadores de níquel suportados em alumina na reforma seca do metano e puderam observar que houve uma melhora significativa deste catalisador após utilizar o lantânio como promotor do níquel. Sun et al (2005) compararam a eficiência de catalisadores de níquel, suportados em lantânio e alumina, para a produção de hidrogênio na reforma a vapor de etanol e concluíram que o catalisador que continha lantânio se mostrou mais resistente à deposição de carbono. Neste caso, esta resistência pode ser devido à formação de espécies de oxicarbonato de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), as quais poderiam reagir com a superfície de carbono depositado durante a reação e assim, prevenir a desativação do catalisador.

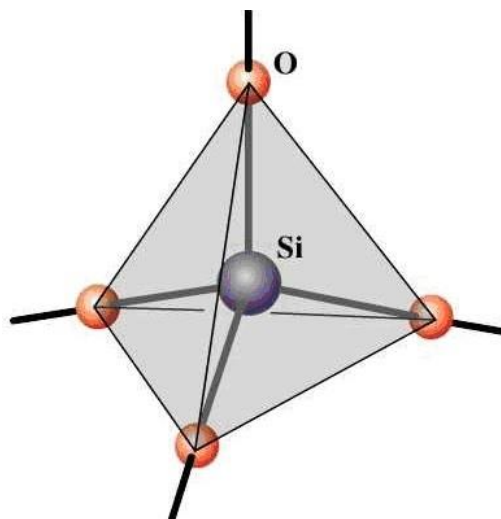
Fatsikostas e Verykios (2002) dispersaram Ni em  $\text{La}_2\text{O}_3$  e obtiveram um ótimo catalisador para a reforma a vapor do etanol. O catalisador apresentou excelente seletividade para produção de  $\text{H}_2$ , além de estabilidade, mesmo quando as condições favoreciam a formação de carbono. Cui et al (2007) analisaram o efeito da adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  em catalisadores de Ni suportados em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e observaram que o óxido de lantânio diminui o tamanho do cristalito de Ni, sugerindo uma maior dispersão do metal na superfície do suporte. Conforme aumenta o teor de lantânio, menor se torna o tamanho do cristal de níquel, ou seja, mais disperso está o metal sobre o suporte.

### 2.5.2. Sílica comercial ( $\text{SiO}_2$ )

A sílica é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície (NASSAR, 2002). A unidade estrutural básica da maioria das formas da sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de 4 átomos de

oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, silício tetraédrico,  $\text{SiO}_4$ , conforme apresentado na Figura 10.

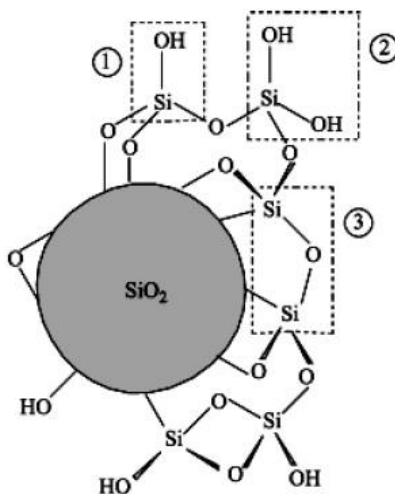
**Figura 10 - Estrutura  $\text{SiO}_4$ .**



**Fonte:** <http://www.seara.ufc.br/sugestoes/quimica/quimica027.htm>

Pequenas variações na orientação da cela de silício tetraédrico resultam no desenvolvimento de nova simetria, produzindo os diferentes polimorfos da sílica. Uma orientação totalmente aleatória destas unidades resulta nas variedades amorfas do material. Em seu interior, a sílica apresenta-se em unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  distribuídas aleatoriamente, como é visto na Figura 11, e unidas por pontes de siloxanos, Si-O-Si (3). Além disso, a superfície da sílica contém grupos silanóis vicinais, Si-OH (1), e geminais, HO-Si-OH (2), dispersos na superfície, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz. (MORENO, 2009; PRADO, 2005).

**Figura 11** - Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3).



Fonte: PRADO, 2005.

Dentre os suportes utilizados em reações de reforma, pode-se destacar a  $\text{SiO}_2$  devido à sua propriedade de baixa acidez. Em temperaturas amenas é quimicamente resistente a muitos dos reagentes comuns e sob altas temperaturas, também pode suportar uma ampla variedade de transformações (CHEN et al, 2008). Lucredio et al (2011) estudaram catalisadores de cobalto suportados em sílica e alumina e observaram que utilizando o método de impregnação com solução metanólica, o catalisador de  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  foi o que apresentou melhor seletividade a hidrogênio. Além disso, os autores verificaram neste catalisador que a interação fraca entre o cobalto e a sílica favoreceu a redução do cobalto, promovendo a aglomeração das partículas deste material. Freni et al., (2000) estudaram a reforma a vapor do etanol para catalisadores de  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  e descobriram que em temperaturas de 573K a 723K, a conversão foi de 100% de etanol, sendo acetaldeído e hidrogênio os principais produtos de reação. Também detectaram traços de metano e CO. Assim, concluíram que nestas temperaturas, a reação de desidrogenação do etanol é favorecida.

## 2.6 MECANISMOS DE REAÇÃO

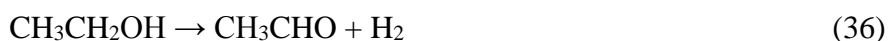
### 2.6.1. Catalisadores de Cobalto

Ribeiro et al (2009) avaliaram a reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores de

cobalto e observaram que, juntamente com a reforma, estavam ocorrendo as reações de deslocamento gás-água (Equação 6) e de reforma a vapor do metano (Equação 19). Os autores avaliaram a reação em função da temperatura para estudo de mecanismo reacional e concluíram que as etapas da reação de reforma a vapor do etanol com a formação de hidrogênio podem ser representadas pelas seguintes etapas:

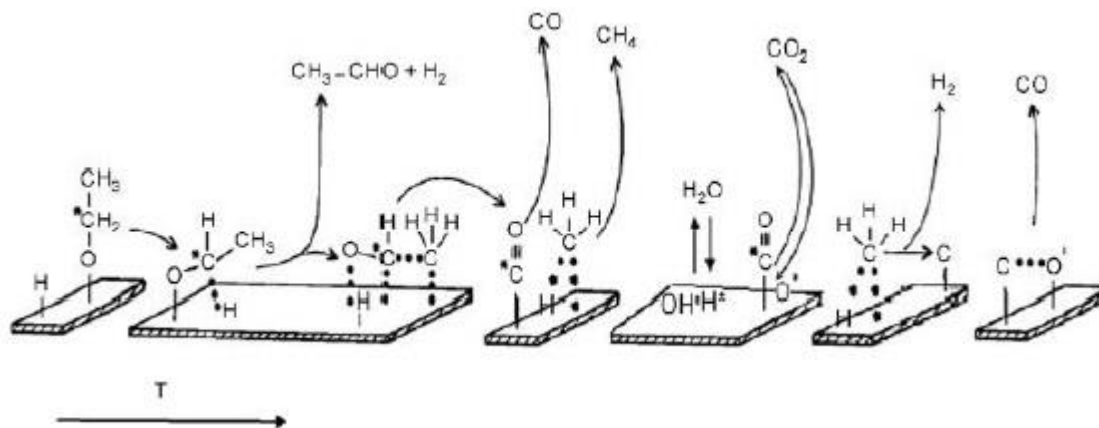
1. O etanol é adsorvido e desidrogenado formando espécies intermediárias CH<sub>x</sub>-CHO na superfície, produzindo acetaldeído e H<sub>2</sub>.
2. Ocorre a quebra das espécies intermediárias CH<sub>x</sub>-CHO na superfície formando espécies adsorvidas de -CH<sub>x</sub> (ads) e -CO (ads). Duas etapas de reação podem ocorrer neste passo:
  - (a) hidrogenação/desidrogenação de -CH<sub>x</sub> (ads) e -CO (ads) resultando na dessorção de CH<sub>4</sub> e CO,
  - (b) quimissorção de decomposição da água em H\* e OH\* em paralelo com a decomposição de -CH<sub>x</sub> (ads) em C (ads) e H<sub>2</sub>(g), e oxidação de C(ads) e CO(ads) pelo O\* formando CO<sub>2</sub>(g).
3. Ativação do metano pela reforma a vapor através do C (ads) e oxidação do CO e CO<sub>2</sub> pela água.

Uma rota reacional foi proposta, conforme indica as reações 36 a 39 e está apresentada na Figura 12. Sugere 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, denominadas 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> (LIBERATORI et al, 2007).



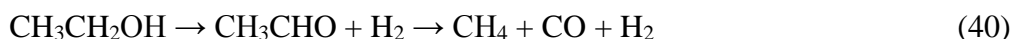


**Figura 12** - Representação da rota reacional sugerida para a RVE



Fonte: Adaptado de Liberatori et al, 2007

A reação de reforma a vapor do etanol não catalítica, ou seja, a degradação homogênea do etanol ocorre em temperaturas maiores que 600°C, formando basicamente, CO, CH<sub>4</sub> e etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), que são produtos de formação típicos da desidrogenação do etanol a acetaldeído (Equação 40) e desidratação a etileno (Equação 41), respectivamente. (LIBERATORI et al, 2007).



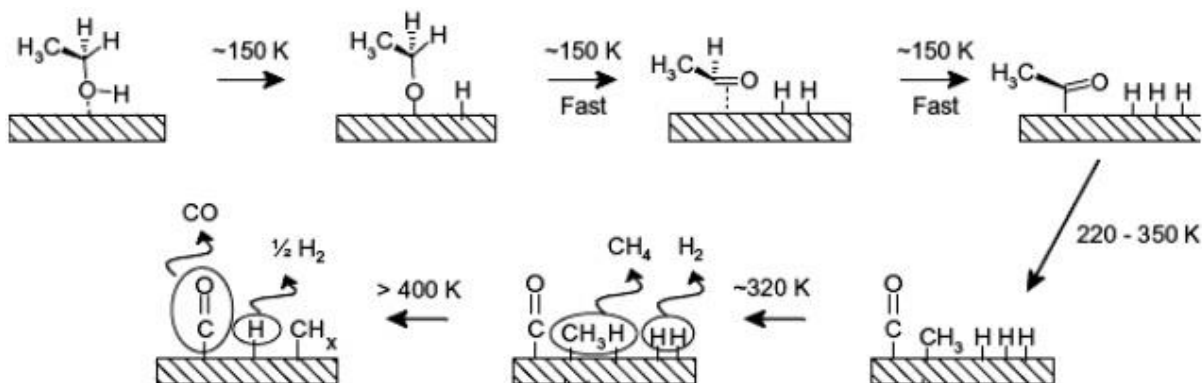
Tipicamente, a RVE catalisada é reportada em temperaturas levemente abaixo deste valor. As duas reações não devem competir, e o rendimento de H<sub>2</sub> é consideravelmente maior na reação catalítica.

### 2.6.2. Catalisadores de Platina

Lee et al (2004), estudando a adsorção e reação do etanol na superfície de Pt, relataram que a descarbonilação do acetaldeído ocorre via intermediário acetil. Eles também propuseram um esquema de reações para a decomposição do etanol em Pt como apresentado na Figura 13.

Este esquema apresenta a desidrogenação do etanol a acetaldeído e posterior liberação de CO e CH<sub>4</sub> com o aumento da temperatura.

**Figura 13** - Esquema de reações propostas para a decomposição do etanol em Pt (111).



Fonte: Adaptado de Lee et al, 2004.

## 2.7 AFINIDADE CATALÍTICA

O cobalto promove a quebra das ligações C-H e tem a habilidade de promover a clivagem da ligação C-C devido ao seu estado eletrônico, característica essencial que um catalisador para a reforma a vapor do etanol deve possuir (LIBERATORI et al, 2007).

É bem conhecido que sistemas bimetálicos podem ter propriedades mais reativas, em comparação com sistemas monometálicos. O efeito da superfície modificada pode ser um novo caminho reacional. Este efeito tem capacidade de alterar a estabilidade de intermediários ou então uma reduzir reações concorrentes ou indesejáveis. As mudanças são atribuídas a efeitos eletrônicos (a estrutura eletrônica do adsorvato é modificada devido aos diferentes vizinhos) ou efeitos de *ensemble* (distribuição de sítios reacionais). A escolha do metal dopante deve levar em conta a energia de segregação e a energia de mistura (Figura 14).



**Figura 14** - Esquema representando os comportamentos de sistemas bimetálicos frente às energias de segregação e de mistura.

		Mistura	
		$e_{mist} > 0$ Formação de Liga	$e_{mist} < 0$ Separação de fase
Segregação	$e_{segr} < 0$ Átomos do adsorbato na superfície		
	$e_{segr} > 0$ Átomos do adsorbato migram para o bulk		

Fonte: Adaptado de Larsen e Chorkendorff (1999)

Quanto à energia de segregação, têm-se as seguintes possibilidades (LARSEN E CHORKENDORFF, 1999).

- $e_{segreg} > 0$ , a energia livre da superfície aumenta com a adição de outro componente, levando à uma configuração menos favorável, formando ligas bulk;
- $e_{segreg} < 0$ , 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 uma camada em liga e para uma fase separada. Assim:

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

A Tabela 3 mostra quais sistemas bimetálicos são possíveis, a partir de cálculos teóricos, utilizando a Teoria Funcional da Densidade, segundo Larsen e Chorkendorff (1999).

**Tabela 3** - Sistemas bimetálicos compostos de metais de transição e nobres (adsorvatos/substratos).

	$e_{\text{mistura}} > 0$ <i>Formação de liga</i>	$e_{\text{mistura}} < 0$ <i>Separação de fase</i>
$e_{\text{segreg}} < 0$	Co, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au/Fe Rh, Pd, Ag, Pt, Au/Co Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au/Ni Pd, Ag, Pt, Au/Cu Fe, Co, Ni, Pt, Au/Ru Fe, Ni, Pt, Au/Rh Au/Pd	Ni, Cu/Fe Fe, Ni, Cu/Co Cu, Rh, Pd, Ag/Ru Cu, Pd, Ag/Rh Ag/Pd Ag, Au/Pt
$e_{\text{segreg}} > 0$	Ru/Co Fe, Co, Ru/Ni Ni, Cu Fe, Co, Ni, Cu/Pd Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Pt, Au/Ag Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd/Pt Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag/Au	Fe, Co, Ru, Rh/Cu Ru/Rh Ru, Rh, Pt/Pd Fe, Ru/Ag Ru/Au

**Fonte:** Adaptado de Larsen e Chorkendorff (1999).

Trabalhos teóricos realizados por Hammer et al (1996) estabelecem que um dos parâmetros 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 nobre sobre outro, causa variações na posição do centro da banda d como sumarizado na Figura 15, os valores 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 Co e Pt, objetivos do trabalho, observa-se que a adição de Co na Pt desloca o centro da banda d para mais perto do nível de Fermi, aumentando a reatividade; de modo contrário, a adição de Pt sobre o Co ocorre um deslocamento para mais longe do nível de Fermi. No entanto, a estrutura de partículas bimetálicas é complexa.

**Figura 15** - Deslocamentos do centro da banda d calculados, em eV, para camadas de metais de transição sobre substratos de metais de transição.

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

Fonte: Adaptado de Hammer et al (1996).

Para a reforma a vapor do etanol não foi encontrada uma estratégia baseada na diminuição da densidade eletrônica, tendo em vista a facilidade de ativação do etanol. Além disso, a diminuição da reatividade do catalisador leva a uma menor ativação da água, então o equilíbrio cinético se torna mais complexo (LIBERATORI et al, 2007).

## 2.8. DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

Um dos grandes problemas na reforma a vapor do etanol é a formação de um conjunto de materiais carbonáceos que podem causar um bloqueio nos poros do catalisador, acarretando a perda da atividade catalítica e a diminuição do desempenho do mesmo, ocasionando sua desativação. O coque, que é formado mais facilmente em suportes ácidos, se deve principalmente às reações de Boudouard (Equação 22), polimerização do etileno (Equação 8) e decomposição do metano (Equação 9) que podem ser formados paralelamente durante a reação global de reforma a vapor (NI et al, 2007). As condições reacionais (temperatura, pressão, catalisador, razão etanol/água) também podem contribuir para a formação de subprodutos e

com isso facilitar a desativação. A maioria dos produtos reacionais indesejados formados é considerada inerte para a célula de combustível, porém o CO pode causar um bloqueio na superfície do catalisador, cujos centros ativos são obstruídos pelo CO adsorvido (PROFETI et al, 2012). Com a finalidade de reduzir esta quantidade de CO, proveniente da reação de reforma, pode-se adicionar outra etapa ao processo, onde este é convertido em CO<sub>2</sub> através da reação 6, reação de deslocamento gás-água (water gás shift). Assim, utiliza-se o CO produzido durante a reforma para a produção de uma quantidade adicional de hidrogênio, conforme a Equação 42.



Porém nesta reação a conversão não é completa restando ainda cerca de 1% (m/m) de CO na mistura efluente do reator, sendo necessário acrescentar outras etapas reacionais para reduzir os níveis de CO (PROFETI et al, 2009). Além da desativação dos catalisadores por deposição de carbono e formação de coque ocorre também à sinterização e a oxidação da fase metálica. A sinterização é um processo no qual altas temperaturas fazem crescer os cristalitos da fase ativa, levando à dilatação de poros do suporte, acarretando na 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 cobalto (ÁVILA-NETO et al, 2012). Esses processos de desativação ocorrem acima de 500°C, sendo acelerados pela presença de vapor de água. Geralmente lentos e irreversíveis do ponto de vista cinético. Assim sendo, torna-se mais fácil evitar o processo do que tentar revertê-lo (BARTHOLOMEW, 2001).

Uma boa 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 reter essa migração. Alguns trabalhos mencionam a modificação de suportes com a dopagem por Mg, Ca, La, Zr (BURTIN et al, 1987).

## 2.9. CONDIÇÕES OPERACIONAIS

O rendimento a hidrogênio depende amplamente das condições de operação dos reatores de reforma, como temperatura, pressão, razão água-etanol, entre outras.

### 2.9.1. Pressão e Temperatura

Fishtik et al (2000), adotaram um modelo termodinâmico para produzir hidrogênio via reação de reforma em função da temperatura e também verificaram o efeito da pressão do sistema, baseado na Tabela 4 que contém as reações envolvidas na reforma do etanol e suas contribuições para o sistema.

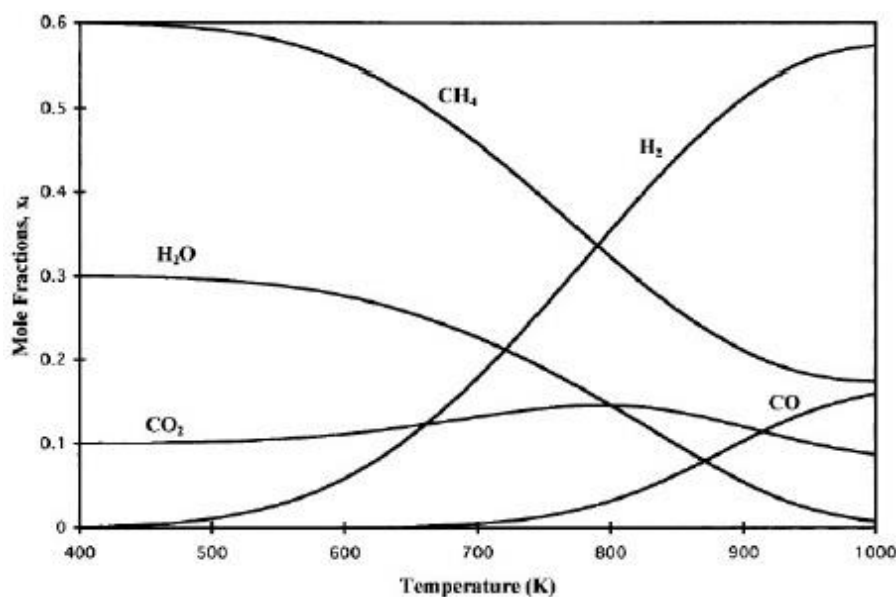
**Tabela 4** - Reações que envolvem o etanol e suas contribuições ao sistema.

Reação Resposta	$\Delta H^\circ_{298K}$ (kJ/mol)
$2C_2H_5OH \leftrightarrow 3CH_4 + CO_2 + OX, X= CH_4, CO \text{ e } H_2O$	-148,5
$C_2H_5OH + 4CO_2 \leftrightarrow 6CO + 3H_2O$	420,6
$C_2H_5OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2$	173,4
$C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrow 2CO + 4H_2$	255,8
$3C_2H_5OH \leftrightarrow 4CH_4 + 2CO + H_2O$	-57,8
$C_2H_5OH + 2H_2 \leftrightarrow 2CH_4 + H_2O$	-158,8
$C_2H_5OH + CO_2 \leftrightarrow 3CO + 3H_2$	297,0
$C_2H_5OH \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$	49,5

**Fonte:** Adaptado de Fishtik et al, 2000.

Eles verificaram que a quantidade de hidrogênio pode aumentar conforme aumenta a temperatura, chegando a dobrar sua fração molar na temperatura de 700 a 800 K, como pode ser visto na Figura 16. Com relação à pressão, observou-se que aumentos podem conduzir apenas à redução da quantidade de  $H_2$  produzida.

**Figura 16** - Distribuição das espécies em função da temperatura. P = 1 atm, razão molar água: etanol = 3.



Fonte: Adaptado de Fishtik et al, 2000.

### 2.9.2. Razão de reagentes na alimentação

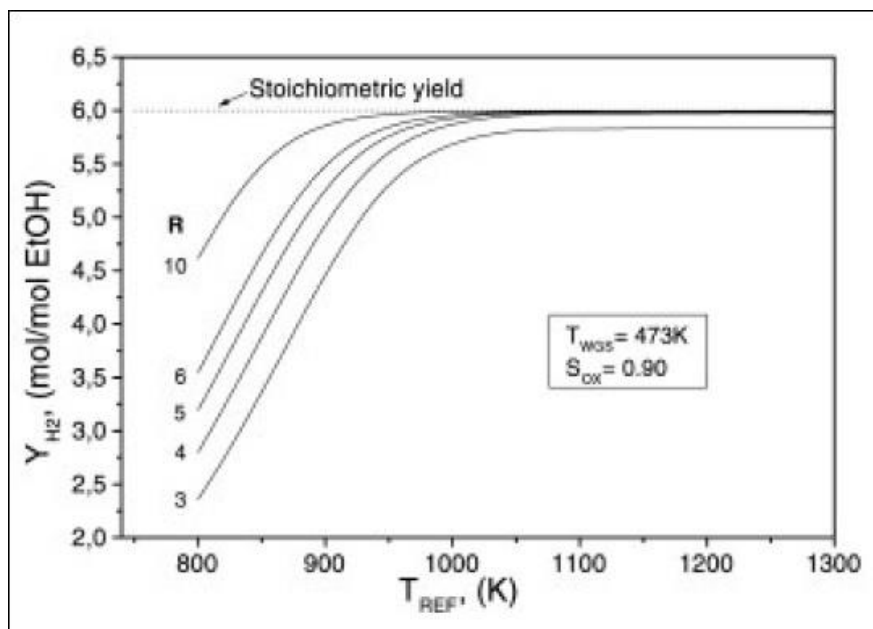
De acordo com um estudo de cinética de reação, realizados por Fishtik et al, (2000), uma alta razão água: etanol na alimentação aumenta a conversão na reação WGS e na reforma a vapor do etanol, entretanto a evaporação da água consome uma maior quantidade de calor. Assim, se a conversão aumenta, a energia disponível no sistema decresce devido ao consumo para que ocorra a vaporização dos reagentes. Sendo assim, não existe uma relação totalmente favorável entre a produção de hidrogênio e o calor consumido no processo.

Ainda do ponto de vista termodinâmico, Ioannides (2001) relatou a maior formação de carbono quando se usa na alimentação razões H<sub>2</sub>O/EtOH inferiores a 2 (R < 2). Razões mais altas que a estequiométrica (R > 3) não oferecem vantagem significativa, resultando numa eficiência reduzida na produção de hidrogênio, levando em consideração o aumento na entalpia da reação para a evaporação da água. A Figura 17 mostra que o rendimento a hidrogênio cresce com o aumento de R, como esperado seguindo as reações de equilíbrio (Equação 43 e 44), porém ao utilizar valores de R maiores que 5, verifica-se que não existe um ganho expressivo, principalmente quando a temperatura do reformador é superior a 1000 K (727°C).





Figura 17 - Efeito da temperatura no rendimento do H<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Ioannides, 2001.

## 2. OBJETIVOS

A partir das considerações realizadas até o momento, visando a busca de novas fontes renováveis de energia e conhecendo as vantagens obtidas empregando hidrogênio, este trabalho tem como objetivos:

- Realizar a síntese e caracterização dos catalisadores de Co suportados em sílica, variando a carga mássica de lantânio no suporte e adicionando Pt aos catalisadores para verificar a influência destes sobre o suporte e a fase ativa e consequente efeito na reforma a vapor de etanol;
- Estudar o efeito do suporte na atividade catalítica com o objetivo de verificar as diferentes interações existentes entre os metais e o suporte, a fim de avaliar como estas interações influenciam na atividade catalítica;
- Obter catalisadores mais resistentes à formação de carbono e consequentemente buscar o desenvolvimento de um catalisador que apresente melhores atividade, seletividade a hidrogênio e estabilidade na reforma a vapor do etanol.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes e gases utilizados

Todos os reagentes e gases utilizados neste trabalho estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

**Tabela 5** - Reagentes utilizados na reforma à vapor do etanol

<i>REAGENTE</i>	<i>FÓRMULA MOLECULAR</i>	<i>FABRICANTE</i>	<i>PUREZA</i>
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99%
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ecibra	98%
Ácido cloroplátinico hexahidratado	$\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	37,5%
Sílica Aerosil 380	$\text{SiO}_2$	Degussa	99,8%
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Panreac	99,9%
Água deionizada	$\text{H}_2\text{O}$	UFSCar	-

Fonte: Acervo pessoal

**Tabela 6** - Gases utilizados na reforma à vapor do etanol.

<i>GAS</i>	<i>FÓRMULA MOLECULAR</i>	<i>FABRICANTE</i>	<i>COMPOSIÇÃO</i>
Ar sintético	-	AGA	79% $\text{N}_2$ /21% $\text{O}_2$
Nitrogênio (ultrapuro)	$\text{N}_2$	AGA	99,9%
Hidrogênio (ultrapuro)	$\text{H}_2$	AGA	99,9%
Hélio (ultrapuro)	$\text{He}$	AGA	99,9%

Fonte: Acervo pessoal

## 4.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os suportes e a fase ativa dos catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida por etapas sucessivas.

### 4.2.1. Impregnação úmida

O método via úmida é descrito de forma recorrente na preparação de catalisadores. As principais vantagens do método é o baixo custo e a facilidade em adicionar aos compostos outros elementos como Ce, La, Mg. Esses elementos atuam como promotores em reações catalíticas diversas. Apesar da vasta utilização de catalisadores obtidos por este método, tem-se como desvantagem a dificuldade de controlar a interação entre o cobalto e a sílica, o que favorece a formação de diversos tipos de silicatos. Assim, a interação sílica-cobalto depende fortemente das etapas envolvidas na preparação do material. As principais variáveis deste método sobre os catalisadores utilizados neste trabalho são: o precursor de cobalto, a fonte da sílica, o solvente utilizado no preparo da solução, o tempo de agitação, a temperatura de secagem. O tempo e a temperatura de calcinação são variáveis que devem ser otimizadas para obtenção da interação desejada. Outro problema inerente ao procedimento é que o tamanho das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  variam de acordo com a concentração do sal de cobalto presente na solução de impregnação, quanto maior a concentração de cobalto, maior é o diâmetro médio das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (OKABE et al, 2000; HAIBO, SHIKONG, 2006).

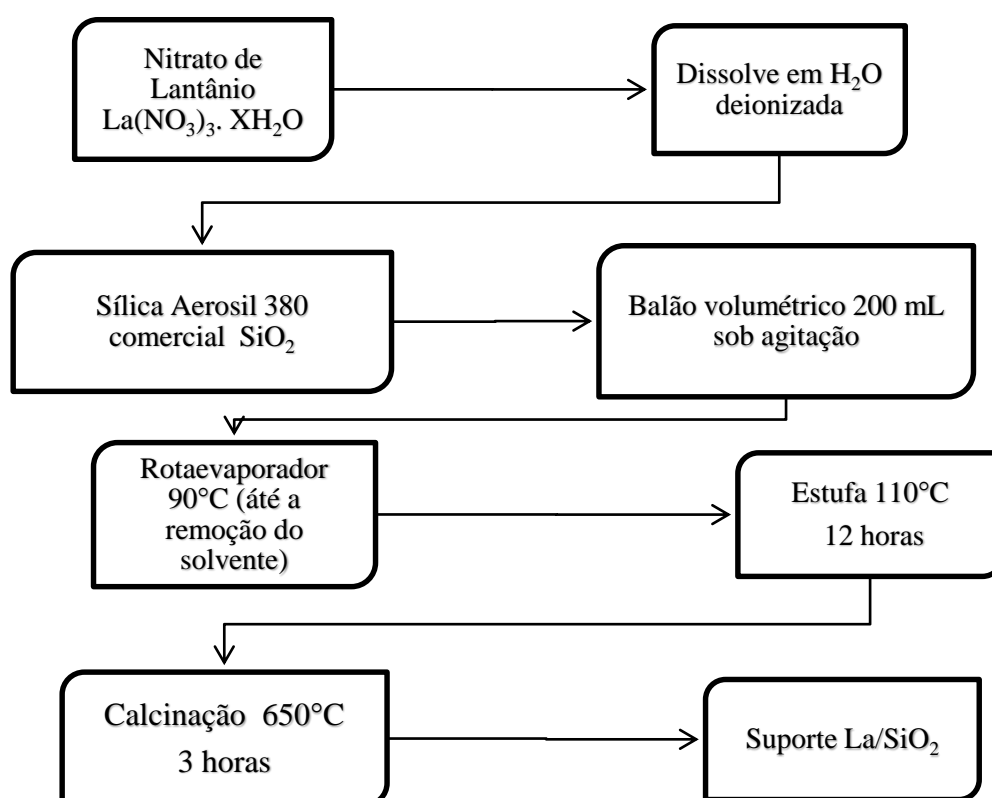
### 4.2.2. Preparação dos suportes

Antes da impregnação, a sílica comercial ( $\text{SiO}_2$ ) foi tratada, sendo levada em estufa à temperatura constante de  $110^\circ\text{C}$  por 24 horas, para a estabilização térmica.

Posteriormente o sal de nitrato, precursor do aditivo lantânio utilizado neste estudo, foi pesado, para obter cargas metálicas totais de 10%, 20% e 30% em massa de catalisador (com a finalidade de verificar se a variação destas cargas sobre o suporte melhora o desempenho dos catalisadores). O sal foi dissolvido em água deionizada e adicionado a um balão volumétrico, juntamente com a  $\text{SiO}_2$  comercial e, em seguida, o balão foi acoplado a um rotaevaporador, à baixa pressão e rotação de 24 RPM. Este sistema foi mantido à temperatura constante de  $90^\circ\text{C}$ ,

sob pressão reduzida, até a remoção do solvente. Em seguida, o suporte foi levado à estufa por 12 horas, a 110°C, para eliminar o solvente ainda presente, posteriormente foi desaglomerado e peneirado. Após esta etapa, o sólido foi calcinado a 650°C, por 3 horas, com rampa de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar sintético de 30 mL min<sup>-1</sup>, para obtenção da fase óxida. O processo completo de obtenção do suporte La-SiO<sub>2</sub> está esquematizado na Figura 18.

**Figura 18** - Esquema da preparação do suporte por impregnação úmida.



Fonte: Acervo pessoal.

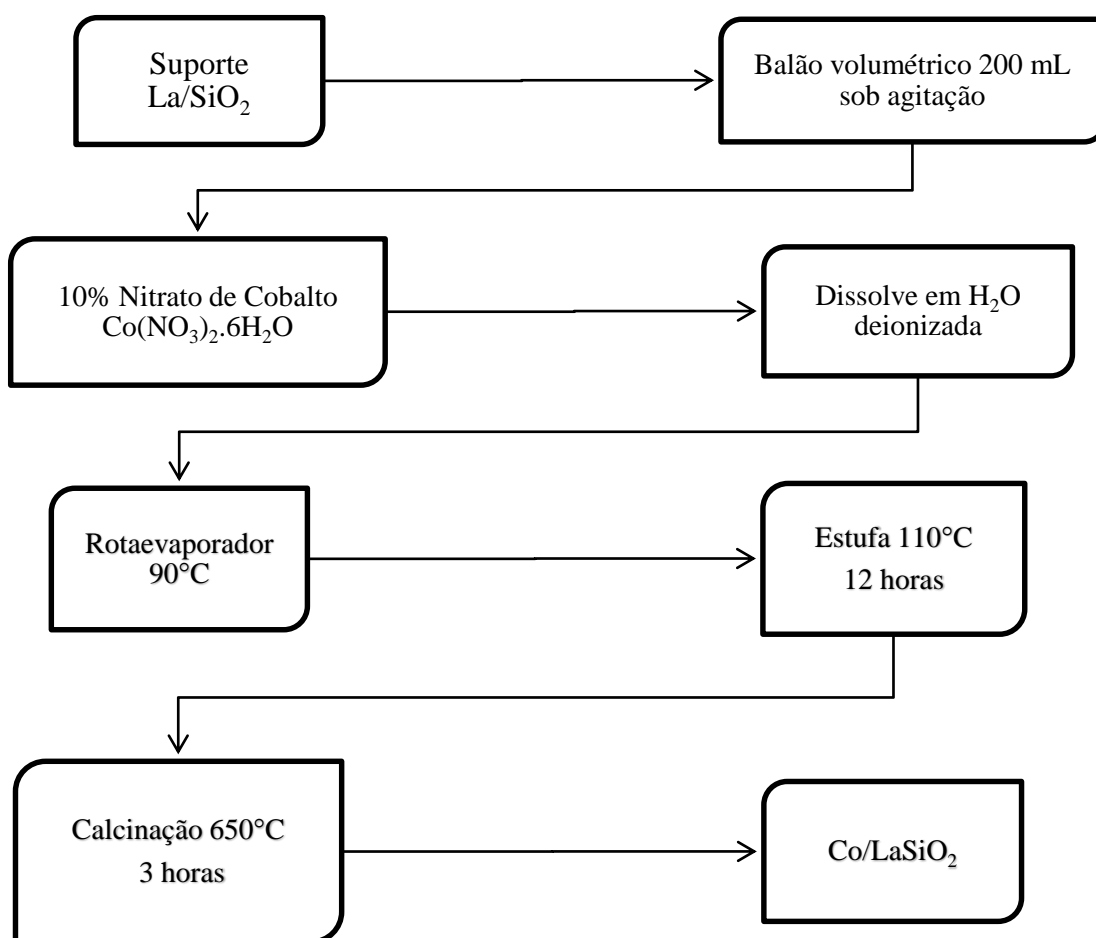
#### 4.2.3. Impregnação da fase ativa

Para este estudo foram desenvolvidos três grupos de catalisadores. No primeiro grupo, uma carga metálica de 10% em massa de nitrato de cobalto foi incorporada ao suporte. Para esse procedimento, preparou-se uma solução com a quantidade necessária do sal Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, levando juntamente com o suporte calcinado ao rotaevaporador, a baixa pressão, em temperatura constante de 90°C, até a remoção do solvente. Em seguida, o

precursor foi seco em estufa, a 110°C por 12 horas, posteriormente macerado e peneirado e calcinado a 650°C, por 3 horas, com rampa de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar sintético de 30 mL.min<sup>-1</sup>, para a obtenção da fase ativa CoLaSiO<sub>2</sub>, como demonstra o fluxograma da Figura 15. O segundo grupo foi impregnado um teor mássico de 0,5% platina sobre o suporte La/SiO<sub>2</sub> pelo mesmo procedimento, para obtenção de catalisadores monometálicos de platina.

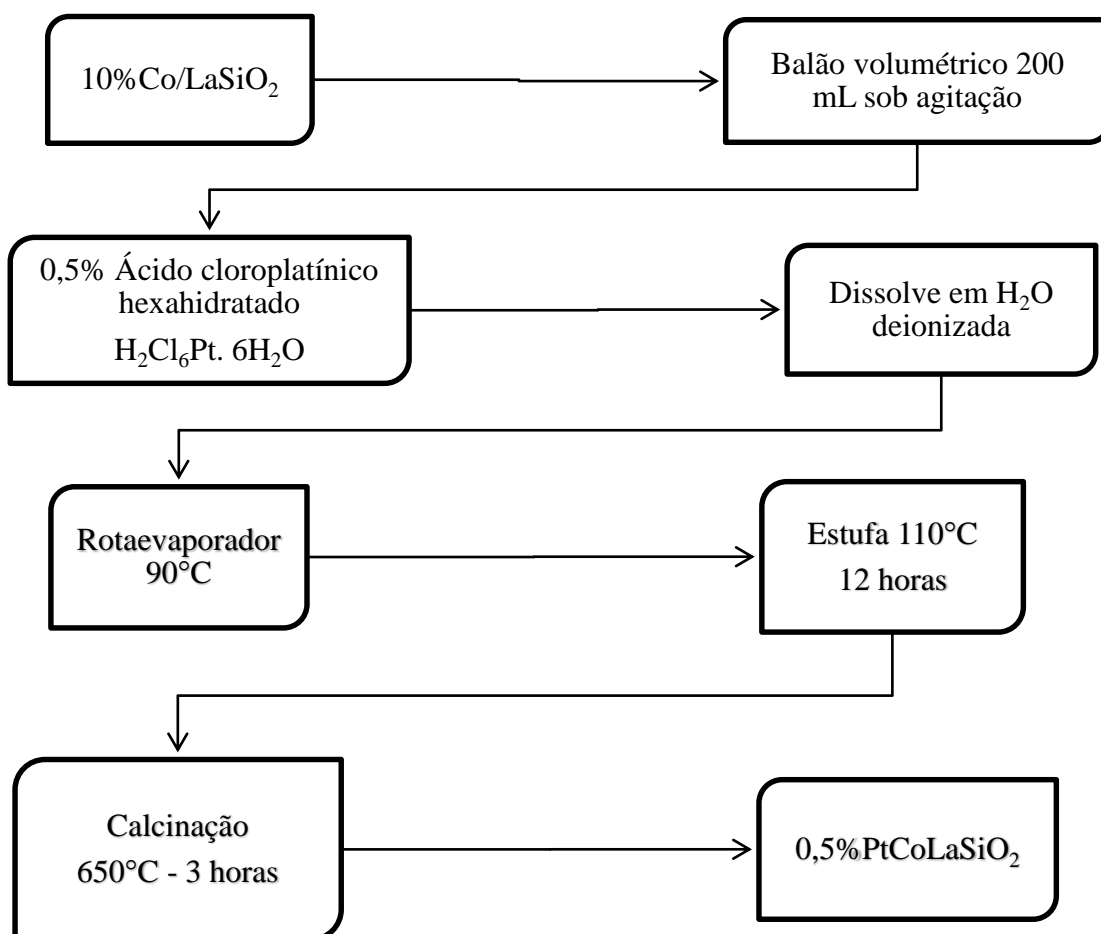
O terceiro grupo foi feito para obtenção de catalisadores bimetálicos, impregnando o teor mássico de 0,5% de platina sobre o catalisador de CoLaSiO<sub>2</sub>, a fim de estudar o comportamento e observar seu efeito no desempenho catalítico, exemplificado no esquema apresentado na Figura 19.

**Figura 19** - Esquema da preparação da fase ativa de Co por impregnação úmida.



**Fonte:** Acervo pessoal

**Figura 20** - Esquema da preparação da fase ativa de Pt por impregnação úmida.



**Fonte:** Acervo pessoal

Com este método, foram realizadas 11 sínteses contendo as fases óxidas dos metais, como é mostrado na Tabela 7, com suas devidas nomenclaturas, visando facilitar a identificação dos catalisadores monometálicos e bimetálicos.

**Tabela 7** - Nomenclatura dos catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida.

<i>Catalisadores (Carga mássica)</i>	<i>Nomenclatura</i>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% /SiO <sub>2</sub> 70%	CoSiO <sub>2</sub>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30% /SiO <sub>2</sub> 70%	LaSiO <sub>2</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% /SiO <sub>2</sub> 80%	CoLa1SiO <sub>2</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20% /SiO <sub>2</sub> 70%	CoLa2SiO <sub>2</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30% /SiO <sub>2</sub> 60%	CoLa3SiO <sub>2</sub>
Pt 0,5% /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% /SiO <sub>2</sub> 80%	PtCoLa1SiO <sub>2</sub>
Pt 0,5% /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20% /SiO <sub>2</sub> 70%	PtCoLa2SiO <sub>2</sub>
Pt 0,5% /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30% /SiO <sub>2</sub> 60%	PtCoLa3SiO <sub>2</sub>
Pt 0,5% /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% /SiO <sub>2</sub> 90%	PtLa1SiO <sub>2</sub>
Pt 0,5% / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20% /SiO <sub>2</sub> 80%	PtLa2SiO <sub>2</sub>
Pt 0,5% / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30% /SiO <sub>2</sub> 70%	PtLa3SiO <sub>2</sub>

Fonte: Acervo pessoal

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores facilita a identificação e entendimento das propriedades físicas e químicas dos sólidos. Investigar o que ocorre se torna de fundamental importância para entender o comportamento catalítico na reação, fornecendo informações que levam ao desenvolvimento de novos e melhores catalisadores (BARBOSA, 2008).

As seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas:

- Análise química por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP).
- Difração de Raios X (DRX) pelo método do pó,
- Fisissorção de nitrogênio (método BET),
- Redução a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>),
- Quimissorção de H<sub>2</sub> pelo método pulso,

- Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD).

#### 4.3.1. Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

As áreas específicas dos catalisadores foram calculadas pelo método BET. Os experimentos foram realizados no equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200. Este método foi elaborado por Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, que se baseia no volume de nitrogênio adsorvido, necessário para formar uma monocamada na superfície em estudo. Este volume pode ser calculado a partir do volume do gás adsorvido em diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido. Para este procedimento, utiliza-se a equação de B.E.T, que representa o nome dos seus criadores. A fórmula proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando em conta a energia de condensação envolvida (Equação 45).

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (45)$$

Na equação de BET:

$P$  = é a pressão de operação;

$V$  = volume de  $N_2$  adsorvido à pressão parcial  $P/P_o$ ;

$P_o$  = pressão de saturação do  $N_2$  líquido;

$C$  = uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;

$V_m$  = é o volume da monocamada de adsorção por massa do catalisador.

Através do valor de  $V_m$ , calcula-se o número de moléculas de gás adsorvidas na superfície, através da equação 46:

$$n = \frac{V_m \cdot N_A}{V_m} \quad (46)$$

Onde:  $n$  é o número de moléculas adsorvidas;

$N_A$  é o número de avogadro;

$V_m$  é o volume molar do gás nas condições de medida do volume (CNTP).

Assim, conhecendo-se a área ocupada por cada molécula, calcula-se a área superficial específica do catalisador.

#### 4.3.2. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X se aplica à determinação da estrutura dos materiais. Ela é utilizada também para fazer a identificação de fases em amostras de materiais desconhecidos, para análise quantitativa de fases, para a determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material. Todo potencial da difração de raios X para análise dos materiais surge de um fato simples: o comprimento de onda da radiação X é da mesma ordem de grandeza da ligação entre os átomos na matéria em estado condensado. Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de grandeza de  $10^{-10}$  m. Essa é a mesma ordem de grandeza das ligações entre os átomos nos materiais líquidos ou sólidos. Assim, a matéria condensada serve como uma espécie de rede de difração para os raios X. A amostra é disposta sob a forma de pó em um porta-amostra e é submetida a um feixe monocromático de raios X. A radiação refletida é registrada e forma-se o difratograma, gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2 $\theta$ ). Este difratograma é composto de uma série de picos característicos da substância em estudo, referente a um conjunto de distâncias entre planos cristalinos. Para identificá-los, utiliza-se a lei de Bragg, Equação 47. Uma completa revisão sobre a técnica é fornecida por Pecharsky *et al* (2009).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (47)$$



Onde  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $n$  é a ordem de refração e  $d$  a distância entre os planos.

Para as análises de DRX dos catalisadores, foi utilizado um difratômetro Rigaku Multiflex com varredura de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , a  $2^\circ/\text{min}$ , utilizando radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , com filtro de níquel). O tamanho médio de cristalito ( $L_{hkl}$ ) das fases de interesse foi determinado usando a equação de Scherrer (Equação 48), com os valores de largura à meia altura (FWHM – *full width at half maximum*, em graus) do pico referente ao plano cristalográfico  $hkl$ . Em todos os cálculos foram descontados o erro associado ao alargamento instrumental (erro inerente ao equipamento), que varia em função de  $2\theta$ .

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos(\theta_{hkl}) \cdot \Delta 2\theta_{hkl}} \quad (48)$$

$K$  é a constante de Scherrer e depende da forma do cristalito, sendo admitida  $K = 0,893$  (BOND, 1987) para partículas cúbicas;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação ( $1,5418 \text{ \AA}$ );  $hkl\theta$  é o ângulo de Bragg (Equação 49) do plano, dividido por 2; e finalmente  $\Delta 2\theta_{hkl}$  é a largura à meia altura do pico de difração, em radianos, ou seja:

$$\Delta 2\theta_{hkl} = \frac{FWHM \cdot \pi}{180} \quad (49)$$

Todos os difratogramas foram obtidos para as amostras entre os ângulos de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). A identificação das fases cristalinas formadas após a preparação dos catalisadores foi realizada comparando-se os perfis de difração ao banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* - JCPDS (2001).

### 4.3.3. Redução a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>)

Este método consiste na passagem de um gás redutor (hidrogênio como agente redutor) pelo catalisador com um aumento de temperatura programado. A taxa de redução é medida continuamente pela composição de gás de saída do reator. Dependendo da facilidade de redução dos componentes presentes no catalisador, um ou mais picos, representados pelo consumo de hidrogênio a cada temperatura, podem ser obtidos. Os resultados encontrados

podem fornecer informações sobre o estado de oxidação, interação entre o óxido metálico e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos e parâmetros cinéticos. As interpretações dos perfis de redução limitam-se à temperatura dos picos de redução, número de picos e consumo de gás redutor. Para este estudo foi utilizado um reator de quartzo com formato de 'U' no qual foi colocado 30 mg de catalisador, que foi inserido em um forno que possui controlador de temperatura com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura, com vazão igual a 30 mL.min<sup>-1</sup> de uma mistura de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e rampa de aquecimento igual a 10°C.min<sup>-1</sup>, até 1000°C. As análises foram realizadas no equipamento Micromeritics Pulse ChemSorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica (TCD). O cálculo do grau de redução foi realizado a partir das áreas sob as curvas de RTP, com o auxílio de curva de calibração obtida pela redução de CuO a Cu<sup>0</sup>. Considerou-se a estequiometria da redução dada pela Equação 50.



Com esses dados e através do cálculo da área total calculada sob a curva para o catalisador de cobalto, calculou-se a quantidade de hidrogênio consumido na redução, através da relação da Equação 51:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_T \times n}{A_R} \quad (51)$$

Sendo que: N<sub>H<sub>2</sub></sub> é a quantidade de H<sub>2</sub> (mols) consumida para a redução, A<sub>T</sub> corresponde a área total obtida, A<sub>R</sub> é área total obtida na redução do padrão de CuO, n é número de mols de H<sub>2</sub> consumido na redução de CuO. Depois do cálculo do consumo de H<sub>2</sub> para a redução, foi realizado o cálculo do grau de redução através dos resultados de RTP-H<sub>2</sub>. Para obter as áreas dos picos de TPR, foram feitas as deconvoluções das curvas e o programa utilizado foi o Origin 8.1.

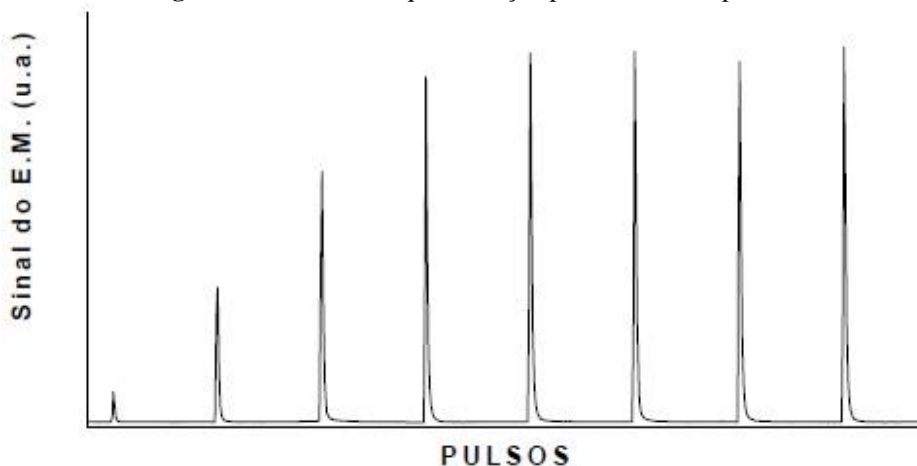
#### 4.3.4. Quimissorção de H<sub>2</sub> – Método pulso

A quimissorção é empregada para determinar a área de metais suportados e obter informações sobre como esses metais estão dispersos sobre a superfície do suporte. Por isso, principalmente nos casos de catalisadores metálicos suportados, a determinação da área metálica acessível aos reagentes, bem como a dispersão do metal no suporte, é de grande importância, já que estes parâmetros são capazes de influenciar a atividade catalítica desses sistemas (SOUZA, 1995).

A quimissorção é caracterizada por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Ela, ao contrário da fisissorção, ocorre em temperaturas superiores ao ponto de ebulição do gás adsorvido e, por ser uma interação específica entre o gás e o sólido, ocorre em uma só camada (FARRAUTO, 1997). As medidas de quimissorção de H<sub>2</sub> são usadas para quantificar os sítios ativos existentes na superfície do catalisador. O equipamento onde foram realizadas as análises de quimissorção foi o mesmo usado para análises de RTP-H<sub>2</sub>. A medida da quantidade de hidrogênio foi efetuada utilizando-se o método por pulsos. A quimissorção por pulsos empregada neste trabalho corresponde à metodologia de pulsos múltiplos de quantidade de gás a ser adsorvido, onde cada um apresenta volume conhecido de gás quimissorvente, até atingir a quantidade necessária para saturar amostra. Ao atingir a saturação, os picos formados se tornam constantes (PASSOS, 1990).

Foram inseridos no reator 200 mg do catalisador e reduzidos a 500°C por 2 horas. O pré-tratamento para a análise de quimissorção foi realizado para retirar o H<sub>2</sub> residual presente na superfície do catalisador e consistiu em passar nitrogênio sobre o catalisador por 60 minutos a uma vazão de 30 mL/min, na temperatura final de redução, 650°C. Após esta etapa, a amostra foi resfriada à temperatura de 150°C onde permaneceu durante 30 minutos ainda sob fluxo de nitrogênio. Posteriormente foi novamente resfriada até 40°C e submetida a pulsos da mistura 10% H<sub>2</sub>/Ar, utilizando-se um fluxo de 30 mL/min de nitrogênio, como gás de arraste. Os pulsos foram realizados em intervalos de 3 minutos. Sabendo que o volume de cada pulso era de 0,5 mL, obtiveram-se os valores de quimissorção de H<sub>2</sub>. A Figura 21 mostra um gráfico resultante do método de quimissorção por pulsos.

**Figura 21** - Gráfico de quimissorção pelo método do pulso.



Fonte: <http://orientacaoonlinep.blogspot.com.br/2011/09/metodologia-para-calculer-quimissorcao.html>

#### 4.3.5. Análise Termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD)

A Análise Termogravimétrica (ATG) é um método dinâmico, associado à variação da massa da amostra, enquanto essa é submetida a um aquecimento com temperaturas controladas. A curva obtida mostra a variação de massa *versus* temperatura, obtendo-se informações da estabilidade térmica, composição inicial da amostra, compostos intermediários e composição de resíduos, desde que a amostra gere produtos voláteis, oriundos de mudanças químicas ou físicas (CAVALHEIRO,1995).

Análises termogravimétricas com atmosfera oxidante (ATD) e as análises térmicas diferenciais (ATD) foram realizadas simultaneamente após os ensaios catalíticos de estabilidade (24 horas) na reforma a vapor do etanol para determinar a quantidade de carbono que foi formada no catalisador posterior a reação. A análise foi realizada no equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA TA-INSTRUMENTS, com fluxo de ar sintético e aquecimento a 10°C/min de 250°C até 1000°C. As quantidades de carbono e a temperatura de decomposição das fases de interação foram determinadas.

#### 4.3.6. Remoção do carbono formado

A partir dos dados de ATG foram calculados as taxas médias de carbono ( $r_c$ ) (Equação 52), que é a relação entre a perda de massa devido ao carbono com a massa do catalisador

utilizado e o tempo do experimento (ensaio da 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 de 400°C a 600°C.

$$r_c = \frac{Mc}{M_{cat} \cdot t} \quad (52)$$

Onde  $mc$  é a massa de carbono que é dada pela perda de massa do ATG,  $M_{cat}$  é a massa do catalisador utilizada na reação de RVE e  $t$  é o tempo total de cada corrida reacional. O catalisador bimetálico foi o que apresentou maior perda de massa, relativa ao carbono depositado, enquanto as amostras monometálicas exibem próximas perdas de massa semelhantes.

#### 4.3.7. Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

A espectrometria de emissão atômica ICP-OES tornou-se amplamente conhecida pela velocidade e precisão nas análises, viabilizando um significativo aumento do número de amostras e elementos analisados nos últimos anos. Esta técnica utiliza plasma de alta frequência acoplado indutivamente como fonte de luz e é ideal para a análise de amostras em solução (SIERRA-PEREIRA, 2012). Para a análise, foi necessária a preparação de soluções aquosas com os catalisadores. O procedimento consistiu em pesar as massas das amostras previamente secas em estufa, na temperatura de 110°C por 24 horas, para a remoção de umidade. Posteriormente foram inseridas em frascos de teflon e colocadas em banho de areia a 200°C onde foram abertas via solubilização com inserção de ácidos concentrados.

O procedimento consistiu em inserir 10 gotas de  $H_2SO_4$ , levado em aquecimento com o frasco fechado durante 90 minutos. Posteriormente o frasco foi aberto para que a solução evaporasse. Em seguida, adicionou-se 1 mL de HCl e 3 mL de  $HNO_3$  e 1mL de  $H_2O_2$  e colocou-a novamente em aquecimento durante 30 minutos. Uma alíquota de 1mL de  $H_2O_2$  foi novamente adicionada, juntamente com 3 gotas de  $H_2SO_4$  seguido de aquecimento por mais 30 minutos. Após a secagem total, nas amostras ainda não totalmente digeridas adicionou-se 2 mL de HF EME, estas foram novamente levadas a aquecimento durante 30 minutos e posteriormente levado a secura. Ao final adicionou-se 4 mL de  $H_2O$ , aqueceu por 15 minutos e

aguardou o resfriamento até temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL. As amostras para análise foram preparadas diluindo 10x a solução dos catalisadores digeridos em água Milli Q (ultra pura), e as amostras que necessitaram do uso de HF foram diluídas com água Milli Q e  $\text{H}_2\text{BO}_3$  4 % (m/V) na proporção de 2 mL para cada 10 mL de solução digerida com o objetivo de neutralizar qualquer traço de HF na solução.

Além das amostras foi necessário preparar a curva de calibração para os metais a serem analisados. A curva foi montada com a diluição das soluções padrão de Pt, Co e La. As concentrações de Pt foram 0,1; 0,2; 0,5; 1 e 2 ppm e as concentrações de Co e La foram 4, 10, 20, 40 e 80 ppm. A análise foi realizada no equipamento ICP-AES Varian Vista AX do Centro de Caracterização e desenvolvimento de Materiais (CCDM- UFSCar). A calibração do equipamento foi realizada com as soluções padrões e a concentração de cada um dos metais nas amostras foi calculada aplicando os espectros lidos pelo equipamento na curva de calibração de cada um dos elementos.

## **4.4. ENSAIOS CATALÍTICOS**

### **4.4.1. Reforma a vapor do Etanol**

A fim de avaliar o desempenho catalítico, foram realizadas reações de reforma a vapor do etanol, na unidade de reação catalítica (Figura 22), analisando a distribuição de produtos obtida e a estabilidade dos sólidos frente aos processos de desativação.

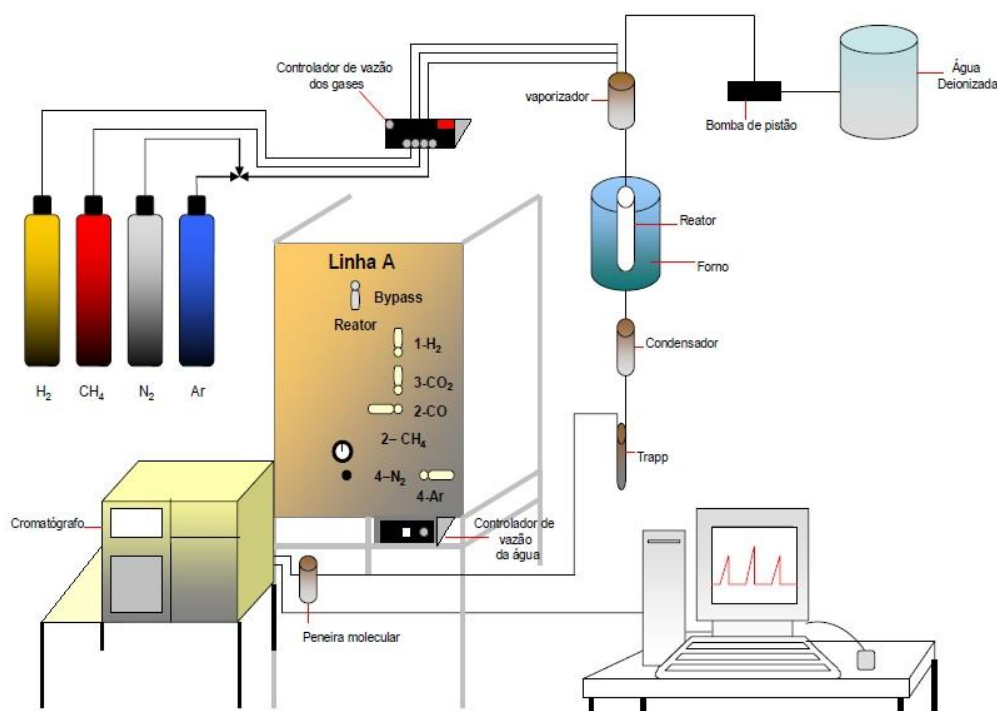
Os ensaios foram realizados em um reator quartzo, para suportar altas temperaturas, contendo lã de quartzo como exemplifica a Figura 23. O reator que foi inserido verticalmente no interior de um forno tubular elétrico equipado com um controlador de temperatura. Na saída do reator, o termopar controlava a temperatura e enviava os dados a um controlador digital. Este reator foi alimentado por uma bomba dosadora com a mistura líquida de água/etanol, que segue a um evaporador. Os vapores gerados passam pelo reator, onde ocorrem as reações. Posteriormente, os efluentes da reação passam por um condensador para a separação das fases líquida e gasosa, onde a fase líquida fica retida no condensador até o final da reação e a fase gasosa passa por um filtro de zeólita para os líquidos ainda remanescentes sejam retidos. Então

a corrente de gases, é dirigida ao cromatógrafo por intermédio de válvulas pneumáticas de injeção.

A pressão dos gases na entrada do cromatógrafo era determinada através de um manômetro de mercúrio e ajustada por uma válvula, que desviava parte do fluxo para um sistema de exaustão, para garantir o mesmo fluxo de entrada. A ativação dos catalisadores foi realizada a 650°C, por 1 hora, sob fluxo de H<sub>2</sub>, a 30 mL.min<sup>-1</sup>, com rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, para a transformação dos óxidos redutíveis.

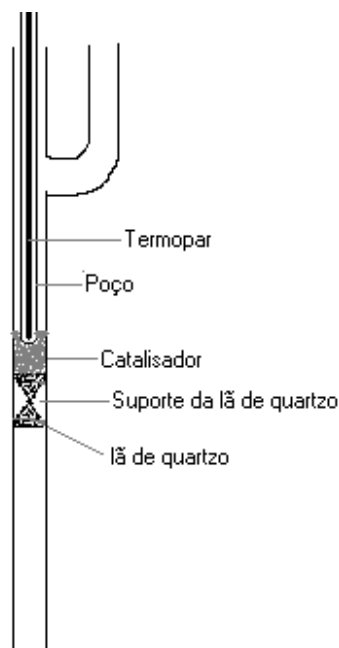
Em cada ensaio catalítico, foram utilizadas 150 mg do catalisador a ser estudado. O reator foi alimentado com uma solução de água/etanol, com razão molar de 3:1, à vazão de 3,5 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando N<sub>2</sub> como diluente e gás de arraste. Esta solução de alimentação foi conduzida a um evaporador, na temperatura de 200°C, e em seguida ao reator, onde ocorrem as reações. Realizaram-se reações em temperaturas variando entre 450°C e 650°C.

**Figura 22** - Esquema da linha de reação.



**Fonte:** Acervo pessoal

**Figura 23** - Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos.



**Fonte:** Acervo pessoal

#### 4.4.2. Análise dos Efluentes

A análise dos efluentes da reação foram divididas em duas etapas:

Para efluentes gasosos: Utilizou-se o método da cromatografia gasosa, realizado em um cromatógrafo VARIAN 450-GC equipado com dois detectores de condutividade térmica, operando simultaneamente ao sistema de reação.

As análises foram realizadas com injeção direta dos gases de saída do reator através de duas válvulas que alternavam o caminho dos gases a serem analisados, onde os mesmos eram adsorvidos e separados através de três colunas empacotadas, sendo uma peneira molecular 13X e duas colunas do tipo PORAPAK-N. Os efluentes eram encaminhados para dois detectores de condutividade térmica, sendo um com hélio e outro com nitrogênio como gases de arraste a uma vazão de 25 mL/min. Foi utilizado um software para calcular as áreas referentes a cada produto gasoso no cromatograma. Condições operacionais:

- Gás de arraste (Detector 1): Hélio;
- Gás de arraste (Detector 2): Ar sintético;
- Gás de arraste (Detector 3): Nitrogênio;



- Vazões dos gases de arraste: 25 mL/min;
- Temperatura das colunas: 60°C
- Temperatura dos injetores: 200 °C
- Pressão: 25 psi.

Para efluentes líquidos: Foram condensados no *trap* durante a reação e foram posteriormente analisados no cromatógrafo GC 2010, utilizando detector de condutividade térmica, com hélio como gás de arraste. Os efluentes analisados contendo os reagentes não convertidos e os produtos obtidos, eram injetados no cromatógrafo utilizando uma micro seringa HAMILTON 10 uL. A coluna capilar utilizada foi RTX-1. Condições operacionais:

- Gás de arraste: Hélio
- Vazão do gás de arraste: 30 mL/min;
- Temperatura das colunas: 40°C
- Temperatura do detector (TCD): 150°C

#### 4.5. Cálculos para os testes catalíticos

Após os ensaios catalíticos, foram realizados os cálculos para quantificar a conversão do etanol, seletividade a H<sub>2</sub>, formação de outros produtos gasosos e líquidos.

##### 4.5.1. Conversão do etanol

A conversão do etanol em produtos foi calculada a partir da Equação 53.

$$X_{\text{etanol}} (\%) = \frac{(Mol_{\text{etanol alimentado}} - Mol_{\text{etanol não convertido}})}{Mol_{\text{etanol alimentado}}} \quad (53)$$

##### 4.5.2. Seletividade

O método de padrão externo de hidrogênio, monóxido de carbono, metano, etileno e dióxido de carbono foram utilizados para determinar o número de mols dos produtos formados.

Os produtos líquidos também foram mensurados com o método do padrão externo para os compostos etanol, acetaldeído, ácido acético e acetona. Com base nas curvas analíticas, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol.L<sup>-1</sup> e multiplicando-se esta concentração pelo volume de líquido condensado e dividindo pelo tempo de reação, foi possível determinar o número de mols médio na unidade de tempo de cada produto.

Com isso, é possível determinar as seletividades para produtos líquidos e gasosos, considerando a razão entre o número de mols de produto formado e o número de mols de etanol convertido, conforme equação 54.

$$S = \frac{\text{Mol}_i \text{ produzido}}{\text{Mol}_{\text{etanol}} \text{ convertido}} \quad (54)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Carga de metais determinados por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

As cargas mássicas de platina, cobalto e lantânio determinados através deste experimento estão apresentados na Tabela 8. Os valores obtidos estão próximos as cargas nominais, como esperado. As variações podem estar associadas a volatilização de compostos durante a abertura da amostra com solução de ácido fluorídrico e as perdas de amostra para o recipiente em que foi realizada a calcinação, o que pode enriquecer uma determinada espécie em detrimento de outra. Outro fator importante diz respeito ao caráter fortemente higroscópico dos sais precursores de nitrato de cobalto o que pode ter provocado a perda de exatidão durante as pesagens e, conseqüentemente, levado a um valor inferior nas porcentagens observadas.

**Tabela 8** - Carga dos compostos presentes na composição dos catalisadores, seguindo análise de ICP-IOS.

<i>Catalisador</i>	<i>Platina</i>		<i>Cobalto</i>		<i>Lantânio</i>	
	Carga metálica [% (m/m)]					
	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico
<i>CoLa1SiO<sub>2</sub></i>	-	-	10	10	15	10
<i>PtCoLa1SiO<sub>2</sub></i>	0,5	0,5	9,7	10	12	10
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	-	-	8,7	10	25	20
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	0,5	0,5	8,7	10	20	20
<i>CoLa3SiO<sub>2</sub></i>	-	-	8,2	10	30	30
<i>PtCoLa3SiO<sub>2</sub></i>	0,6	0,5	7,5	10	32	30
<i>PtLa1SiO<sub>2</sub></i>	0,6	0,5	-	-	15	10
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	0,5	0,5	-	-	25	20
<i>PtLa3SiO<sub>2</sub></i>	0,6	0,5	-	-	35	30

**Fonte:** Acervo pessoal.

No caso dos materiais contendo lantânio, pode ter ocorrido ganho de massa devido à sua interação com água e com o dióxido de carbono da atmosfera. É conhecido que o óxido de lantânio se hidrata em contato com moléculas de água, formando o hidróxido de lantânio

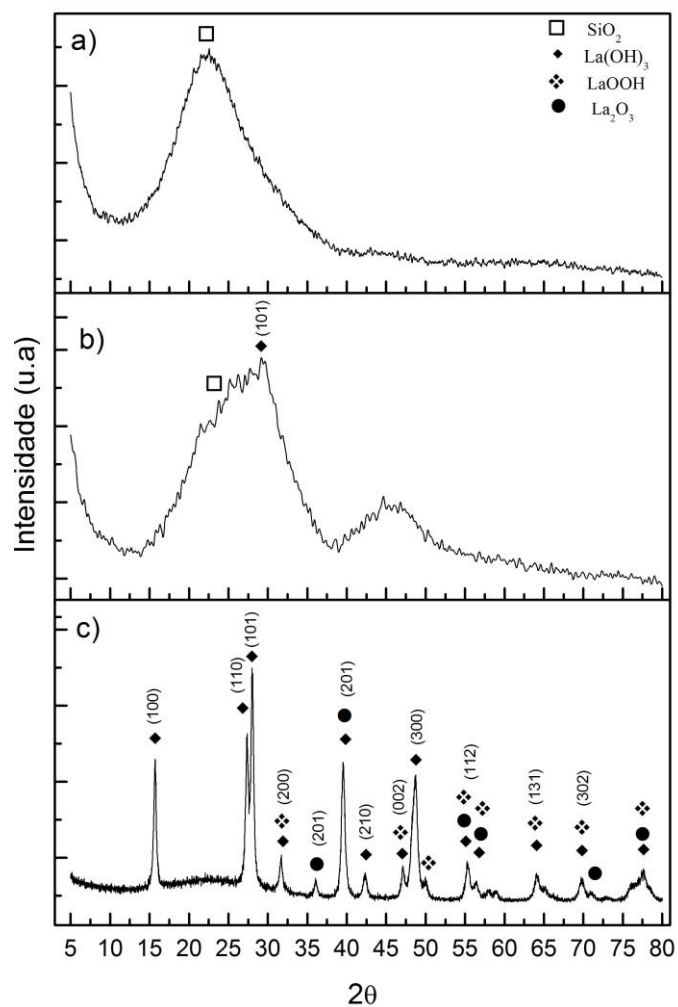
(MOURA et al., 2008), resultado comprovado por DRX. Além disso, os sólidos obtidos devem possuir propriedades básicas devido à presença do lantânio, os quais podem quimissorver o dióxido de carbono atmosférico, formando carbonatos superficiais (IRUSTA et al., 2005; WILKES et al., 2003).

## 5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) – Método do pó

Os resultados de difração de raios X são apresentados nas Figuras 24 a 28. A composição de fases foi obtida comparando os resultados com os arquivos JCPDS conforme mostrado nas Tabelas 9 a 11.

Os difratogramas de raios X dos suportes sílica, lantânio e lantânio/sílica são apresentados na Figura 24. Para materiais amorfos, que não apresentam ordenamento regular na estrutura a longa distância, é esperada a presença halos de difração largos e de baixa intensidade. Este comportamento é observado com o suporte  $\text{SiO}_2$ , representada na Figura 24a onde verifica-se apenas um pico largo em  $2\theta \sim 22^\circ$  (JCPDS 29-0085) característica comum da sílica. No suporte misto, Figura 24b, o mesmo pico é visualizado em  $2\theta \sim 22^\circ$  referente a estrutura de  $\text{SiO}_2$  e surge um pico por volta de  $2\theta \sim 28^\circ$ , que é característico do hidróxido de lantânio,  $\text{La}(\text{OH})_3$ , de estrutura hexagonal. Nota-se ainda que a adição de lantânio sobre a sílica comercial, reduz gradativamente o pico referente a fase  $\text{SiO}_2$ , tornando-se pouco visível no difratograma do suporte misto (Figura 24b).

No suporte lantânio puro (Figura 24c), observa-se a predominância da fase  $\text{La}(\text{OH})_3$ , seguida da fase  $\text{LaOOH}$ . Além destas espécies, também se verifica a formação de  $\text{La}_2\text{O}_3$  de estrutura hexagonal (JCPDS 83-1344, 83-2034 e 77-2349).

**Figura 24** - DRX dos catalisadores impregnados: a)  $\text{SiO}_2$ , b)  $\text{La}/\text{SiO}_2$ , c)  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

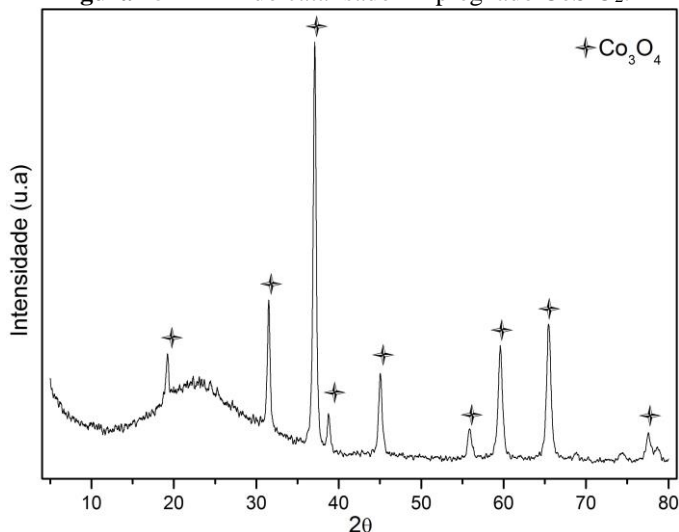
Fonte: Acervo pessoal

**Tabela 9** - Picos de difração do suporte lantânio.

<i>2θ</i> ( <i>graus</i> )	<i>d</i> (Å)± 0,05	<i>La</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub> <i>hexagonal</i> 83-1344	<i>La(OH)</i> <sub>3</sub> <i>hexagonal</i> 83-2034	<i>LaOOH</i> <i>monoclínico</i> 77-2349
15,72	5,64	-	5,63	-
27,38	3,26	-	3,27	3,29
28,07	3,18	-	3,18	-
31,69	2,82	-	2,83	2,83
36,06	2,49	-	2,49	-
39,55	2,28	2,28	2,28	-
42,36	2,13	-	2,14	-
47,10	1,93	-	1,92	1,92
48,73	1,87	1,87	1,88	-
50,06	1,82	-	1,82	1,82
55,29	1,66	1,65	1,66	-
56,43	1,63	1,64	1,65	1,65
57,91	1,59	-	1,59	1,59
64,03	1,45	-	1,45	1,45
65,15	1,43	-	1,43	1,43
72,97	1,30	1,30	1,30	1,30
76,01	1,25	1,26	1,25	1,25
77,74	1,23	1,22	1,23	1,23

Fonte: JCPDS e experimental

Na Figura 25 observa-se o difratograma do catalisador de CoSiO<sub>2</sub>, com picos de difração característicos da estrutura espinélio Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> conforme esperado, indicando a formação de grandes partículas nas posições 2θ ~ 19; 31; 37; 38; 45; 55; 59; 65; 68; 74 e 77 (JCPDS 42-1467).

**Figura 25 - DRX do catalisador impregnado  $\text{CoSiO}_2$ .**

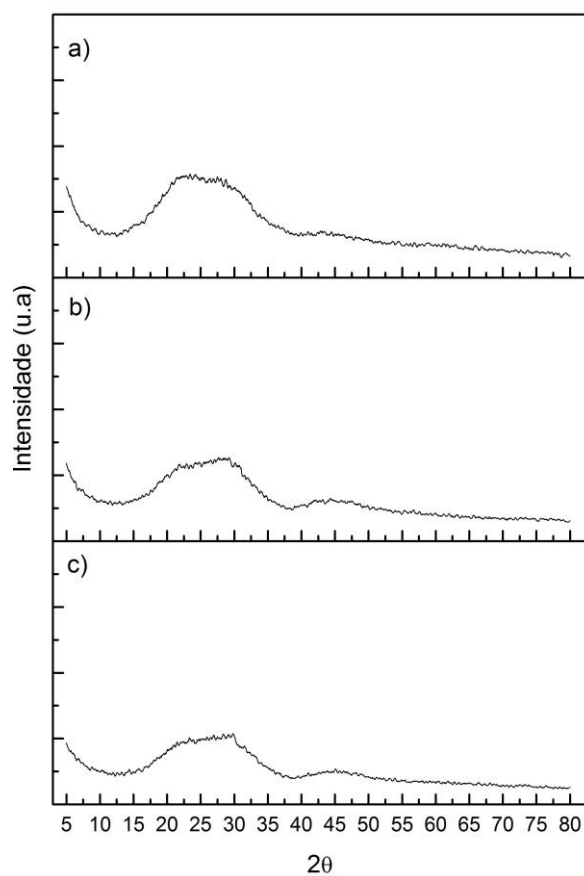
Fonte: Acervo pessoal

Na Figura 26 pode-se verificar que os catalisadores de cobalto sobre o suporte misto apresentam características de material amorfo com baixa cristalinidade, independentemente da carga mássica de lantânio utilizada. Este recobrimento dos picos pode estar relacionado com a adição do lantânio, que facilita a dispersão do óxido de cobalto sobre o suporte.

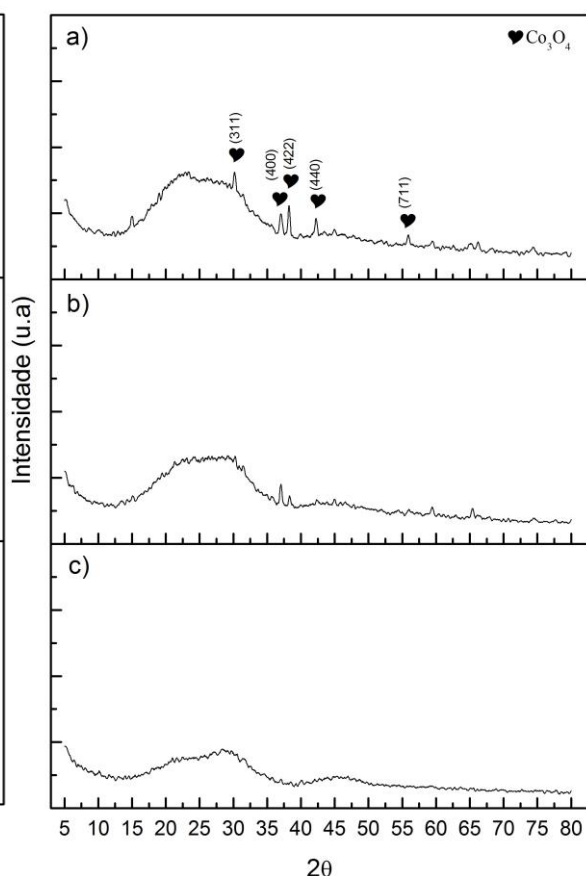
Picos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  são apenas observados na Figura 27a e 27b, para catalisadores bimetalicos contendo platina (0,5% m/m) e baixa carga de lantânio; esse resultado é comumente visto tendo em conta que a utilização de solução de ácido cloroplátinico é adequada para dispersar o metal na superfície de sólidos amorfos (ARAUJO, 2011). Picos de difração referentes a fase da Pt não foram observados nos catalisadores bimetalicos, uma vez que o teor empregado foi menor que 2%, fato também observado por Chiou et al (2014).

A Figura 28 apresenta as amostras monometálicas de Pt. Os picos de difração encontrados são característicos da platina de estrutura cúbica de face centrada sobre o suporte misto amorfo, em  $2\theta \sim 39^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $67^\circ$  (JCPDS 04-0802). As intensidades dos picos sofreram redução conforme houve aumento da carga mássica de lantânio nas amostras, comprovando o efeito deste composto na inibição dos sinais de difração ou no aumento da dispersão dos compostos metálicos. Picos de difração das fases de lantânio não são facilmente observados nos catalisadores. Em todos os difratogramas nota-se que os picos de lantânio apresentam o mesmo comportamento similar ao observado na Figura 24b, do suporte misto, independente da carga empregada. Resultados semelhantes foram observados por Wang et al (2010), mesmo com carga mássica de lantânio ultrapassando 75%, seus picos de difração se tornaram visíveis apenas na amostra pura.

**Figura 27** - DRX dos catalisadores impregnados:  
a) CoLa1SiO<sub>2</sub>, b) CoLa2SiO<sub>2</sub>, c) CoLa3SiO<sub>2</sub>.



**Figura 26** - DRX dos catalisadores impregnados:  
a) PtCoLa1SiO<sub>2</sub>, b) PtCoLa2SiO<sub>2</sub>, c) PtCoLa3SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal

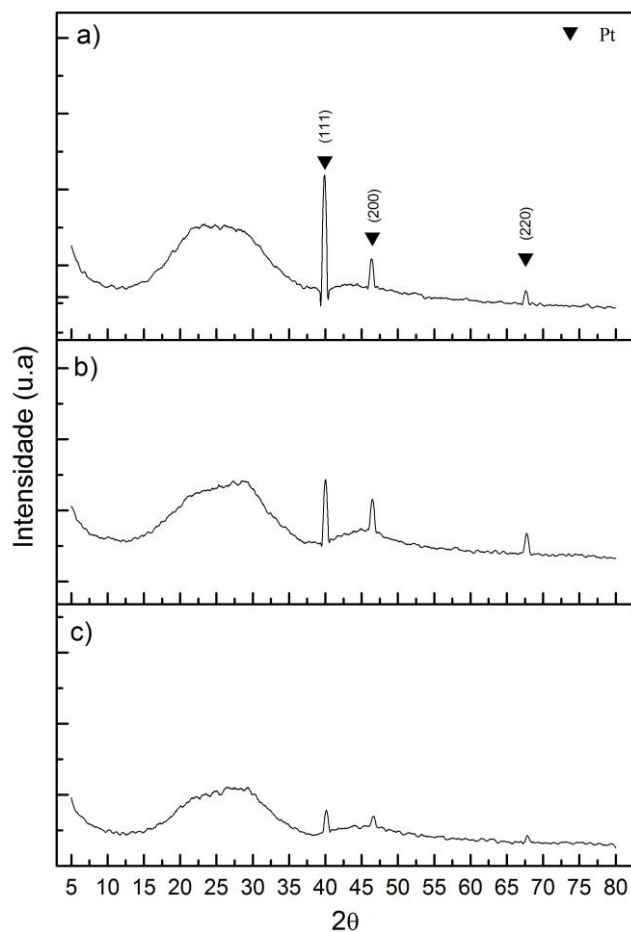
**Tabela 10** - Picos de difração do óxido de cobalto.

$2\theta$ (graus)	$d$ (Å)± 0,05	$Co_3O_4$ cúbica 42-1467
19,10	4,64	4,66
31,41	2,85	2,85
37,01	2,43	2,43
38,32	2,34	2,33
44,95	2,02	2,02
59,49	1,55	1,55
65,29	1,43	1,42
74,50	1,27	1,27

Fonte: JCPDS e experimental



**Figura 28** - DRX dos catalisadores impregnados: a) PtLa1SiO<sub>2</sub>, b) PtLa2SiO<sub>2</sub>, c) PtLa3SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal

**Tabela 11** - Picos de difração da platina.

<i>2θ</i> (graus)	<i>d</i> (Å)± 0,05	<i>Pt</i> Cúbica 04-0802
39,83	2,26	2,26
46,35	1,96	1,96
67,58	1,38	1,38

Fonte: JCPDS e experimental

O lantânio com carga mássica superior a 10% presentes nos suportes apresentam pequenos ou não detectáveis picos característicos de Co e Pt, o que sugere que estas espécies estão altamente dispersas sobre a superfície. Finalmente presume-se que a adição do lantânio leva à melhora da dispersão da fase ativa, permitindo a exposição de um número maior de sítios

metálicos, favorecendo a adsorção dos reagentes e, assim, espera-se que promova a reação desejada. (GAO et al, 2008) (CUI et al, 2007) (RUCKENSTEIN, HU, 1996).

Pela equação de Scherrer (Equação 48), foi possível calcular o tamanho dos cristalitos das amostras estudadas. Os picos referentes aos planos cristalográficos  $h k l$  (422) e (111) foram utilizados para o cobalto e platina, respectivamente. Os resultados de tamanho aparente de cristalito de cobalto e platina são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Tamanho médio aparente dos cristalitos dos catalisadores e suporte antes da redução.

<i>Amostras</i>	<i>dCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(nm)</i> <i>(311)</i>	<i>dPt(nm)</i> <i>(111)</i>
<i>CoSiO<sub>2</sub></i>	23,4	-
<i>LaSiO<sub>2</sub></i>	-	-
<i>CoLa1SiO<sub>2</sub></i>	Halo amorfo	-
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	Halo amorfo	-
<i>CoLa3SiO<sub>2</sub></i>	Halo amorfo	-
<i>PtCoLa1SiO<sub>2</sub></i>	13,7	-
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	8,3	-
<i>PtCoLa3SiO<sub>2</sub></i>	Halo amorfo	-
<i>PtLa1SiO<sub>2</sub></i>	-	26,7
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	-	19,8
<i>PtLa3SiO<sub>2</sub></i>	-	16,5

Fonte: Acervo pessoal

Os catalisadores monometálicos de cobalto, com exceção de  $\text{CoSiO}_2$ , não apresentaram cristalitos mensuráveis de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nos difratogramas, sugerindo a formação de pequenos cristais de óxido de cobalto e assim promovendo uma maior dispersão desses óxidos sobre o suporte amorfo. A estrutura amorfa do suporte misto também contribui, camuflando os picos, tornando-os muito pequenos e difíceis de identificar. O mesmo resultado foi verificado no catalisador bimetálico  $\text{PtCoLa}_3\text{SiO}_2$ . Nos demais bimetálicos, observa-se uma leve redução no tamanho do cristalito com o aumento da carga empregada de lantânio, o que pode estar relacionado também com a dispersão da platina sobre o suporte misto.

O pequeno tamanho de partícula aumenta favoravelmente a interação metal-suporte. Nos catalisadores nota-se que a medida que ocorre o aumento da carga mássica de lantânio, o

tamanho dos cristalitos se reduz, o que pode estar relacionado com a área superficial dos catalisadores, determinadas pelo método BET (Tabela 13), cujo resultado mostra similaridade nas características das amostras.

Partículas menores promovem uma maior área superficial metálica, como observado nos catalisadores monometálicos de Co, cujos tamanhos de cristalitos não foram mensurados devido ao diâmetro das partículas serem extremamente pequenos.

### 5.3. FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO – MÉTODO BET

A Tabela 13 apresenta os valores das áreas específicas dos catalisadores preparados pelo método da impregnação via úmida. Quando se compara o catalisador monometálico  $\text{CoSiO}_2$  com o suporte puro  $\text{SiO}_2$ , nota-se que ocorre uma redução no valor da área específica, o que indica que o processo de impregnação pode ter levado à aglomeração de partículas do suporte, causando o recobrimento dos poros (SOUZA, 2007). Além disso, o suporte de lantânio apresenta baixa área quando comparada à de  $\text{SiO}_2$ . Com isso, a combinação destes ( $\text{La/SiO}_2$ ) leva a uma redução drástica da área. O óxido de lantânio apresenta área específica baixa, propriedade importante para difusão dos gases através do sólido. Este valor está próximo de  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , com pequenas variações de acordo a rota de síntese do material. Os óxidos de lantânio comercializados apresentam área superficial específica ainda menor, em torno de  $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (RUCKENSTEIN, 1996; SOUZA, 2007).

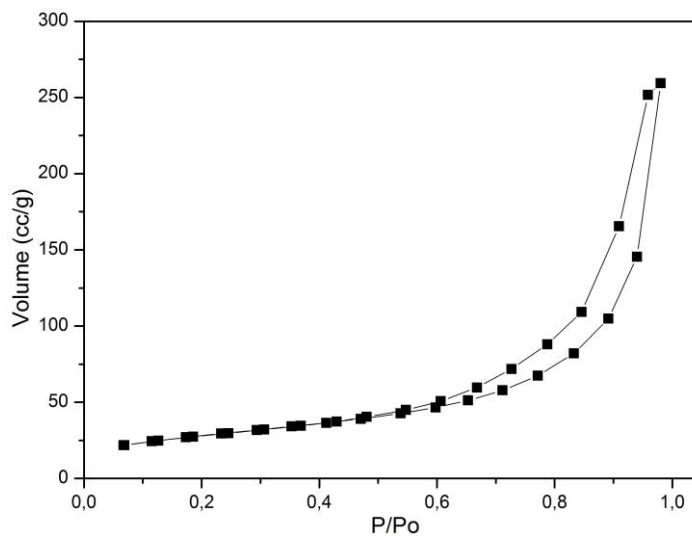
Nota-se que a área específica dos catalisadores aumenta ao inserir lantânio com carga mássica de 10%. Porém em maiores cargas ocorre uma diminuição da área específica e volume de poros dos catalisadores. Este comportamento é similar ao encontrado por Wang et al (2010), que observaram que o mesmo ocorreu em catalisadores de ouro suportados em lantânio e cério, e atribuíram esse comportamento às nanopartículas dos metais da fase ativa que estariam pouco dispersas na superfície do suporte, podendo resultar em alguma obstrução dos poros.

**Tabela 13** - Área específica dos catalisadores e suportes impregnados.

<i>Amostras</i>	<i>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Volume poros (cm<sup>3</sup>/g)</i>
<i>SiO<sub>2</sub></i>	380	-
<i>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	15	0,04
<i>La<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub></i>	76	0,47
<i>CoSiO<sub>2</sub></i>	147	0,54
<i>CoLa1SiO<sub>2</sub></i>	196	0,76
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	118	0,52
<i>CoLa3SiO<sub>2</sub></i>	77	0,25
<i>PtCoLa1SiO<sub>2</sub></i>	132	0,64
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	100	0,40
<i>PtCoLa3SiO<sub>2</sub></i>	86	0,26
<i>PtLa1SiO<sub>2</sub></i>	165	0,85
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	103	0,61
<i>PtLa3SiO<sub>2</sub></i>	71	0,46

Fonte: Acervo pessoal

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Neste trabalho, a isoterma encontrada foi do tipo III (Figura 25) para todos os catalisadores.

**Figura 29** - Isoterma de adsorção dos catalisadores estudados.

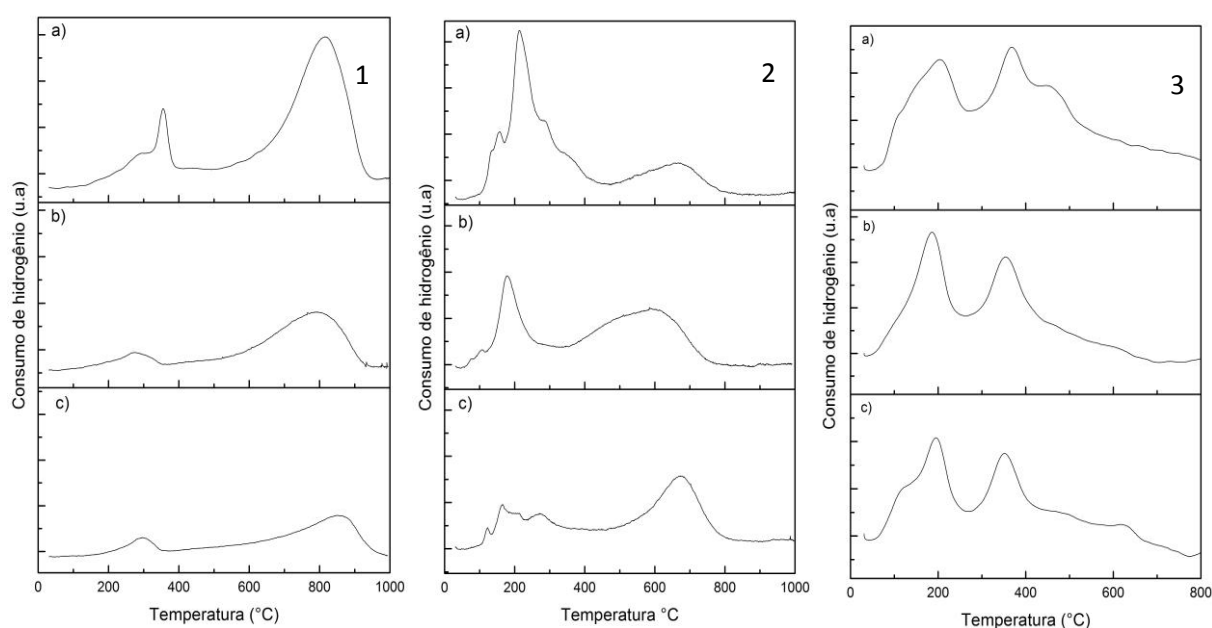
Fonte: Acervo pessoal

De acordo com a classificação da IUPAC nota-se que a isoterma possui a histerese III, não exibindo qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Baseado nisso, tem-se a clara evidência de que os adsorventes não possuem estruturas macro e mesoporosas bem definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas (GUAN-SAJONZ et al, 1997).

#### 5.4. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP – H<sub>2</sub>)

Inicialmente, na Figura 30 apresenta-se o perfil de RTP dos catalisadores metálicos e bimetalícos superpostos, para fins comparativos. Observa-se um comportamento semelhante para todos os catalisadores, com a adição da carga de lantânio influenciando nos picos de redução e na migração para temperaturas mais amenas. As Figuras “a” de todos os grupos corresponde as cargas de 10% (m/m), as Figuras “b” as cargas de 20% (m/m) as Figuras “c” as cargas de 30% (m/m) de lantânio.

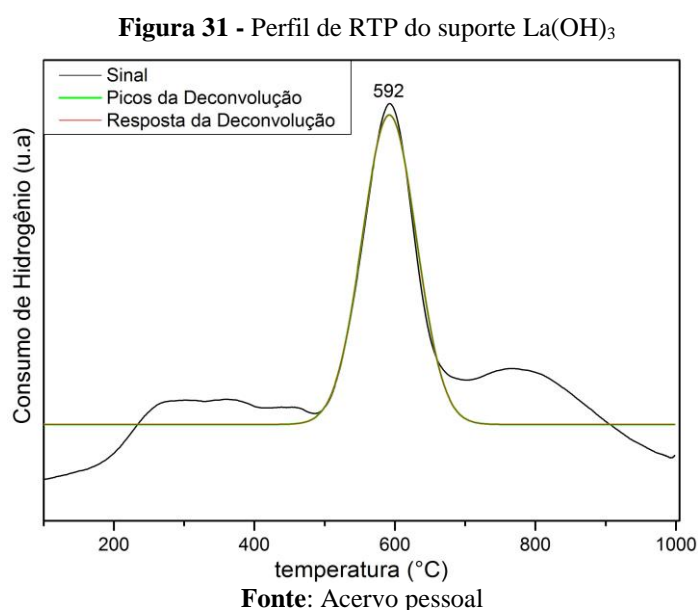
**Figura 30** - Perfil de RTP dos catalisadores impregnados: 1a) CoLa1SiO<sub>2</sub>, 1b) CoLa2SiO<sub>2</sub>, 1c) CoLa3SiO<sub>2</sub>; 2a) PtCoLa1SiO<sub>2</sub>, 2b) PtCoLa2SiO<sub>2</sub>, 2c) PtCoLa3SiO<sub>2</sub>; 3a) PtLa1SiO<sub>2</sub>, 3b) PtLa2SiO<sub>2</sub>, 3c) PtLa3SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal

As Figuras 31 a 41 apresentam os perfis de RTP dos catalisadores metálicos e bimetálicos, calcinados a 650°C. As linhas pretas representam os resultados obtidos experimentalmente, as verdes mostram as curvas referentes à redução de cada fase presente, obtidas por deconvolução matemática da curva experimental e, as vermelhas, que se ajustam sobre as pretas, representam a soma das curvas verdes e mostram que o processo de deconvolução foi bem sucedido.

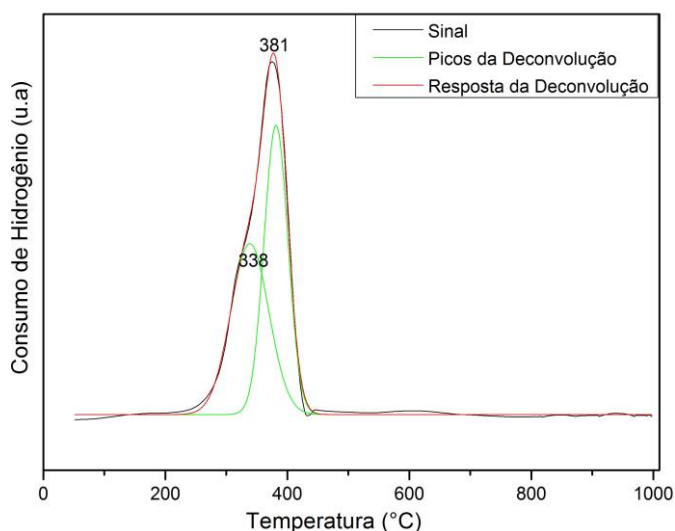
O perfil de RTP do lantânio formando hidróxido é mostrado na Figura 31. Verifica-se que o suporte apresenta um pico principal de redução em 592°C, com dois outros bem menos intensos em aproximadamente 350°C e 800°C. Zhang et al (2010) citam que os óxidos de lantânio são dificilmente reduzidos por não terem espécies de oxigênio na sua superfície. Porém outros autores como Fleys et al (2006) sugerem que essa redução pode ser causada por grupos hidroxila ou espécies secundárias na superfície do óxido de lantânio. Essas espécies podem provir do método de preparação empregado no suporte. Nas análises de DRX, a presença de  $\text{La}(\text{OH})_3$  foi identificada.



A Figura 32 refere-se ao catalisador Co/SiO<sub>2</sub> onde são observados dois picos de redução parcialmente sobrepostos, nas temperaturas de 338 e 381°C, sendo ambos característicos do composto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o primeiro indicando redução da espécie Co<sup>+3</sup> para a espécie Co<sup>+2</sup> e o segundo pico a redução do Co<sup>+2</sup> para Co<sup>0</sup>. Esta sequência de etapas de redução (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+3</sup> → 3CoO<sup>+2</sup> → 3Co<sup>0</sup>) foi também observada por Okamoto et al (1991), conforme Equações 55 e 56 a seguir:



**Figura 32** - Perfil de RTP do catalisador CoSiO<sub>2</sub>.



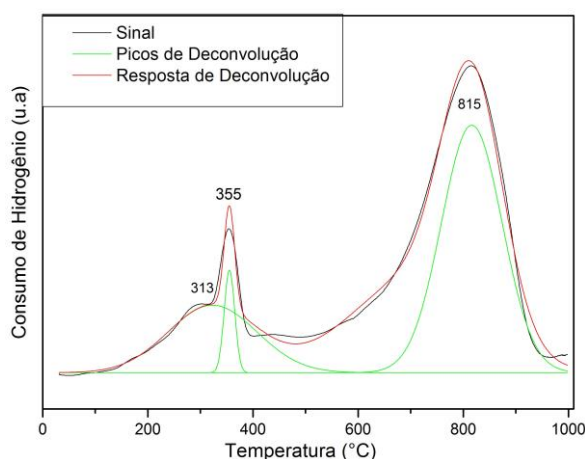
**Fonte:** Acervo pessoal

Na Figura 33, o processo de redução em duas etapas referentes ao cobalto é novamente observado para amostra CoLa1SiO<sub>2</sub>. O primeiro pico em 313°C é atribuído à redução de espécies Co<sup>+3</sup> a Co<sup>+2</sup>. O segundo pico, de maior consumo de hidrogênio, a 355°C, está relacionado à redução do Co<sup>+2</sup> para o Co<sup>0</sup>. Um pico de maior intensidade é observado em 815°C, onde se vê que a adição do lantânio favorece a existência de uma fase termicamente mais estável, ou seja, que necessita de mais energia para que ocorra a redução. Pode-se verificar que com a adição dos metais, o pico do hidróxido de lantânio não é mais observado nos perfis de RTP, a exemplo do que foi verificado nos resultados de difração de raio X. Os picos em maiores temperaturas se devem à redução de espécies provenientes de uma forte

interação entre o cobalto e a sílica, modificada com lantânio que pode provocar a formação de silicatos e/ou hidrosilicatos pois a sílica contém muitos grupos silanol, que podem facilmente reagir com íons de cobalto. A formação de silicato de cobalto é característica dos compósitos preparados utilizando nitrato de cobalto (RODRIGUES e BUENO, 2002) (GAO et al, 2008).

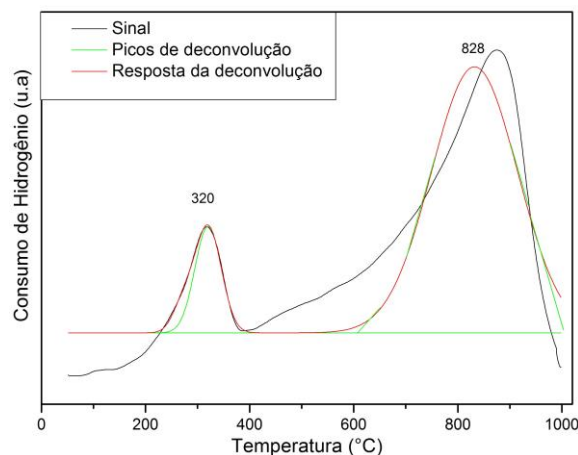
Comportamentos semelhantes são observados em todos os catalisadores que contém lantânio (Figura 33 a 41). A literatura mostra que o tamanho da partícula tem bastante influência no processo de redução. Saib (2006) relata que as partículas com pequeno diâmetro sofrem redução em uma etapa, já que majoritariamente formadas de  $\text{Co}^{+2}$  para o  $\text{Co}^0$ , além disso, partículas muito pequenas exibem maior interação metal-suporte e são mais difíceis de reduzir.

**Figura 33** - Perfil de RTP do catalisador  $\text{CoLa1SiO}_2$ .



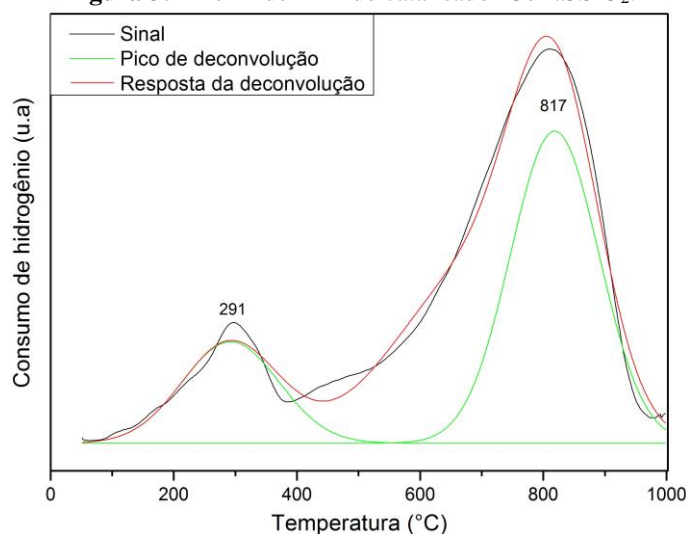
Fonte: Acervo pessoal

**Figura 34** - Perfil de RTP do catalisador  $\text{CoLa2SiO}_2$ .



Fonte: Acervo pessoal

**Figura 35** - Perfil de RTP do catalisador  $\text{CoLa3SiO}_2$ .

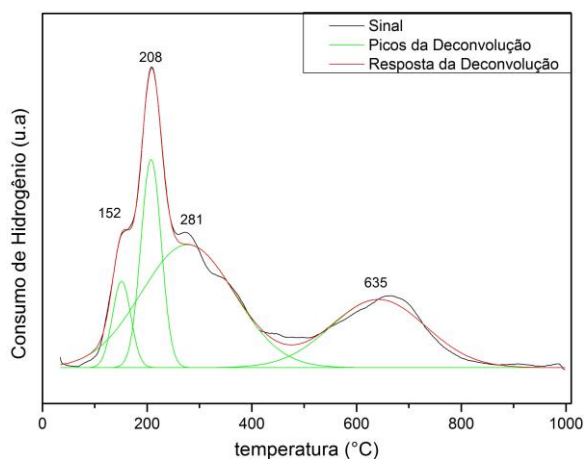


Fonte: Acervo pessoal



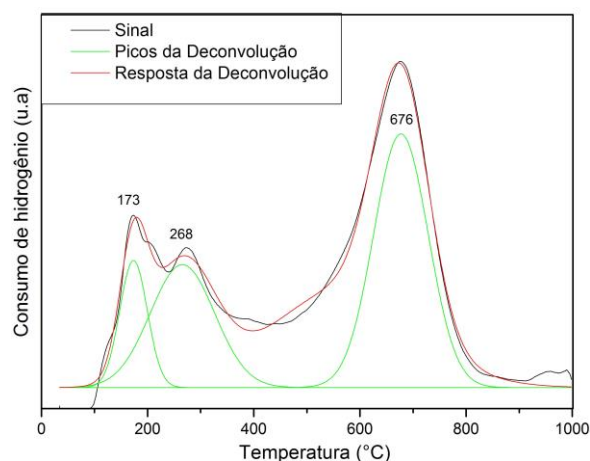
Com adição de Pt nos catalisadores bimetálicos (Figura 36 a 38) nota-se um pico a baixa temperatura (por volta de 150- 160°C) referente ao metal nobre e picos correspondentes às duas etapas de redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sendo um pico do composto termicamente mais estável. Destaca-se o efeito da platina em facilitar a redução dos outros compostos, efeito obtido devido à característica da densidade eletrônica deste metal. Este é provocado pela dissociação do  $\text{H}_2$  nos sítios reduzidos de Pt. O hidrogênio é primeiro dissociado sobre o metal nobre, formando hidrogênio ativo, que pode migrar e reduzir os óxidos de cobalto presentes (*efeito spillover de  $\text{H}_2$* ) (PROFETI et al, 2009).

**Figura 36** - Perfil de RTP do catalisador PtCoLa1SiO<sub>2</sub>



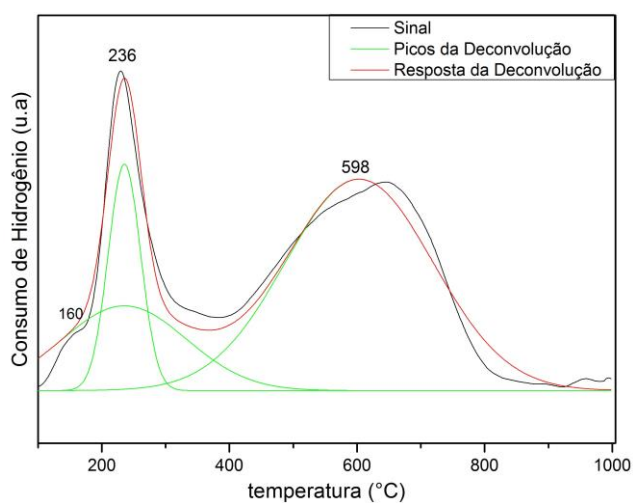
Fonte: Acervo pessoal

**Figura 37** - Perfil de RTP do catalisador PtCoLa2SiO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo pessoal

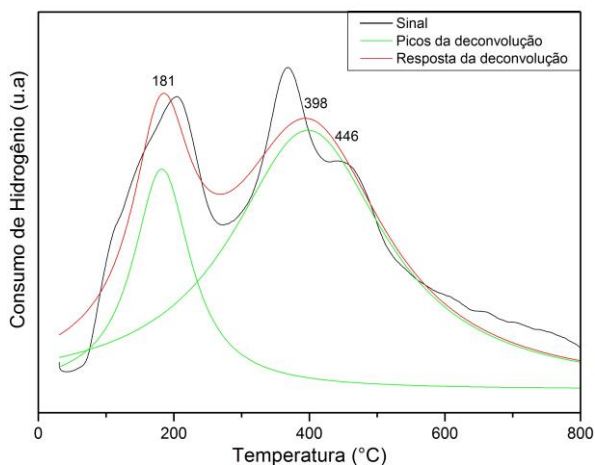
**Figura 38** - Perfil de RTP do catalisador PtCoLa3SiO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo pessoal

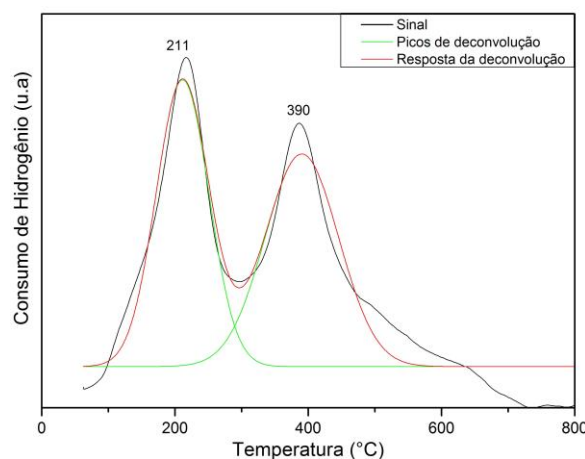
Nas Figuras 39 a 41 são apresentados os catalisadores monometálicos de Pt. Ao utilizar o ácido cloroplátinico na impregnação, após a calcinação podem ocorrer a formação de espécies [PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]. Ainda segundo estes autores, durante o tratamento de amostras contendo platina sob fluxo de ar sintético até 300°C, há formação da espécie [PtO<sup>IV</sup>(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]<sub>5</sub> e acima de 500°C, resulta na formação da espécie [PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]<sub>5</sub>. Assim, nos perfis de RTP da Figura 35 do catalisador PtLa1SiO<sub>2</sub>, com consumo de hidrogênio em 181°C, 398°C, 446°C, as menores temperaturas representam a redução da espécie [PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>] pouco interagida com a superfície do suporte e acima de 400°C representam a redução da mesma espécie, porém está fortemente interagida e altamente dispersa sobre o suporte. Esta espécie foi formada durante as etapas de secagem e calcinação, devido à presença de íons cloretos residuais sobre o suporte. (ARANDA, 1995). No catalisador PtLa2SiO<sub>2</sub> (Figura 40) aparecem apenas dois picos de consumo de hidrogênio, nas temperaturas de 211°C e 390°C e no catalisador PtLa3SiO<sub>2</sub> (Figura 41) houve consumo de hidrogênio nas temperaturas de 140°C, 208°C e 370°C. Nota-se que com o aumento da carga mássica de lantânio, ocorre uma migração para menores temperaturas, provavelmente pelo efeito de “*spillover*” de hidrogênio na presença de metais nobres, além do efeito que pode ser atribuído ao próprio lantânio, conforme já citado.

**Figura 39** - Perfil de redução do catalisador PtLa1SiO<sub>2</sub>.

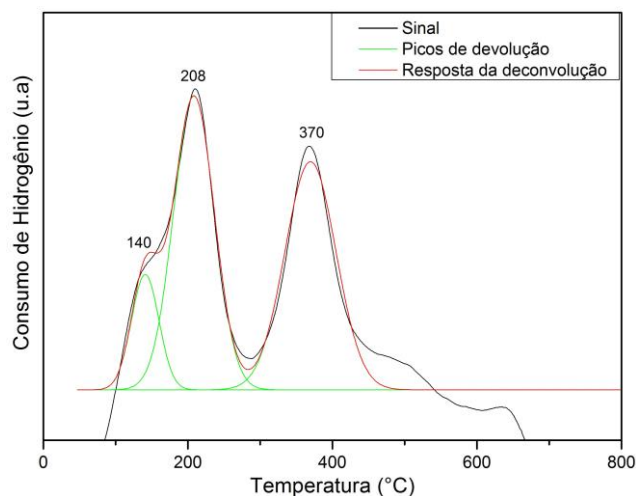


Fonte: Acervo pessoal

**Figura 40** - Perfil de redução do catalisador PtLa2SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal

**Figura 41** - Perfil de redução do catalisador PtLa3SiO<sub>2</sub>.

**Fonte:** Acervo pessoal

Através da integração das áreas dos picos de redução pode-se estimar quanto hidrogênio foi necessário para reduzir os óxidos presentes na amostra e qual o grau de redução, ou seja, quanto dessas fases foi reduzida. A Tabela 14 apresenta os valores de consumo de hidrogênio e grau de redução obtidos nos ensaios. A primeira coluna informa o valor calculado do consumo de hidrogênio, necessário para promover a redução completa dos compostos.

**Tabela 14** - Consumo de hidrogênio (u.a.) e grau de redução dos catalisadores.

<i>Catalisador</i>	<i>H<sub>2</sub> teórico (x10<sup>-4</sup>)</i>	<i>H<sub>2</sub> consumido (x10<sup>-4</sup>)</i>	<i>Grau de redução (%)</i>
<i>CoLa1SiO<sub>2</sub></i>	4,14	3,92	70
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	4,80	3,82	58
<i>CoLa3SiO<sub>2</sub></i>	4,84	3,68	55
<i>PtCoLa1SiO<sub>2</sub></i>	6,99	6,02	86
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	6,78	5,80	82
<i>PtCoLa3SiO<sub>2</sub></i>	6,83	5,47	80
<i>PtLa1SiO<sub>2</sub></i>	2,06	1,70	82
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	2,05	1,50	73
<i>PtLa3SiO<sub>2</sub></i>	2,16	1,13	52

**Fonte:** Acervo pessoal

De maneira geral, a redutibilidade sofre um decréscimo com o aumento da carga mássica de lantânio. A redutibilidade também aumenta para os catalisadores bimetálicos, quando comparados com os monometálicos, isso pode estar relacionado com o efeito indutor da Pt sobre o processo.

### 5.5. QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO MÉTODO DO PULSO

As amostras foram submetidas à quimissorção ativada de hidrogênio para determinação da área metálica e dispersão do cobalto e platina. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15** – Resultados da quimissorção de hidrogênio obtidos pelo método do pulso, a 500°C para catalisadores de Pt e 650°C para catalisadores de cobalto.

<i>AMOSTRAS</i>	<i>H<sub>2</sub> TOTAL</i> ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	<i>ÁREA METÁLICA</i> ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	<i>DISPERSÃO</i> (%)
<i>CoLa1SiO<sub>2</sub></i>	72	47,2	81
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	61	22,7	72
<i>CoLa3SiO<sub>2</sub></i>	60	20,5	44
<i>PtCoLa1SiO<sub>2</sub></i>	77	51,9	59
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	38	45,1	45
<i>PtCoLa3SiO<sub>2</sub></i>	21	35,9	33
<i>PtLa1SiO<sub>2</sub></i>	137	34,1	86
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	119	16,8	65
<i>PtLa3SiO<sub>2</sub></i>	106	11,7	44

Fonte: Acervo pessoal

A adsorção de hidrogênio sobre o cobalto é fortemente ativada, ou seja, limitações cinéticas geralmente não permitem que o equilíbrio de adsorção de hidrogênio seja alcançado a temperatura ambiente, mesmo sob altas pressões de hidrogênio em atmosfera estática (REUEL e BARTHOLOMEW, 1984). O grau desta limitação cinética, o grau de ativação, depende do suporte, teor metálico e preparação do catalisador.

Houve decréscimo do valor de área metálica nos catalisadores conforme aumento na carga mássica de lantânio. Essa redução pode estar associada à migração do suporte para a superfície do metal, reduzindo assim a área metálica exposta. Nos catalisadores bimetálicos a redução da área metálica ocorreu mais levemente, devido à combinação entre o cobalto e a platina. Este comportamento foi atribuído ao efeito bifuncional (mecanismo promovido) e da interação eletrônica entre Pt e metais (mecanismo intrínseco) (ANTOLINI, 2007).

Os maiores valores de dispersão são encontrados nos catalisadores monometálicos, sendo mais promovido para os catalisadores de platina. Este resultado pode estar relacionado a sinterização do metal nobre e à temperatura de redução (CORNAGLIA et al, 2014). As quantidades de  $H_2$  quimissorvido (que na realidade refletem o número de sítios dos metais ativos para adsorção) são equivalentes aos valores reportados na literatura para catalisadores considerados bem dispersos.

A presença de lantânio influenciou na redução da quimissorção dos metais Co e Pt. Esta redução não é proveniente da sinterização e sim de um provável recobrimento das partículas dos metais pelo suporte reduzido (CORNAGLIA et al, 2014). O tamanho médio de partícula calculado a partir dos dados de quimissorção não é muito representativo, pois é obtido a partir do valor da dispersão (D%). Nota-se que ele difere significativamente do tamanho médio de cristalito obtido por DRX. No entanto, pode-se dizer que sobre a superfície dos catalisadores os sítios de quimissorção sejam compostos por partículas formadas pela junção de vários cristalitos, justificando assim disparidades tão grandes para esse parâmetro obtido por DRX e quimissorção de  $H_2$ . A diminuição da dispersão pode estar relacionada com um aumento no tamanho da partícula, pois para todos os catalisadores, este efeito foi observado. Esta redução na dispersão poderia ser atribuída a uma sinterização das partículas metálicas (SCHMAL, 2011).

## 5.6. ENSAIOS CATALÍTICOS

Ensaio catalítico de reforma a vapor do etanol foram efetuados para verificar o efeito da adição de diferentes teores mássicos de óxido básico (La) em catalisadores de cobalto suportados em  $SiO_2$ . Também foi estudada a adição do metal nobre (Pt), a fim de avaliar sua contribuição no desempenho dos catalisadores.

### 5.6.1. Influência da temperatura

Com o objetivo de avaliar qual a melhor temperatura de reação para os catalisadores, testes foram feitos em temperaturas de 450°C, 550°C e 650°C. Os resultados das reações de RVE estão apresentados nas Figuras 42 - 44.

Na Figura 42, é apresentado o resultado do catalisador de cobalto, suportado em SiO<sub>2</sub> e na Figura 43 (item a, c, e) são mostrados os resultados obtidos com catalisadores de cobalto com a adição de lantânio em diferentes cargas mássicas. Nota-se que o hidrogênio é o principal efluente gasoso obtido. Observa-se também que a presença de lantânio favorece sutilmente a produção de hidrogênio, principalmente em temperaturas até 550°C, porém este efeito é independente do teor de La. Com a adição de Pt, as curvas de seletividade em hidrogênio mudam de inclinação (Fig. 43, itens b, d, f), com aumento de produção em temperaturas mais elevadas. Este aumento da temperatura favorece a redução do CoO a Co<sup>0</sup> e a oxidação do etanol, produzindo acetaldeído, sugerindo o equilíbrio oxidação-redução. O cobalto é ativo para promover a quebra da ligação C-C com a formação de radicais, denominados formil (CH<sub>y</sub>O) e metil (CH<sub>x</sub>) de reatividades distintas. O radical formil pode formar CO e o radical metil forma CH<sub>4</sub>, que são liberados como produtos gasosos, como citado anteriormente (LIBERATORI et al, 2007).

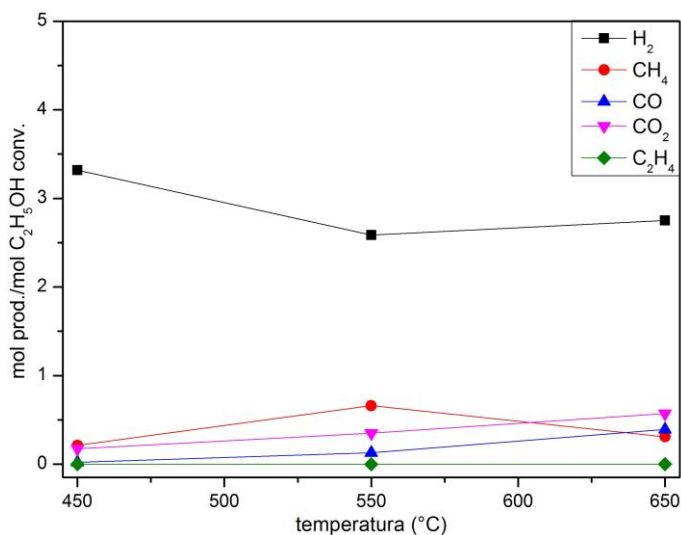
Com relação ao efeito da platina, nos catalisadores que não continham este metal nobre houve maior formação de CO, contrariando a expectativa de diminuição na concentração deste composto na corrente do produto. O mesmo foi observado por Profeti et al (2009), que notaram que a formação de CO era um pouco mais elevada nos catalisadores promovidos do que nos não promovidos, e atribuíram este fato à provável baixa atividade catalítica para a reação de deslocamento gás-água (WGS – “*shift*”) destes catalisadores. Também se nota um aumento de CO<sub>2</sub> e decréscimo de CH<sub>4</sub>, em temperaturas mais altas, favorecendo o a seletividade em hidrogênio e indicando decréscimo da reação de decomposição parcial do etanol (reação 5), em comparação com a reação principal de reforma do etanol (reação 4). Como a produção de metano é termodinamicamente favorecida em baixas temperaturas, esta declina em temperaturas acima de 500°C (LIGURAS et al, 2003).

Os catalisadores com Pt como fase ativa, (Figura 44) apresentaram produção de H<sub>2</sub> um pouco menor, quando comparados com os demais catalisadores. Neste grupo, a produção de CO permaneceu constante independente da temperatura. Já a formação de CH<sub>4</sub> se reduziu principalmente em altas temperaturas, como era o esperado. Com a variação das cargas mássicas de lantânio nas amostras, foi possível verificar que o aumento da carga mássica de 20

e 30% de lantânio resultou em um aumento da produção de monóxido de carbono, isto pode estar associado ao mecanismo de gaseificação do coque em que o produto final é CO (FATSIKOSTAS, 2002).

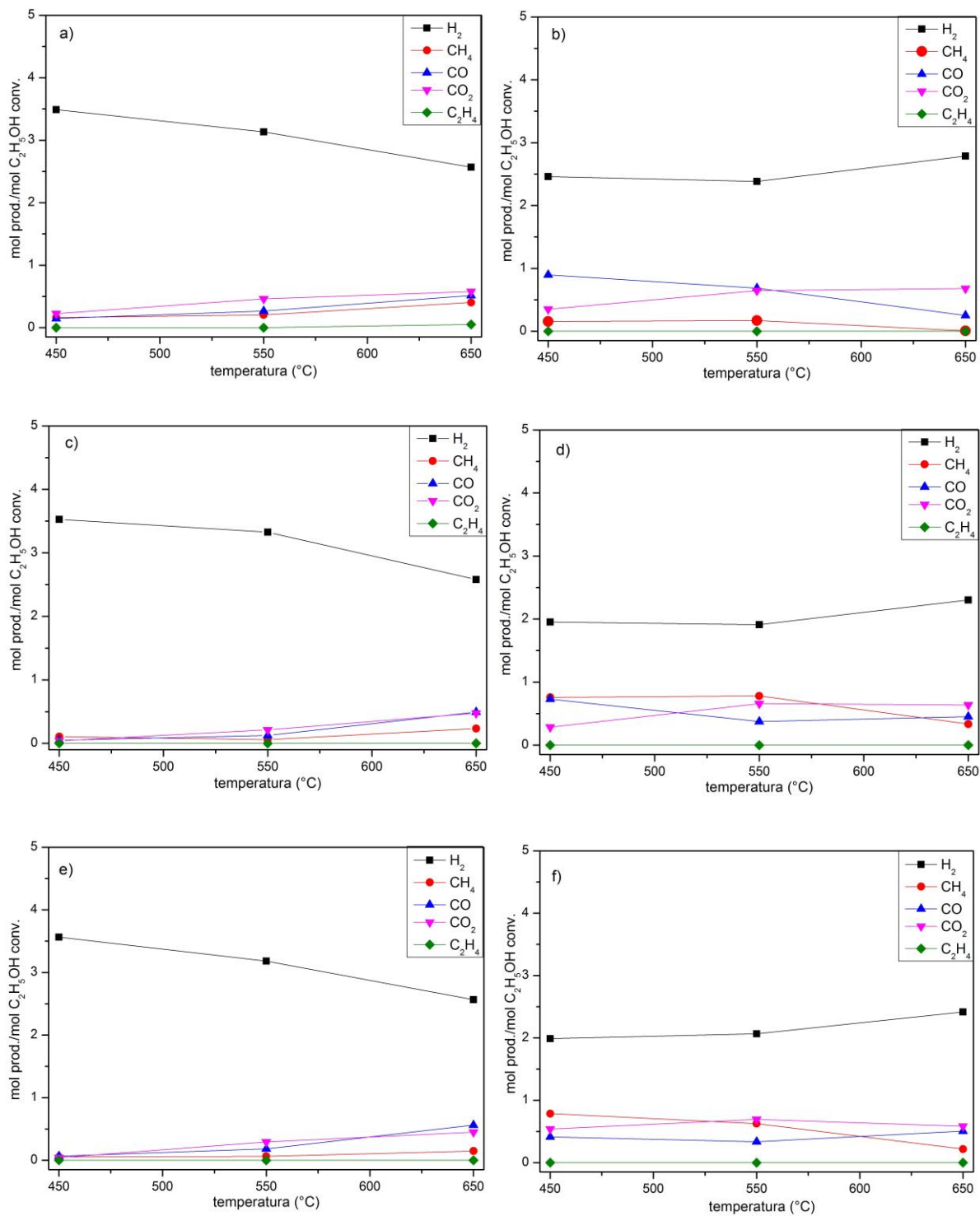
Dentre os produtos líquidos, com todos os catalisadores houve produção de acetaldeído em maiores quantidades, seguido por acetona. Observou-se que o aumento da carga mássica de lantânio facilitou a produção destes compostos mais pesados, indicando assim que as reações paralelas à de reforma a vapor foram a desidrogenação do etanol a acetaldeído (reação 10) e a decomposição do etanol a acetona (reação 13), o que pode interferir na formação de hidrogênio pela reação global (reação 4). A fração de etanol não convertido diminuiu com aumento do teor de lantânio, indicando maior consumo associado às reações paralelas citadas.

**Figura 42** - Ensaio catalítico (RVE) de 3 horas para o catalisador  $\text{CoSiO}_2$



Fonte: Acervo pessoal.

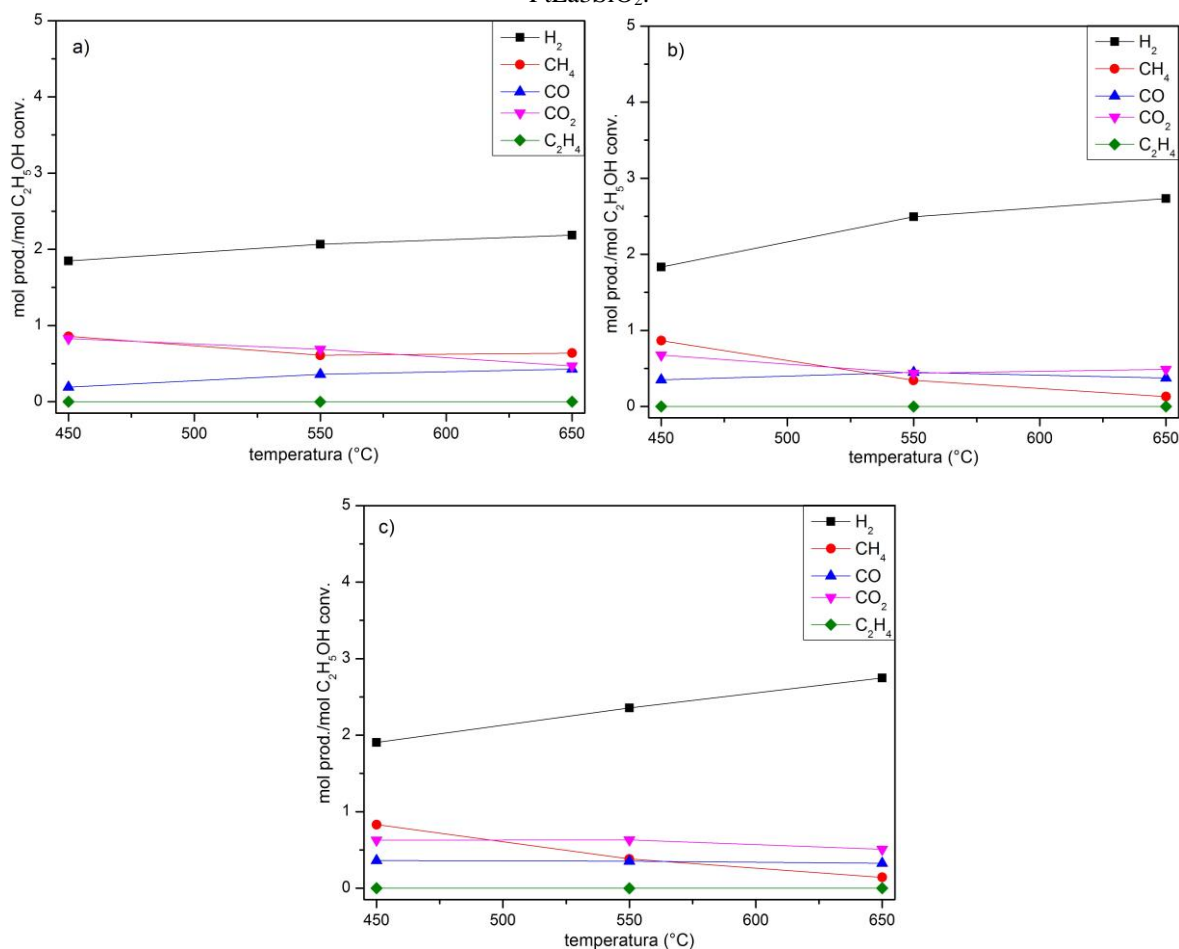
**Figura 43** - Ensaio catalítico (RVE) de 3 horas para os catalisadores a) CoLa1SiO<sub>2</sub>, b) PtCoLa1SiO<sub>2</sub>, c) CoLa2SiO<sub>2</sub>, d) PtCoLa2SiO<sub>2</sub>, e) CoLa3SiO<sub>2</sub>, f) PtCoLa3SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal.



**Figura 44** - Ensaio catalítico (RVE) de 3 horas para os catalisadores a) PtLa1SiO<sub>2</sub>, b) PtLa2SiO<sub>2</sub>, c) PtLa3SiO<sub>2</sub>.



**Fonte:** Acervo pessoal.

A conversão do etanol mostra o quanto os catalisadores são ativos frente a reação em estudo. A Tabela 16 apresenta valores de conversão média de etanol em função da temperatura, obtidos nos ensaios catalíticos de reforma a vapor do etanol, calculados de acordo com a Equação 12. Todos os valores estão acima de 80%. O catalisador CoSiO<sub>2</sub> foi o que apresentou maior conversão, havendo leve decréscimo com adição de lantânio. Este comportamento foi também observado com os catalisadores monometálicos de Co ou Pt, enquanto para os bimetálicos este efeito se inverteu, com a conversão aumentando à medida que aumenta a carga mássica de lantânio.

**Tabela 16** - Conversão média dos catalisadores em função das temperaturas 450°C a 650°C para a reforma à vapor do etanol.

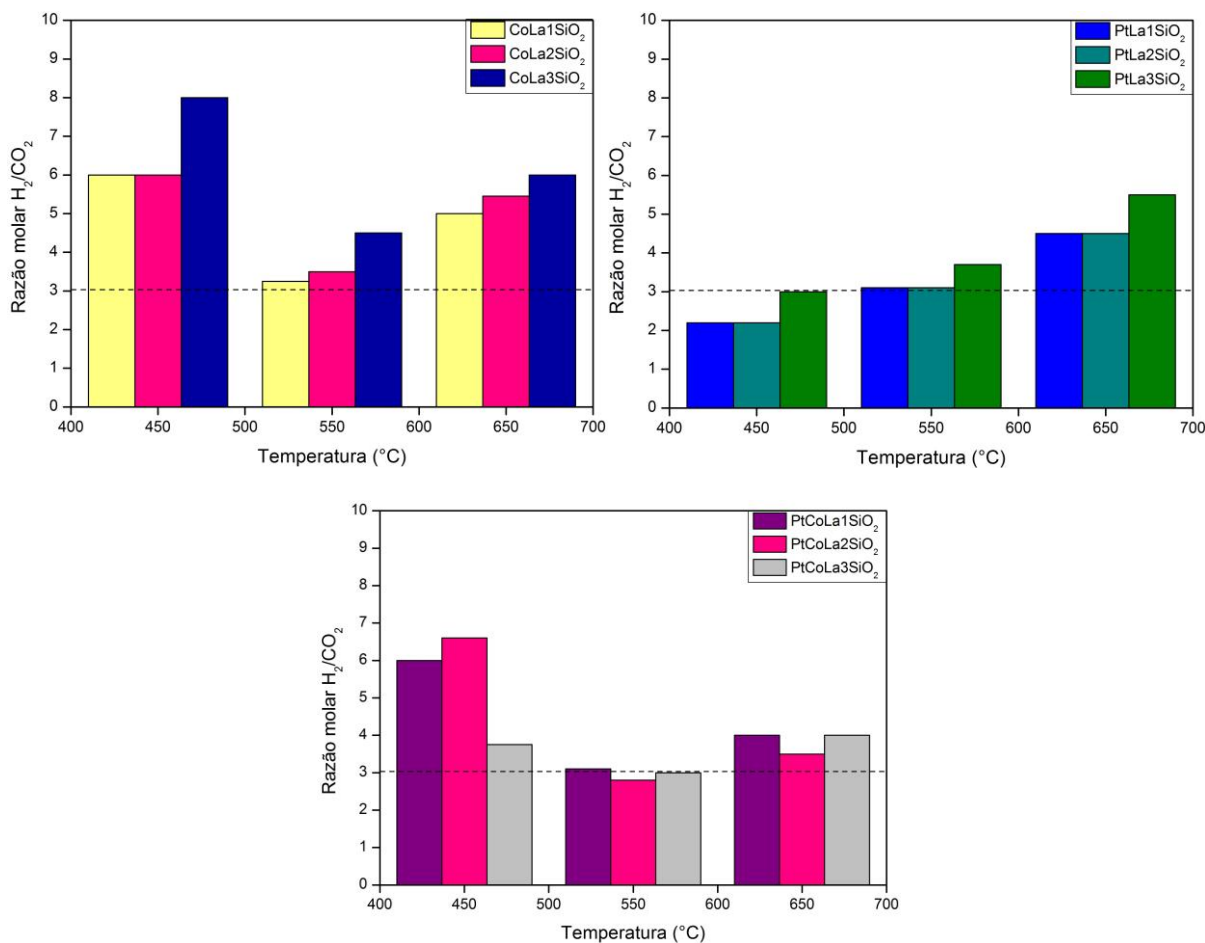
<i>Catalisador</i>	<i>Conversão (%)</i>
<i>CoLa1SiO<sub>2</sub></i>	96
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	95
<i>CoLa3SiO<sub>2</sub></i>	87
<i>PtCoLa1SiO<sub>2</sub></i>	82
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	89
<i>PtCoLa3SiO<sub>2</sub></i>	98
<i>PtLa1SiO<sub>2</sub></i>	98
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	89
<i>PtLa3SiO<sub>2</sub></i>	83
<i>CoSiO<sub>2</sub></i>	99

Fonte: Acervo pessoal.

A estequiometria da reação global de reforma de etanol (reação 4) indica a produção de 6 mols de hidrogênio para cada dois mols de CO<sub>2</sub>. Assim, espera-se que num sistema reacional operando em condições ótimas, as razões estequiométricas destes produtos devem ser próximas de 3. Acima desse valor, outras reações paralelas estarão ocorrendo.

O hidrogênio pode provir de reações como desidrogenação do etanol (reação 10) produzindo acetaldeído e hidrogênio, reforma a vapor incompleta do etanol (reação 5) produzindo CO e hidrogênio e decomposição de etanol a metano (reação 9) produzindo ainda CO e hidrogênio e ainda pela baixa produção de CO<sub>2</sub>, que pode ocorrer devido à baixa atividade para a reação shift (reação 6).

A Figura 45 apresenta os valores da razão molar H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> obtidos com os catalisadores estudados, com variações de temperatura de 450°C a 650°C, a fim de identificar os que mais favorecem a reação de reforma a vapor completa do etanol (Equação 4). Quanto mais próximo o valor da razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> estiver do valor estequiométrico R=3, melhor é o desempenho do catalisador frente a essa reação. Os valores próximos a marcação indicam os que apresentam mais proximidade do valor desejado. Nota-se que para a maioria dos catalisadores, os melhores resultados foram obtidos a 550°C, sendo esta a temperatura escolhida para testes de estabilidade catalítica.

**Figura 45** - Razão molar  $H_2/CO_2$  em função da temperatura para os catalisadores.

Fonte: Acervo pessoal

### 5.6.2. Testes de estabilidade

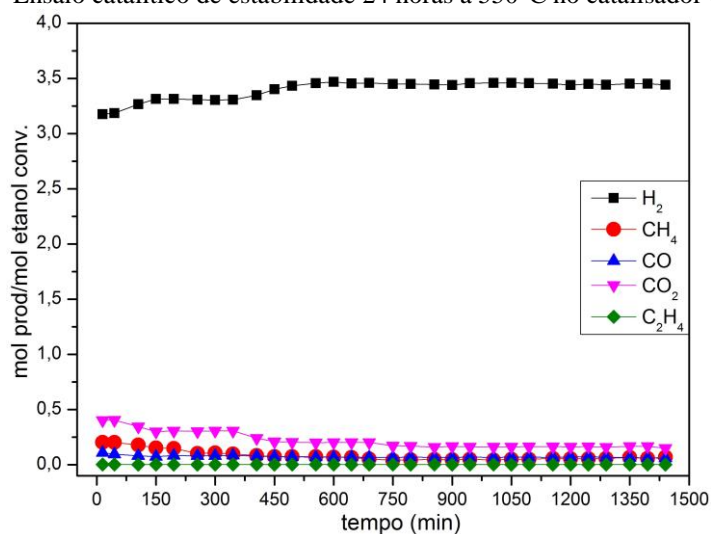
Inicialmente, catalisadores com carga mássica de 20% de lantânio foram escolhidos. Testes catalíticos foram feitos durante 24 horas na temperatura de 550°C e seus resultados são apresentados nas Figuras 46 a 48 e a Tabela 17 mostra os valores médios de seletividade para cada produto gasoso formado.

Com o catalisador CoLa2SiO<sub>2</sub> (Figura 46) as composições dos produtos como CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e CO foram sempre baixos. A formação de CO<sub>2</sub> também foi baixa, o que pode indicar a baixa atividade para a reação “*Shift*”. A produção de hidrogênio foi significativa e manteve-se estável durante as 24 horas de reação. A quantidade de carbono foi mensurada e será apresentada posteriormente. No catalisador PtCoLa2SiO<sub>2</sub> (Figura 47) a formação de produtos como CO foi mais expressiva nas primeiras 5 horas de reação. O metal nobre favoreceu a maior produção de

CO<sub>2</sub>, todavia nesta temperatura, a conversão a hidrogênio foi menor quando comparada ao catalisador sem a adição de Pt. Este foi o catalisador que levou a maior produção de compostos gasosos e maior formação de carbono quando comparado aos demais catalisadores. Para o catalisador de Pt (Figura 48) houve um leve declínio da produção de hidrogênio e um aumento da produção de CH<sub>4</sub> e CO após 12h de reação. O CO<sub>2</sub> permaneceu constante, porém em baixos teores, o que novamente pode indicar baixa atividade catalítica para a reação de deslocamento gás- água (WGS), como nos demais catalisadores. Não houve formação de etileno sob qualquer temperatura, o que pode indicar que a adição de lantânio suprime os sítios ácidos necessários para a desidratação do etanol.

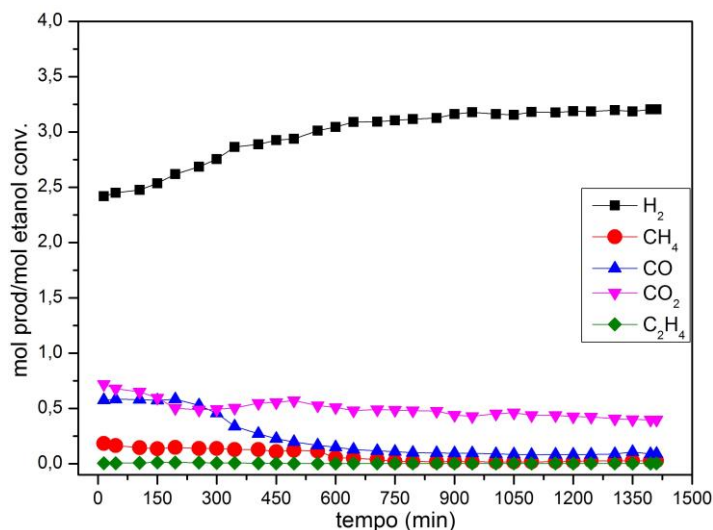
A formação de metano com os catalisadores estudados foi baixa de uma maneira geral. Isso é positivo, pois resulta em aumento no rendimento a hidrogênio, considerando que a metanação (reação 17) efetivamente consome hidrogênio (HARYANTO et al, 2005). Assim, estes resultados sugerem que as espécies carbonadas poderiam provavelmente se formar por decomposição do metano ou reação de Boudouard (reação 23), que ocorrem menos extensivamente sobre os catalisadores promovidos, como visto anteriormente (PROFETI et al, 2009). Nenhum dos catalisadores com 20% de carga mássica de lantânio apresentou desativação no período de 24 horas, o que preliminarmente sugere que são estáveis para a reforma à vapor do etanol graças a este promotor, tendo em vista na literatura que catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> desativam com facilidade devido a formação de carbono na superfície do catalisador, causando um recobrimento dos poros da fase ativa (PROFETI et al, 2009).

**Figura 46** - Ensaio catalítico de estabilidade 24 horas a 550°C no catalisador CoLa2SiO<sub>2</sub>.



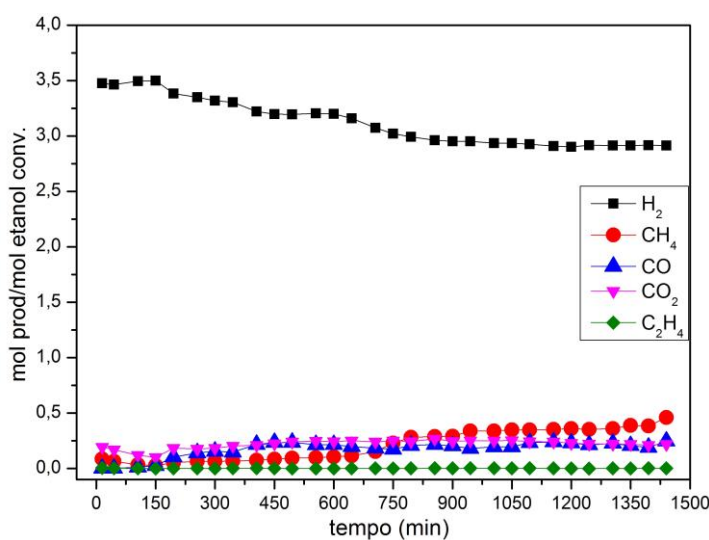
Fonte: Acervo pessoal

**Figura 47** - Ensaio catalítico de estabilidade 24 horas a 550°C no catalisador PtCoLa2SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal

**Figura 48** - Ensaio catalítico de estabilidade 24 horas a 550°C no catalisador PtLa2SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal

A formação de CO foi levemente mais alta nos catalisadores promovidos com metal nobre do que naquele não promovido, o que se deve provavelmente atribuir à provável baixa atividade catalítica para reação de deslocamento gás-água (WGS – “shift”) de catalisadores de cobalto, que não foi melhorada pela adição do metal nobre com teor de 0,5% (m/m). Isto será discutido posteriormente.

**Tabela 17** - Seletividade média dos produtos gasosos obtidos nos ensaios de estabilidade.

<i>Catalisador</i>	<i>H<sub>2</sub></i>	<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>CO</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	3,40	0,08	0,08	0,32	0
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	3,00	0,03	0,57	0,58	0
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	3,21	0,03	0,08	0,23	0

**Fonte:** Acervo pessoal

Todos os catalisadores apresentaram boa seletividade a H<sub>2</sub>, o que poderia ser atribuído à boa dispersão do cobalto e da platina sobre a superfície do suporte. Nota-se que os catalisadores CoLa2SiO<sub>2</sub> e PtLa2SiO<sub>2</sub> apresentaram uma baixa formação de CO, sendo maior a formação de CO<sub>2</sub>, com razão CO<sub>2</sub>/CO >2. Com isso pode-se dizer que a reação de deslocamento gás-água (WGS – Reação 6) foi favorecida nesta temperatura. O catalisador bimetalico apresentou maior quantidade de CO proveniente da quebra da ligação C-C. Nota-se que os catalisadores que continham platina, obtiveram menor formação de metano, mesmo comportamento foi observado por Cornaglia et al, 2014.

Após 24 horas de reação e analisando a distribuição dos principais produtos gasosos formados (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO) e dos produtos líquidos majoritários (acetaldeído e acetona), pode-se inferir que as reações paralelas predominantes foram possivelmente: decomposição do etanol em metano (reação 9), desidrogenação do etanol a acetaldeído (reação 10), decomposição do etanol a acetona (reação 13) e deslocamento gás-água (WGS) (reação 6).

A Tabela 18 apresenta os valores das conversões nos ensaios catalíticos de estabilidade. Entre os catalisadores estudados, nota-se que o efeito do metal nobre aumenta o desempenho catalítico, como é observada nos catalisadores CoLa2SiO<sub>2</sub> e PtCoLa2SiO<sub>2</sub>. Destaca-se o catalisador que contém somente teor mássico de 0,5% Pt como fase ativa (Figura 48), com alta conversão do etanol, pouca formação de subprodutos e produção de hidrogênio considerável quando se compara a seletividade deste catalisador com a do bimetalico PtCoLa2SiO<sub>2</sub> (Tabela 17). Este comportamento foi novamente observado por Cornaglia et al (2014), que obtiveram resultados semelhantes com catalisadores de Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> utilizando variações de teores de platina de 0,1 a 1% (m/m) e atribuíram ao fato que em temperaturas elevadas ocorre um favorecimento da sinterização do metal nobre, tornando-o mais eficiente, estável e seletivo e sem nenhuma formação de carbono.

**Tabela 18** - Conversão do etanol dos ensaios catalíticos de estabilidade.

<i>Catalisador</i>	<i>Conversão %</i>
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	95,8
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	99,1
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	96,9

Fonte: Acervo pessoal

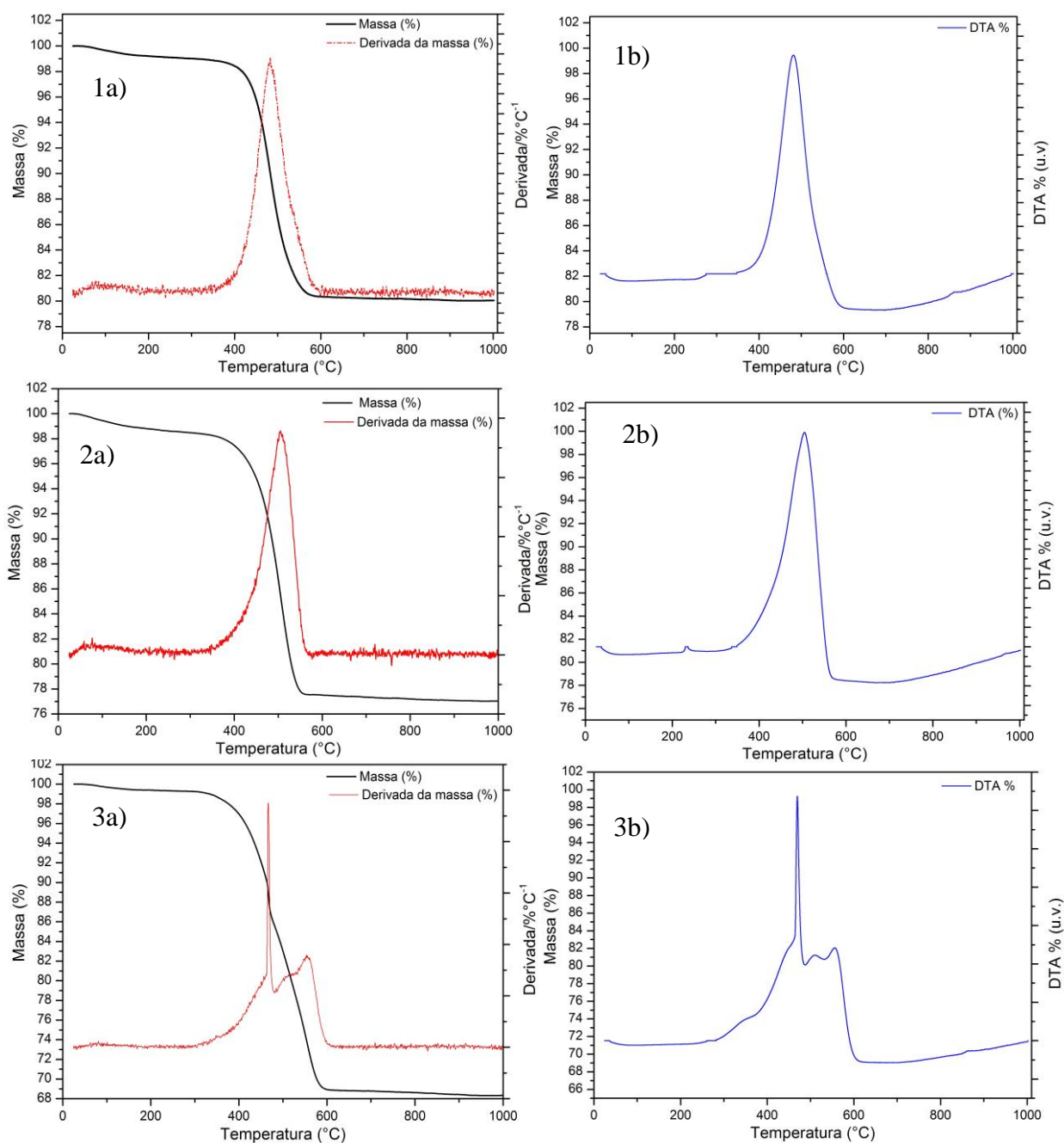
### 5.7. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA) PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO

As maiores dificuldades para manter a estabilidade de um catalisador devem-se a formação de coque sobre a superfície do catalisador e a sinterização dos metais de sua fase ativa, o que resulta em uma redução da atividade catalítica do mesmo (NI et al, 2007). A quantidade de coque formada pode ser determinada pela queima de carbono, acompanhada da análise da variação de massa correspondente, em um equipamento de análise termogravimétrica.

Esses resultados são apresentados pela Figura 49 para razão água: etanol igual a 3:1, na qual pode-se observar curvas da derivada de massa em relação à temperatura. Essas curvas permitem uma melhor distinção e identificação das temperaturas iniciais e finais em que ocorrem as sucessivas transformações. As curvas em preto, representam a variação da massa durante a análise. As curvas em vermelho representam a derivada desta em relação à temperatura e as curvas em azul correspondem a análise térmica diferencial dos catalisadores estudados.

Observa-se que existe em todos os catalisadores uma leve perda até por volta de 200°C, relativa à presença de umidade e outras impurezas na amostra. Popa e Kakihana (2002) atribuíram esta perda devido à desidratação e evaporação de compostos orgânicos voláteis, seguida de uma perda mais significativa próximo a 470°C atribuída à decomposição e combustão da maioria das espécies orgânicas no precursor, dando lugar às ligações entre íons metálicos e oxigênio para a formação de um produto de decomposição intermediário.

**Figura 49** - Curvas TG (a) e DTA (b) dos catalisadores (1) CoLa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, (2) PtLa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> e 3) PtCoLa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> após ensaios de estabilidade.



Fonte: Acervo pessoal

A Tabela 19 apresenta o cálculo das perdas de massa das amostras, que podem ser atribuídas à presença do carbono. Esta perda de massa apresentada nos gráficos indicam a remoção do carbono depositado. Para isso, foi calculado a partir dos dados de ATG a taxa média de carbono (rc) (Equação 52).



**Tabela 19** – Taxa média de formação de carbono, calculada a partir de TGA após ensaios de estabilidade.

<i>Amostra</i>	<i>r<sub>c</sub> (mg<sub>c</sub>.mg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)</i>
<i>CoLa2SiO<sub>2</sub></i>	0,04
<i>PtLa2SiO<sub>2</sub></i>	0,04
<i>PtCoLa2SiO<sub>2</sub></i>	0,06

**Fonte:** Acervo pessoal

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 um nanotubo ou filamento de carbono. Essa deposição pode estar diretamente relacionada ao tamanho da partícula metálica, como demonstrado por Ribeiro et al (2009), com partículas de Co suportados 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.

Nota-se que a perda de massa se dá próximo a 500°C, independente das composições utilizadas para os catalisadores monometálicos CoLa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> e PtLa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, o que é um indicativo de que todo o carbono apresenta igual interação, podendo significar a predominância de apenas uma fase de carbono nestes catalisadores. Além disso, estes catalisadores apresentaram a mesma formação de carbono, que pode estar associado com a polimerização do etileno (Equação 8) sobre a superfície do catalisador ou a partir do monóxido de carbono.

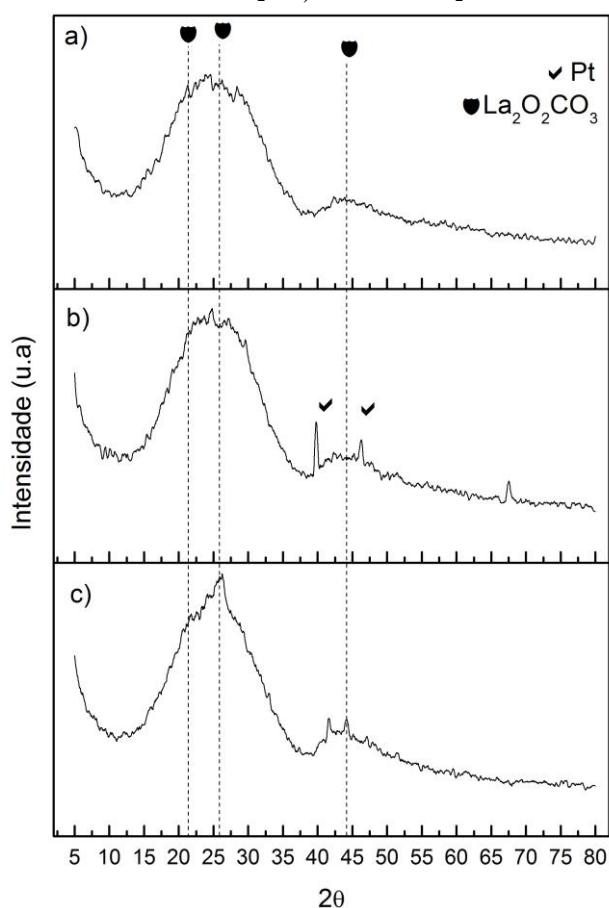
No perfil do catalisador bimetálico PtCoLa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, pode-se observar diferentes temperaturas no perfil de oxidação durante o ATG, que indicam diferentes estruturas de carbono foram formadas durante a reação. A amostra apresentou picos nas temperaturas de 470, 510, 520, 550 e 580°C aproximadamente. De acordo com Galetti et al, (2008), picos de oxidação em baixas temperaturas são atribuídos ao carbono na superfície do catalisador, enquanto os picos em temperatura mais elevadas (823 K) podem ser atribuídos à oxidação do carbono depositado com diferente grau de grafitação. Wang e Lu (1998) mostraram que, para análises de ATG, carbono depositado no metal é queimado a temperaturas mais baixas que carbono depositado na superfície do suporte. Este relacionado com o fato que, o metal pode catalisar a combustão do coque pelo spillover de oxigênio. A formação de C pode estar relacionada ainda à dispersão da fase metálica e espera-se que quanto maior a dispersão sobre o suporte, menor a deposição de carbono ao longo da reação. Nos resultados obtidos, se observou que a quantidade de lantânio no suporte, a favoreceu a dispersão do metal ativo Co e Pt,

diminuindo o tamanho das partículas. Este fato pode contribuir para explicar a diminuição da deposição de carbono nos catalisadores de suportes mistos.

## 5.8. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X APÓS REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL

A Figura 50 apresenta os difratogramas dos catalisadores obtidos após as reações de RVE com estabilidade de 24 horas.

**Figura 50** - DRX após reação de reforma à vapor do etanol - estabilidade 24 horas para a) CoLa2SiO<sub>2</sub>, b) PtLaSiO<sub>2</sub> e c) PtCoLa2SiO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo pessoal

Analisando os difratogramas dos catalisadores foi possível observar a presença de picos centrados em  $2\theta \sim 22, 26$  e  $44^\circ$  referentes a espécie oxicarbonato de lantânio de estrutura hexagonal (JPSCD 25-0424). Na literatura observa-se que o surgimento do pico  $2\theta \sim 26^\circ$  também é característico do carbono grafite (KOO et al, 2008). Para o catalisador 46.b é

possível verificar ainda o surgimento dos picos característicos da platina. O surgimento do oxicarbonato de lantânio confirma as informações encontradas na literatura que menciona que a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  contribui para minimizar a formação de carbono (PROFETI et al, 2001). Esta diminuição pode estar relacionada ao fato de que parte do  $\text{CO}_2$  formado durante a reação adsorve no óxido de lantânio formando um carbonato; levando a formação do oxicarbonato de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), que por consequência reage com o carbono formado e produz óxido de lantânio e  $\text{CO}$ , prevenindo a desativação do catalisador. (SUN et al, 2010).

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de impregnação a úmido se mostrou eficaz na preparação dos catalisadores estudados. Altos níveis de conversão (> 90%) foram observados com todos os catalisadores aplicados à reforma a vapor do etanol. O hidrogênio é o principal constituinte dos efluentes da reação, que também contém CO<sub>2</sub>, porém não ocorreu considerável formação de subprodutos gasosos, como CO e CH<sub>4</sub> e apenas traços de alguns produtos líquidos foram observados. As principais reações paralelas ocorridas durante o experimento foram desidrogenação do etanol a acetaldeído, decomposição do etanol em acetona e deslocamento gás-água “*shift*”.

O catalisador CoLa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> mostrou-se promissor para a reforma a vapor de etanol, visto que apresentou melhor seletividade a hidrogênio, com pouca formação de produtos indesejáveis. A adição de 0,5% em teor mássico de Pt no catalisador de cobalto não levou a um aumento significativo na formação de produtos e na conversão. O catalisador monometálico de Pt (0,5% m/m) mostrou-se ativo e com boa seletividade a hidrogênio, mesmo com pequena quantidade de fase ativa. Este comportamento pode ser relacionado com a presença de platina metálica altamente dispersa na superfície. Os catalisadores com melhores desempenhos não apresentaram formação de CO, o que pode ser relacionado à adição de lantânio. O aumento da temperatura de redução afeta positivamente a redução espécies de platina e, conseqüentemente, aumenta a atividade catalítica.

Os resultados dos difratogramas estão de acordo com os resultados de redução à temperatura programada, que mostraram a formação do óxido de cobalto de estrutura espinélio, se reduzindo em duas fases até o cobalto metálico que é o centro ativo para o processo catalítico. Nota-se também a formação de espécies [PtOxCl<sub>y</sub>] devido ao uso do ácido cloroplátínico durante a impregnação.

Observou-se que o lantânio favorece a diminuição do tamanho médio da partícula. Esta diminuição favorece a resistência à formação de carbono, muito comuns em catalisadores de cobalto. Além disso nota-se que o lantânio melhora a dispersão da fase ativa do metal, permitindo a exposição de um número maior de sítios metálicos, favorecendo a adsorção dos reagentes e com isso promove a reação desejada.

Ocorre também a formação do oxicarbonato de lantânio, que interfere diretamente na diminuição da formação de carbono. Com isso todos os catalisadores apresentaram bom desempenho e não mostraram desativação aparente durante 24 horas de reação.

A platina auxilia na redução dos catalisadores, devido ao seu efeito *spillover* de hidrogênio, característica dos metais nobres que dissocia o hidrogênio sobre o metal nobre, formando hidrogênio ativo. Além disso, também contribui para a diminuição do metano considerado produto indesejável para a reforma a vapor do etanol. Promoveu ainda um aumento na conversão dos catalisadores.

Devido aos resultados obtidos, pode-se considerar que o uso dos catalisadores com cargas mássicas de lantânio superiores a 20%, não são necessários para a reforma a vapor do etanol.

## 7. SUGESTÃO DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Algumas sugestões para continuação do trabalho:

- Realizar os demais ensaios catalíticos com 10% de carga mássica de lantânio, para verificar sua influência nestas quantidades.
- Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão para determinação da dispersão e do tamanho real das partículas metálicas;
- Análises de espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) para observar as alterações na composição superficial e influencia dos promotores nas condições de reação;
- Buscar técnicas de caracterização que possibilitem investigar sobre a formação de ligas entre o cobalto e a platina;
- Utilização da técnica de EXAFS, visando determinar o tamanho das partículas metálicas.
- Utilizar a técnica de XANES para verificar o estado de oxidação e propriedades eletrônicas do cobalto e platina.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, A.F.F.L. Catalisadores à base de platina frente a correntes de H<sub>2</sub> contendo acetaldeído geradas via reforma do etanol. Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Agência Internacional de Energia. Elaboração: EPE. Disponível em [https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final\\_2014\\_Web.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2014_Web.pdf). Acesso em 16/08/2014.

Agência Internacional de Energia. Elaboração: EPE. Disponível em ([https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2014.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf)). Acesso em 16/08/2014.

AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291-301, 2001.

ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.170, p.1-12, 2007.

ARANDA, D. A. G., Influência da interação Pt-Sn e do estado SMSI na superfície metálica de catalisadores de Platina Suportados, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, p 176, 1995.

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.

BARROSO, M. N.; GOMEZ, M.F.; ARRÚA, L.A.; ABELLO, M.C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Applied Catalysis A: General* 304, p. 116-123, 2006.

BATISTA, M. S., SANTOS, R. K. S., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *Journal of Power Sources*, v.124, p. 99-103, 2003.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p.17-60, 2001.

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

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, v. 60, n.2, p. 309-319, 1938.

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.

CAVALHEIRO, E.T.G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S.T.; MARINO, G.; CHIERICE, G.O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. *Química Nova*, v.3; p.305, 1995.

CHEN, L.F.; GUO, P.J.; QIAO, M.H.; YAN, S.R.; LI, H.X.; SHEN, W.; HX, H.L.; FAN, K.N. Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. *Journal of Catalysis*, v. 257, p.172-180, 2008.

CHIOU, J.Y.Z.; LEE, C.L.; HO, K.F.; HUANG, H. Catalytic performance of Pt-promoted cobalto-based catalysts for the steam reforming of ethanol. *Int. journal of Hydrogen energy*, v. 39, p. 5653 – 5652, 2014.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: USP, p. 377. 1981.

CORNAGLIA, C.A.; TOSTI, S.; MÚNERA, J.F.; LOMBARDO, E.A. Optimal Pt load of Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> highly selective WGS catalysts used in a Pd- membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, v. 486, p.85-93, 2014.



CUI, Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. The Co<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: The effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on the kinetic performance. *Applied Catalysis A: General*, v.331, p 60-69, 2007.

DATAMAQ, disponível em: <http://www.datamaq.org.br/sebrae/ArticleDetail.aspx?sectorId=&entityId=dcabc09b-2433-de11-a973-0003ffd062a1>, acessado em 17/10/2014.

DEMIRBAS, A. Biofuel Sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*, v.49, p. 2106-2116, 2008.

EDWARDS, P.P., KUZNETSOV, V.L., DAVID, W.I.F. Hydrogen and fuels cells: Towards a sustainable energy future. *Energy policy*, v. 36, p. 4356 –4362. 2008.

FARRAUTO, R.F. Fundamentals of industrial catalytic processes. McHill. London, 2<sup>o</sup> ed, 1997.

FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of bio-ethanol over Ni- and Ru-based catalysts. *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibitions IHEC 2005*. 2005.

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

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANA, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, v. 25, p.31-45, 2000.

FRENI, S., MONDELLO, N.; CAVALLARO, S.; CACCIOLA, G.; PARMON, V.N.; SOBYANIN, V.A. Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol: A Two Step Process *React. Kinet. Catal. Lett.* v. 71 (1), p.143–152, 2000.

FLEYS, M.; SIMON, Y.; SWIERCZYNSKI, D.; KIENNEMANN, A.; MARQUAIRE, P. M. Investigation of the reaction of PARTIAL Oxidation of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Energy and Fuels*, v.20, p.2321-2329, 2006.

GALETTI, A.E.; GOMEZ, M.F.; ARRÚA, L.A.; ABELLO, M.C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts – Influence of Ce addition on carbon deposition. *Applied Catalysis A: General*. V.348, p. 94-102, 2008.

GALVITA, V. V.; SEMIN, G. L.; BELYAEV, V. D.; SEMIKOLENOV, V. A.; TSIKARAS, P.; SOBYANIN, V.A. Synthesis gas production by reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, v. 16, n. 5, p.307-312, 1991.

GAO, J.; HOU, Z.; GUO, J. ZHU, Y.; ZHENG, X. Catalytic conversion of methane and CO<sub>2</sub> to synthesis gas over a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified SiO<sub>2</sub> supported Ni catalysts in fluidized-bed reactor. *Catalysis Today*, v.131, p-278-284, 2008.

GOLTSOV, V.A.; VEZIROGLU, T.N.; GOLTSOVA, L.F. Hydrogen civilization of the future a new conception of the IAHE. *Int J Hydrogen Energy*; v. 31, p.153. 2006.

GUAN-SAJONZ, H., GUIOCHON, G., DAVIS, E., GULAKOWSKI, K., SMITH, D.W., Study of the physico-chemical properties of some packing materials. III. Pore size and surface area distribution. *J. Chromatogr. A*. v. 773, p.33-51, 1997.

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

HAIBO, S.; SHIKONG, S. Studies on Promotion Mechanism of CeO<sub>2</sub> in Co-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis Using D<sub>2</sub> Pulse reaction. *Chinese Journal Catalysis*, v.27, p.1096 – 1100. 2006.

HAMMER, B.; MORIKAWA, Y. NORSKOV, J. K. CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers. *Physical Review Letters*, v. 76, p. 2141-2144, 1996.

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

HUANG, L., XIE, J., CHEN, R., CHU, W., HSU, A. T. Effect of iron on durability of nickel-based catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. *Int. J. of Hydrogen Energy* (2008), doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.062.

IOANNIDES, T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cells applications. *Journal of Power Sources*, v.92, p.17-25, 2001.

IRIONDO, A.; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L.; GUEMEZ, M.B.; NAVARRO, R.M.; FIERRO, J.L.G. Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1275-1278, 2009.

IRUSTA, S.; MUNERA, J.; CARRARA, C.; LOMBARDO, E.A.; CORNAGLIA, L.M. A stable, novel catalyst improves hydrogen production in a membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 147–158, 2005.

IVANOVA A. S. Structure, Texture, and Acid–Base Properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Earth Oxides, and Binary Oxide Systems. *Kinetics and Catalysis* 46. p. 620 – 633. 2004.

JCPDS – Joint Committee on Powder diffractions Standards, International Center of Diffraction Data, Pennsylvania USA, 2001.

KADDOURI, A.; MAZZOCCHIA, C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO<sub>2</sub> or Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst used for ethanol steam reforming. *Catal. Commun.* v.5, p.339- 345, 2004.

KOJIMA, K.. TAGUCHI, H.; MATSUDA, J. Optical and magnetic properties of cobalt (2+) ions in dried and heated silica gels prepared by the sol-gel process. *Journal of Physical Chemistry*. v. 95, p.7595-7598, 1991.

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.

LIBERATORI, J.W.C. Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni e Co suportados, 109 f. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

LIBERATORI, J. W. C. et al. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 327, p. 197-204, 2007.

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

LINARDI, M.; WENDT, H.; GOTZ, M. Tecnologia de células a combustível. *Química nova*, v. 23, p. 538 – 546, 2000.

LUCREDIO, A.F.; BELLIDO, J.D.A.; ZAWADZKI, A.; ASSAF, E.M. Co catalysts supported on SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> applied to ethanol steam reforming: Effect of the solvent used in the catalyst preparation method. *Energy & Fuels*, V. 90, p. 1424–1430, 2011.

MARCOS, F.C.F. Estudo de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012.

Ministério de Minas e Energia (MME – Plano Nacional de Energia), disponível em: [http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/pne\\_2030/PlanoNacionalDeEnergia2030.pdf](http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/pne_2030/PlanoNacionalDeEnergia2030.pdf), acessado em 14/11/2014.

MORENO, E.L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido, *Química Nova*, v. 32, n° 2, p. 538-542, 2009.

MOURA, J.S.; SOUZA, M.O.G.; RANGEL, M.C. Effect of magnesium on the properties of nickel and lanthanum-based catalysts in steam reforming. *Fuel*, v. 87, p.3627-3630, 2008.

NASSAR, E.J.; MESSADEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Influencia da catalise acida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel, *Química Nova*, v.25, n° 1, p. 27-31, 2002.

NAVARRO, R.M.; ALVAREZ-GALVAN, M.C.; SANCHEZ-SANCHES, M.C.; ROSA, F.; FIERRO, J.L.G.; Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with Ce and La. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 55, p.229-241. 2005.

NAVARRO, R. M., PENÃ, M. A., FIERRO, J. L. G. “Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass”, *Chemical Reviews*, v. 107, p. 3952-3991, 2007.

NI, M.; LEUNG, M.K.H.; SUMATHY, K.; LEUNG, D.Y.C. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. *Int J Hydrogen Energy*; v.31, p.1401–12, 2006.

NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bioethanol for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* v. 32, p. 3238–3247, 2007.

NOVA CANA, disponível em: (<http://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>), acessado em 16/10/2014.

OKABE, K.; LI, X.; MATSUZAKI, T.; ARAKAWA, H.; FUJIMOTO, K. Application of Sol-Gel Method to preparation of ultra-uniform co-based catalysts for Fischer-Tropsch Reaction. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.19, p.519-523, 2000.

PARIENTE, S., TANCHOUX N., FAJULA, F., CENTI, G., PERATHONER, S. “Bioethanol: Production and Pathways for Upgrading and Valorization”. *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, 1 ed., cap. 8, 2007.

PASSOS, F. B., *Estudo do efeito do Lítio sobre a fase metálica de Catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Rio de Janeiro, 1990, 166 p., Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. *New York: Springer Science Business Media*, v.2, p.741, 2009.

POPA, M., KAKIHANA, M. Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO<sub>3</sub>) by the polymerizable complex route. *Solid State Ionics*, v. 151, n. 1-4 (Nov), pp. 251-257, 2002.

PRADO, A.G.S.; FARIA, E.A.; PADILHA, P.M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, *Química Nova*, v. 28, n° 3, p. 544-547, 2005.

PROFETI, L.P.R.; DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. 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.

PROFETI, L.P.R.; HABITZHEUTER, F.; ASSAF, E.M. Effects of adding lanthanum to Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts on ethanol steam reforming. *Química Nova*, v. 35, 2012, endereço eletrônico: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000300013>.

RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by stream-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming. A thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources*, 2008, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.010.

REUEL, R. C., BARTHOLOMEW, C. H. The stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation. *Journal of Catalysis*, v.85, n. 1, pp. 63-77, 1984.

REVISTA FAPESP, disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2006/08/01/reforma-energetica/>, acessado em 16/10/2014.

RIBEIRO, R.U.; LIBERATORI, J.W.C; WINNISHOFER, H. 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. 670-687, 2009.

RODRIGUES, E.L; BUENO, J.M.C. Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde II: Influence of the Co surface on selectivity. *Applied Catalysis A: General*, v.232, p. 147-158, 2002.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y.H. Interactions between Ni and  $\text{La}_2\text{O}_3$  in Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$  catalysts prepared using different Ni precursors. *Journal of Catalysis*, v.161, p.55-61, 1996.

SAIB, A. M. Preparation and Characterization of spherical Co/ $\text{SiO}_2$  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.

SALGE, J.R.; DELUGA, G.A.; SCHIMIDT, L.D. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 235, p.69-78, 2005.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C., NAVARRO, R.M., FIERRO, J.L.G. “Ethanol steam reforming over Ni/ $\text{MxOy-Al}_2\text{O}_3$  (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production”, *International Journal of hydrogen Energy*, v.32, p. 1462 – 1472, 2007.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênia. Rio de Janeiro, p. 196 – 198. 2011.

SILVEIRA, J. L., BRAGA, L. B., SOUZA, A. C. C. “The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2525–2534, 2009.

SONG, H.; MIRKELAMOGLU, B.; OZKAN, U.S. Effect of cobalt precursor on the performance of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, v. 382 - 1, pg. 58–64, 2010.

SOUZA M. O. G.; MOURA J. S.; RANGEL M. C. Efeito da adição de magnésio nas propriedades texturais de catalisadores à base de níquel e óxido de lantânio. *Revista Matéria* 12. p. 29 – 38. 2007.

SUN, J.; QIU, X. P.; WU, F.; ZHU, W. T.  $\text{H}_2$  from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$  and Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for fuel-cell application. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 30, p.437-445. 2005.

TIERNAN, M. J.; FESENKO, E. A.; BARNES, P. A.; PARKERS, G. M. B.; RONANE, M., The application of CRTA and linear heating thermoanalytical techniques to the study of supported cobalt oxide methane combustion catalysts, *Thermochim. Acta*, v. 379, p. 163-175, 2001a.

TONIOLO, F. S. Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para a Geração de Gás de Síntese. Tese. (Doutorado) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

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.

WANG, S.; LU, G.Q. Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.19, p.267-277, 1998.

WANG, Y.; LIANG, S.; CAO, A.; THOMPSON, R.L.; VESER, G. Au-mixed lanthanum/ cerium oxide catalysts for water gas shift. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, p.89-95, 2010.

WILKES, M.F.; HAYDEN, P.; BHATTACHARYA, A.K. Catalytic studies on ceria lanthana solid solutions I. Oxidation of methane. *Journal of Catalysis*, v. 219, p. 286–294, 2003.

XUAN, J.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D.Y.C.; NI, M.A. A review of biomass- derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p. 1301-1313, 2009.

ZHANG, B.; LI, DAO.; WANG, X. Catalytic performance of La-Ce-O mixed oxide for combustion of methane. *Catalysis Today*, v. 158, p. 348-353, 2010.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; YANG, G.; SUN, S.; TSUBAKI, N. Effects of impregnation solvent on Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for Fischer–Tropsch synthesis: a highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalt particles. *Appl Catal A*; v. 321, p. 79–85, 2007.



ZHANG, B., TANG, X. T.; LI, Y., CAI, W., XU, Y. SHENN, W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir e Ni. *Catalysis communications*, v.7, p.367-372, 2006.

ZHENXING, C.; WU, Q.; LI, J.; ZHU, Q.; Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catal. Today*, v.30, p.147- 155, 1996.