

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**Influência da adição de Co nas propriedades de catalisadores à base de Ni suportados em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  aplicados na reforma a vapor do ácido acético**

Stefanie Caroline Mayumi Mizuno

São Carlos  
2016

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**Influência da adição de Co nas propriedades de catalisadores à base de Ni suportados em  $MgAl_2O_4$  aplicados na reforma a vapor do ácido acético**

Stefanie Caroline Mayumi Mizuno

Dissertação apresentada no curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

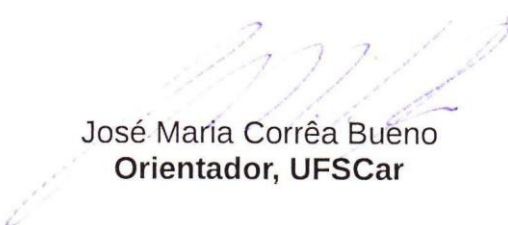
Co-orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos

2016

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE STEFANIE CAROLINE MAYUMI MIZUNO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 28 DE MARÇO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:



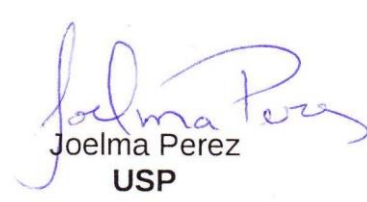
José Maria Corrêa Bueno  
**Orientador, UFSCar**



João Batista Oliveira dos Santos  
**Coorientador, UFSCar**



Gustavo Paim Valença  
**UNICAMP**



Joelma Perez  
**USP**

Dedico

:

*A Deus por ter me capacitado.*

*A família e amigos.*

*Ao anjinho Davi que foi recolhido prematuramente para os braços de Deus.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me capacitado e dado esta oportunidade de aprendizado. Obrigada pela graça e misericórdia.

Ao professor José Maria, pela orientação, oportunidade única de obter ricos conhecimentos e por me ensinar a ter paciência 'porque no fim as coisas se resolvem'. Muito obrigada pela paciência, por me atender todas as (muitas) vezes que bati em sua porta e por se tornar meu exemplo de profissional dedicado e pessoa humilde que demonstra respeito ao próximo.

Ao professor João Batista, pela orientação, por sempre me ouvir e aconselhar, sempre disposto a oferecer ajuda e uma palavra amiga.

Aos meus pais Adriana e Carlos que forjaram meu caráter e me ensinaram que ninguém é incapaz de realizar algo, que nessa vida tudo se aprende com a ajuda de Deus.

Ao meu amor e companheiro Henry, que esteve do meu lado, me ajudando desde a estudar Fenômenos do Transporte até me socorrer em dias difíceis me comprando uma Coca-cola e um chocolate. Eu te amo e obrigada por ser meu parceiro nesta jornada chamada vida.

A minha madrinha e minha tia Renata que mesmo de longe sempre me apoiaram e incentivaram dizendo que lugar de mulher é sim na universidade, e que com muito esforço podemos conquistar tudo o que sonhamos.

Aos meus irmãos Geisa, Anderson, Carlos e Maysa por todo o carinho e conselhos.

A toda minha família.

.A professora Clélia e professor Jean, pelo auxílio com o Laboratório de síntese de catalisadores heterogêneos do Departamento de Química da UFSCar.

Aos técnicos Ademir, Oscar, Rômulo e Eudoro pelo suporte.

Aos meus colegas de grupo que se tornaram amigos, Laís, Paula, Adriano, Taynara, Alexandre, André, Diego, Murillo e Alan que levarei para a vida toda, obrigada por tudo, pela comida, pelas risadas e amizade.

Um agradecimento especial à 'Lápis', 'Paula de Paula' (mãe Paula), 'Tatá' (Fubá) e 'Dri' (ranzinza), que me ensinaram muito ao longo desta jornada pelo apoio em diversos momentos e pelos cafés que deixavam o trabalho mais leve.

Ao Labcat Deq-UFSCar, onde o trabalho foi realizado em sua maioria. Agradeço tanto pelo espaço quanto pelo grupo que me acolheu muito bem. Obrigada, Hérika, Ingrid, Janete, Ananda, Marília, Alisson, Adriana, Aline, Aurélia, Pedro Paulo e todos os outros que fazem parte do grupo.

Aos meus colegas ingressantes do ano de 2014 do PPGEQ – UFSCar, em especial a Ingrid Motta, Aline Paranhos, Ana Clara Matias Alves, André Machado e Alexandre Baiotto.

A todos os professores que participaram da minha formação.

Ao CNPq (Processo 407030/2013-1) pelo apoio financeiro.

Ao LNLS pelo uso da linha XPD1 com a proposta XPD-19027.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Tomou Samuel uma pedra e pô-la entre Masfa e Sen, dando-lhe o nome de Eben-Ezer, pois disse: Até aqui nos socorreu o Senhor.”*

(I Samuel 7:12)

*“Aprenda a ter paciência, ok? Que as coisas sempre se resolvem.”*

(José Maria Corrêa Bueno)

## RESUMO

A reforma a vapor do ácido acético (RVAAc), um composto modelo da pirólise do bioóleo, foi estudada sobre catalisadores de Co-Ni suportados em  $MgAl_2O_4$  com diferentes razões Co/Ni, preparados por impregnação úmida incipiente. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, redução a temperatura programada, dessorção a temperatura programada e termogravimetria. Em reação, os catalisadores de Ni e Co sofreram uma oxidação parcial ao entrar em contato com a mistura reacional. A reação de cetonização ocorreu sobre o suporte de  $MgAl_2O_4$  e a presença de Co ou Ni alterou a rota de reação das espécies adsorvidas no suporte, o que suprimiu a formação de acetona. A quebra das ligações C-C foi favorecida na superfície Ni, resultando em espécies  $CH_x$ , as quais preferencialmente foram hidrogenadas a  $CH_4$  na presença de  $H_2$  em baixas temperaturas. Entretanto, na superfície Co com o aumento da temperatura as espécies  $CH_x$  foram decompostas em  $C^*$  e  $H^*$ . A adição de Co aos catalisadores de Ni inibiu a formação de  $CH_4$  e o acúmulo de carbono.

**Palavras chave:** Reforma a vapor. Ácido acético. Catalisador. Hidrogênio. Bimetálico.



## ABSTRACT

The steam reforming of acetic acid (SRACH), a model compound of pyrolysis-oil, was studied over  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -supported Co-Ni catalysts with different Co/Ni ratios, prepared by impregnation using the incipient wetness method. The catalysts were characterized by X-ray powder diffraction, temperature programmed reduction, temperature programmed desorption, and thermogravimetry. In the steam reforming reaction of AcH, both Ni and Co catalysts suffered partial oxidation due to contact with the reaction mixture. The ketonization reaction occurred on the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  support and the presence of Co or Ni changed the reaction pathway of species adsorbed on the support, which suppressed the formation of acetone. The cleavage of C-C bonds was favored on the Ni surface, resulting in  $\text{CH}_x$  species, which in the presence of  $\text{H}_2$  were preferentially hydrogenated to  $\text{CH}_4$  at low temperatures. On the other hand, on the Co surface the  $\text{CH}_x$  species were decomposed to  $\text{C}^*$  and  $\text{H}^*$  as the temperature increased. The addition of Co to Ni catalysts inhibited  $\text{CH}_4$  formation and carbon accumulation.

**Keywords:** Steam reforming. Acetic acid. Catalyst. Hydrogen. Bimetallic.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético.....	17
Figura 2 - Consumo final de energia por fonte no Brasil, ano de 2014..	22
Figura 3 - Evolução do consumo de energia primária no cenário de revolução energética.....	27
Figura 4 - Mecanismo de adsorção do ácido acético sobre filmes finos de NiO. ....	30
Figura 5 - Mecanismo de cetonização do ácido acético sobre ZrO <sub>2</sub> via ácido β-keto .....	33
Figura 6 - Esquema simplificado da unidade catalítica utilizada na realização de ensaios de RVAAc.....	41
Figura 7 - Difrátogramas obtidos para os catalisadores calcinados a) 20Ni; b) 8Ni; c) 2,5Co5,5Ni; d) 4Co4Ni; e) 5,5Co2,5Ni; f) 8Co. ....	44
Figura 8 - Difrátogramas obtidos para os catalisadores reduzidos a 750°C por 1 h, em a) 20Ni; b) 8Ni; c) 2,5Co5,5Ni; d) 4Co4Ni; e) 5,5Co2,5Ni; f) 8Co. ....	46
Figura 9 - Perfis de redução para os catalisadores calcinados e suporte. ....	48
Figura 10 - Perfil de dessorção do ácido acético adsorvido (a 50°C) sobre o suporte MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e catalisadores 8Ni, 8Co e 4Co4Ni reduzidos.....	49
Figura 11 - Efeito da temperatura na conversão de ácido acético em fase homogênea: a) sem a presença de H <sub>2</sub> O; b) razão H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> COOH = 4. F <sub>ácidoacético</sub> = 0,61 mL/min e P <sub>ácidoacético</sub> = 1,55 KPa. ....	51
Figura 12 - ensaios de RVAAc com os catalisadores e suporte. T <sub>R</sub> = 750°C. Razão molar H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> COOH = 4.....	54
Figura 13 - ensaios de RVAAc com os catalisadores e suporte sob a presença de H <sub>2</sub> . Tr = 750°C. Razão molar H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> COOH = 4..	55

Figura 14 - Espectros de DRIFT decompostos obtidos para o suporte $MgAl_2O_4$ pós-reação de estabilidade por 6 horas.....	57
Figura 15 - Análise termogravimétrica (ATG e DTA) realizadas nas amostras após teste de estabilidade em $550^\circ C$ por 6 horas.....	58
Figura 16 - Imagem de microscopia de transmissão do catalisador 8Co após RVAAC a $550^\circ C$ por 6 horas.....	60
Figura 17 - Imagem de microscopia de transmissão em alta resolução (HRTEM) do catalisador 8Ni após RVAAC a $550^\circ C$ por 6 horas.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as tecnologias de reforma. ....	26
Tabela 2 – Tipos de pirólise, condições e rendimentos.....	28
Tabela 3- Composição representativa do bio-óleo oriundo da pirólise rápida da biomassa seca de resíduos florestais. ....	30
Tabela 4. Relação dos catalisadores preparados. ....	37
Tabela 5 - Descrição das colunas utilizadas no cromatógrafo a gás.....	41
Tabela 6 - Diâmetro médio de partícula e parâmetros de rede dos catalisadores. ...	47
Tabela 7 - Taxa de formação de carbono para os catalisadores.....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
ATG	Análise Termogravimétrica
ATR	Auto Thermal Reforming
CCD	Charge Coupled Device
CFC	Cúbico de Face Centrada
DFT	Density Functional Theory
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DRX	Difração de Raios X
DTA	Differential Thermal Analysis
DTP	Dessorção a Temperatura Programada
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FWHM	Full Width at Half Maximum
HAADF	High-Angle Annular Dark Field
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
IPHE	International Partnership of H <sub>2</sub> and fuel cells in the economy
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MME	Ministério de Minas e Energia
PACT&I	Plano de Ação para Ciência, Tecnologia e Inovação
PEM	Proton Exchange Membrane
POX	Partial Oxidation
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
PROH <sub>2</sub>	Prog. de Ciência, Tec. e Inovação para uma Economia do H <sub>2</sub>

RTP	Redução à Temperatura Programada
RVAAc	Reforma a Vapor do Ácido Acético
SOAC	Solid Oxide Electrolyser Cell
SRAcH	Steam Reforming of Acetic acid
STEM	Scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
WGS	Water-Gas Shift
XPD	X-Ray Powder Diffraction

## SUMÁRIO

<b>2</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
4.1	Matriz Energética mundial .....	22
4.2	Produção de H <sub>2</sub> : cenário atual .....	24
4.2.1	Eletrólise .....	25
4.2.2	Reforma de hidrocarbonetos .....	25
4.2.3	Biomassa .....	27
4.2.4	Pirólise rápida da biomassa .....	28
4.3	Reforma catalítica a vapor de compostos derivados do bio-óleo .....	29
4.4	Reforma catalítica a vapor do ácido acético .....	30
4.4.1	Adsorção de ácido acético sobre metais e óxidos metálicos .....	30
4.4.2	Rotas reacionais .....	31
4.4.3	Catalisadores ativos para reforma a vapor do ácido acético .....	33
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
5.1	Preparação dos catalisadores .....	36
5.1.1	Síntese do MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	36
5.1.2	Impregnação do metal .....	36
5.2	Caracterização .....	37
5.2.1	Redução à temperatura programada (RTP) .....	37
5.2.2	Difração de raios-x (DRX) .....	37
5.2.3	Análise termogravimétrica (ATG) .....	38
5.2.4	Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) .....	39
5.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão .....	39
5.3	Avaliação catalítica .....	40
5.3.1	Dessorção à temperatura programada (DTP) .....	40

5.3.2	<i>Sistema experimental</i> .....	40
5.3.3	<i>Ativação dos catalisadores e condições reacionais</i> .....	42
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
6.1	Difração de Raios X (DRX).....	44
6.2	Redução à temperatura programada (RTP).....	47
6.3	Dessorção à temperatura programada (DTP).....	49
6.4	Avaliação catalítica .....	51
6.4.1	Decomposição térmica do ácido acético à temperatura programada 51	
6.4.2	Reforma a vapor do ácido acético à temperatura programada.....	53
6.5	Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	56
6.6	Análise Termogravimétrica (ATG).....	58
6.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	60
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>63</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>64</b>



## 2 INTRODUÇÃO

A dependência de combustíveis fósseis como principal fonte de energia tem levado a uma iminente crise energética e a vários problemas ambientais devido às emissões de poluentes. O aumento da demanda energética acelera o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e a sua queima libera gases de combustão ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ ) e outros gases tóxicos, tais como  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  que contribuem efetivamente para o agravamento do efeito estufa e fenômenos como a chuva ácida [1].

Combustíveis alternativos, produzidos a partir de fontes renováveis, têm sido objeto de inúmeras pesquisas. A utilização desses combustíveis pode diminuir a dependência por fontes fósseis, evitando assim os problemas ambientais causados por gases de combustão. Dentre os combustíveis alternativos, o etanol e a biomassa têm um destaque relevante na matriz energética brasileira [2].

A aplicação do hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) como vetor energético é considerada por muitos especialistas como uma alternativa que apresenta baixíssimos impactos ambientais locais. Entretanto, o  $\text{H}_2$  não é encontrado na natureza na forma livre, e deve ser produzido por algum processo, uma vez que ele se encontra normalmente ligado a algum outro elemento ou composto químico [1]. A Figura 1 ilustra as possíveis rotas para produção e utilização do  $\text{H}_2$  como vetor energético.

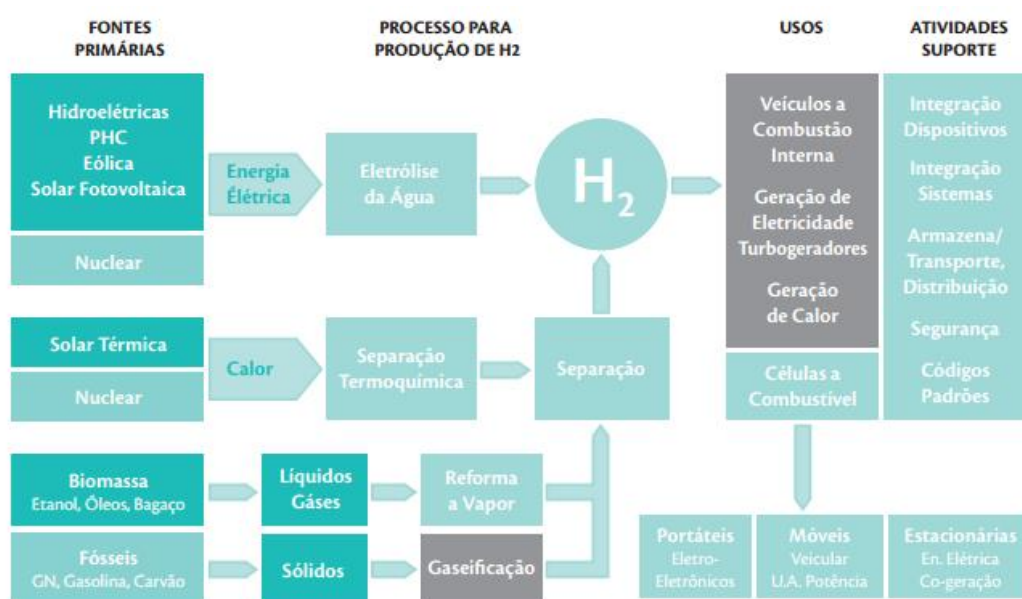


Figura 1- Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético.

Fonte: adaptado de Centro de Gestão e Estudos Estratégicos [3].

Atualmente, já existem tecnologias de processamento de combustível que convertem gasolina e metanol em uma corrente rica em  $H_2$ , que pode ser aplicada diretamente em células a combustível. Entretanto, a reforma do gás natural, que é constituído principalmente de metano, é o método mais comum de produção de  $H_2$  para uso comercial.

A eletrólise, separação da água em  $H_2$  e oxigênio, também é um método utilizado atualmente e seu uso comercial é datado desde 1890. No entanto, a eletrólise é a que apresenta maior custo para a produção de  $H_2$  em larga escala, assim, outros métodos de produção de  $H_2$ , como a reforma de hidrocarbonetos e derivados de biomassa, gaseificação de biomassa e a fermentação de biomassa, chamam atenção [4].

Existem várias definições do termo biomassa, entre elas: a quantidade total de matéria orgânica viva em nosso sistema ecológico; o material das plantas produzido constantemente pela fotossíntese; a massa das células de plantas, animais e micro-organismos usados como matérias-primas em processos microbiológicos [5] e ela pode ser utilizada para produzir  $H_2$  ou um gás rico em  $H_2$  através de diferentes técnicas, tais como, a digestão anaeróbia, fermentação, transformação metabólica, conversão supercrítica, gaseificação e pirólise. Comparado com outras vias, a gaseificação e a pirólise são tecno-economicamente viáveis no cenário atual [6].

A pirólise rápida de biomassa é uma tecnologia para a produção de bio-óleo com rendimento superior a 70% em peso de biomassa anidra. O bio-óleo é uma mistura aquosa complexa de aldeídos, álcoois e ácidos juntamente com carboidratos mais complexos e materiais oligoméricos derivados de lignina [7].

O uso do bio-óleo como fonte de energia possui certas vantagens, como maior densidade de energia do que a biomassa, fácil armazenamento, transporte e flexibilidade para ser usado como combustível líquido renovável ou para a produção de produtos químicos. Porém, essa mistura de hidrocarbonetos, rica em oxigênio e aromáticos, é muito instável e precisa passar por tratamentos antes de poder ser utilizada como um combustível [8].

A produção de bio-óleo por pirólise rápida de biomassa seguida de sua reforma a vapor com a finalidade de obter  $H_2$  é considerado um dos mais promissores métodos para a produção de  $H_2$  [9].

Entretanto, Wang e colaboradores [7] reportaram que reformar os oxigenados complexos como o bio-óleo é quimicamente possível, mas exige a utilização de alta razão vapor de água/carbono. Isto se deve a rápida desativação do catalisador devido ao acúmulo de carbono na superfície, visto que vários compostos oxigenados presentes no bio-óleo sofreriam quebra de ligações C-C simultaneamente levando ao coqueamento. Os autores ainda relatam que só uma grande oferta de espécies OH e H, ou seja, uma alta alimentação de vapor de água suprimiria ou minimizaria a formação de coque, aumentando assim a taxa de oxidação do carbono acumulado.

Devido à alta complexidade da mistura do bio-óleo, estabelecer os requisitos para que um catalisador seja ativo e estável durante todo o processo de reforma não é simples. Portanto, uma abordagem mais realista seria estabelecer correlações estrutura-atividade do catalisador com base em estudos realizados utilizando-se componentes individuais contidos no bio-óleo. O ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , HAc) é um dos principais componentes do bio-óleo (até 32% em peso) e por este motivo é o composto modelo escolhido para este trabalho [10].

Intenso estudo sobre a reforma a vapor do etanol, como um exemplo de uma molécula-modelo do bio-óleo, tem sido realizado e espera-se que os catalisadores utilizados apresentem a capacidade de quebrar ligações C-H, C-C, e O-H, com recombinação de fragmentos produzindo  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Este mesmo comportamento é esperado para catalisadores empregados na reforma a vapor do ácido acético (RVAAc) [11].

Os catalisadores à base de metais nobres como o Ir, Ru e Rh são os melhores candidatos para a reforma a vapor, pois apresentam grande capacidade de quebrar ligações C-C [12,13], no entanto, o elevado custo dos metais nobres os tornam inviáveis em uma futura aplicação industrial. Por outro lado, metais como o Ni e Co são notáveis por seu baixo custo e eficácia na quebra de ligações C-C. O seu desempenho, contudo, é limitado devido a forte desativação por deposição de carbono e, no caso dos catalisadores de Co desativação devido à oxidação da fase ativa [14-16].

Variáveis incluindo a temperatura de reação, razão água/ácido acético, tamanho de partícula, natureza do metal ativo, o suporte e a composição de

catalisador afetam o desempenho catalítico [11,17-19], o rendimento de H<sub>2</sub> e a deposição de carbono [11,14-18,20].

Para RVAAc, catalisadores bimetálicos de Ni-Co apresentam melhor desempenho catalítico do que os catalisadores monometálicos de Ni e Co [11,14,18].

Skopljak colaboradores [21-23] explicam o melhor desempenho para catalisadores bimetálicos de Ni-Pt utilizando cálculos DFT e relatam que a presença de uma monocamada de Ni sobre a superfície de Pt (111) desloca o centro da banda d para mais próximo do nível de Fermi, aumentando as interações com os adsorbatos. O mesmo é esperado quando o Co é adicionado ao Ni: um aumento da energia de ligação dos intermediários da reação na superfície do metal, o que impede o rearranjo destas espécies de superfície formando e dessorvendo subprodutos.

Assim, uma maior atividade na quebra de ligações C-H e C-C em relação ao catalisador monometálico de Ni pode ser alcançado, o que é conveniente para reforma do ácido acético [11,24,25].

O mecanismo reacional para reforma a vapor de ácido acético foi proposto usando cálculos DFT para Co [26,27], Pt[28] e Ni[29]. Os resultados indicam que a quebra das ligações C-H e C-O é favorecida em relação ao C-C, diferente do mecanismo proposto para o etanol, cuja decomposição de etanol ocorre através do intermediário acetaldeído e a cisão de ligações C-C é favorecida gerando espécies CH<sub>x</sub> e CO adsorvidas que são transformadas em CH<sub>4</sub> e CO [24].

No presente trabalho, o estudo da RVAAc foi realizado sobre uma série de catalisadores de Ni-Co suportados em MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com diferentes composições metálicas de Co-Ni. A avaliação da influência da adição de Co sobre as propriedades de catalisadores de Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi realizada.

## OBJETIVOS

Estudar a influência da adição de Co sobre as propriedades de catalisadores de Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aplicados na reforma a vapor do ácido acético.

Compreender a influência da adição de Co sobre as rotas reacionais envolvidas na reação de reforma a vapor do ácido acético.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Será descrito nesta seção o estado da arte da reforma a vapor do ácido acético, os metais e suportes mais utilizados e os problemas mais reportados, além do cenário da matriz energética mundial justificando também a relevância deste trabalho.

#### 3.1 Matriz Energética mundial

A Figura 2 apresenta o consumo final de energia no Brasil por fonte para o ano de 2014. Os resultados foram compilados pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE).

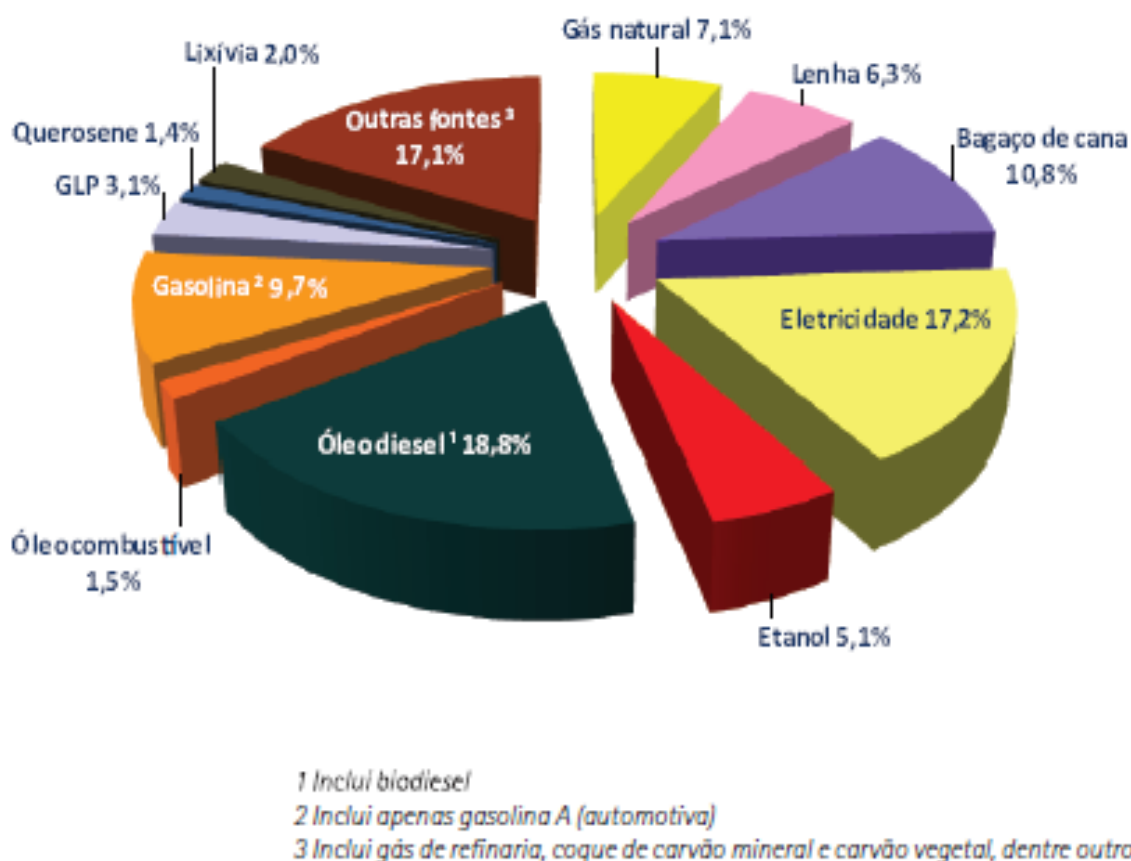


Figura 2 - Consumo final de energia por fonte no Brasil, ano de 2014. Fonte: adaptado de Ministério de Minas e Energia – MME [2].

De acordo com a Figura 2, observa-se que a dependência de combustíveis fósseis da matriz energética brasileira passa de 50%, indicando que o país depende principalmente de combustíveis não renováveis. Este é um cenário

crítico, já que o Brasil não é autossuficiente em petróleo e desavenças políticas mundiais provocam flutuações no preço desequilibrando a economia do país.

Apesar da descrição acima se tratar apenas do Brasil, é importante ressaltar que o cenário mundial também se aproxima deste contexto, o que nos incita a buscar alternativas renováveis para suprir a matriz energética em longo prazo. As fontes renováveis de energia estão em ascensão e se reabastecem em tempo hábil para consumo e podem ser utilizadas aliadas a uma tecnologia adequada para produção de energia em quantidades previsíveis, de acordo com a demanda. Entretanto, o maior benefício dos sistemas energéticos renováveis é a diminuição da poluição ambiental. O elevado potencial das fontes renováveis no mundo evidencia a oportunidade em se utilizar aquelas com menores impactos ambientais, em particular no Brasil, onde os potenciais hidráulico, solar e eólico são elevados e o etanol da cana-de-açúcar é produzido a preços competitivos [30].

A utilização do  $H_2$  como um vetor energético produzido a partir de biomassas e biocombustíveis (como o etanol) ou utilizando a energia elétrica produzida a partir de fontes renováveis, transformando eletricidade em energia transportável e armazenável, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível na conversão do  $H_2$  em energia elétrica [3].

Uma célula combustível é uma célula eletroquímica, basicamente uma bateria em que é consumido um combustível e é liberada energia. É considerada uma bateria em que os reagentes são alimentados continuamente. Os reagentes típicos são o  $H_2$  e o oxigênio. O  $H_2$  é fornecido do lado do anodo e o oxigênio do lado do catodo [3].

Com relação à utilização energética do  $H_2$ , esta pode ocorrer em diversos sistemas e tecnologias. Há atualmente grande interesse nas aplicações veiculares e na geração distribuída de eletricidade. A tecnologia de células a combustível para uso veicular apresenta destacada vantagem, tendo em vista as maiores eficiências desses sistemas, alcançadas pela união da célula a combustível com motor elétrico e, sobretudo, emissões de gases locais praticamente nulas [3].

Por iniciativa dos Estados Unidos, através de seu Departamento de Energia, foi estabelecida em novembro de 2003 a Parceria Internacional para a Economia do  $H_2$  (IPHE), que é um esforço internacional com propósito de organizar

e efetivamente implementar a pesquisa internacional, o desenvolvimento, as atividades de utilização comercial e demonstração, relacionadas ao H<sub>2</sub> e a tecnologia das células a combustível. Os parceiros que compõem a IPHE são: Alemanha, Austrália, Áustria, Brasil, Canadá, China, Comissão Européia, Federação Russa, Estados Unidos, França, Índia, Islândia, Itália, Japão, Noruega, República da Coreia e Reino Unido, Nova Zelândia e África do Sul. O IPHE fornece um fórum para promover políticas, normas e padronizações técnicas comuns que podem acelerar a transição a custo efetivo para uma economia do H<sub>2</sub> e educar e informar os interessados e o público em geral dos benefícios e desafios, integrando as tecnologias relacionadas ao H<sub>2</sub> no mercado [31].

Os investimentos brasileiros, de origem pública e privada, em tecnologias para produção, armazenamento e aplicação do H<sub>2</sub> como vetor energético, entre 1999 e 2007, totalizaram cerca de R\$ 134 milhões, o que corresponde de 25% a 35% dos investimentos individuais realizados por Rússia, Índia, China ou Coreia do Sul, e de apenas 3% a 5% dos investimentos de Japão, União Européia ou EUA [3]. No Brasil existem projetos como o Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para uma Economia do Hidrogênio (ProH<sub>2</sub>) que está inserido no Plano de Ação para Ciência, Tecnologia e Inovação (PACT&I) e no ano de 2012 já contavam com 40 grupos de pesquisa filiados a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). Seu objetivo é o desenvolvimento de ações que permitirão criar tecnologia brasileira nos sistemas de energia, tendo-se por base as células combustíveis para a produção de energia elétrica de forma eficiente e com menor impacto ambiental [32].

### **3.2 Produção de H<sub>2</sub>: cenário atual**

A produção mundial de H<sub>2</sub> atinge cerca de 40 milhões de m<sup>3</sup> por ano, quantidade que tende a dobrar a cada década. O H<sub>2</sub> produzido atualmente é destinado principalmente às refinarias de petróleo que utilizam o H<sub>2</sub> para produzir combustíveis a partir do hidrocraqueamento do petróleo e nos processos de dessulfurização, mas também há utilização do H<sub>2</sub> na fabricação de fertilizantes, na indústria alimentícia, no processo de fabricação de semicondutores, dentre outros,



sendo que 95% do  $H_2$  é produzido a partir de combustíveis fósseis, como a reforma a vapor do metano [3].

Os principais métodos, industriais e em desenvolvimento, para produção de  $H_2$  são descritos nos tópicos posteriores.

### 3.2.1 Eletrólise

A separação da água em sua forma mais simples usa uma corrente elétrica passando por dois eletrodos para quebrar a água em  $H_2$  e oxigênio. Eletrolisadores comerciais de baixa temperatura têm eficiência de 56-73% (70 kWh / kg de  $H_2$  a 1 atm e 25 °C). Trata-se, essencialmente, da conversão da energia elétrica para energia química na forma de  $H_2$ , com oxigênio como um útil subproduto. A tecnologia de eletrólise mais comum é a de base alcalina, mas a eletrólise de membrana de troca de prótons (PEM) e as células de eletrólise de óxido sólido (SOEC) são emergentes. Eletrolisadores SOAC são os mais eficientes eletricamente, mas é a tecnologia menos desenvolvida dentre as outras [2].

A tecnologia SOAC tem desafios com corrosão, selos, ciclos térmicos, e migração de cromo, já os eletrolisadores PEM são mais eficientes do que as pilhas alcalinas, não têm os selos de corrosão e os mesmos problemas que SOAC, mas custam mais do que os sistemas alcalinos. Sistemas alcalinos são os mais desenvolvidos e com menor custo de capital, mas possuem a menor eficiência e maiores custos de energia elétrica [2].

Atualmente, a eletrólise é o mais caro método para produção em larga escala de  $H_2$ . Apesar de partir de uma matéria prima renovável, se fontes não renováveis forem utilizadas para aprovisionar a eletricidade para eletrólise, na verdade, este método resultaria em emissões de poluentes mais elevadas em comparação com a reforma do metano, o processo industrial mais utilizado atualmente para produção de  $H_2$  [2].

### 3.2.2 Reforma de hidrocarbonetos

As três principais técnicas usadas para produzir  $H_2$  a partir da reforma de hidrocarbonetos consistem em: reforma a vapor, oxidação parcial (POX), e

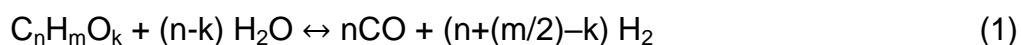
reforma autotérmica (ATR). A reforma é um processo que produz uma corrente de gás composta principalmente por H<sub>2</sub>, dióxido de carbono e monóxido de carbono. A Tabela 1 resume as vantagens e desafios de cada um desses processos.

Tabela 1 - Comparação entre as tecnologias de reforma.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Reforma a vapor	Vasta experiência industrial O oxigênio não é necessário Menor temperatura no processo Melhor razão H <sub>2</sub> /CO para a produção de H <sub>2</sub>	Emissões atmosféricas mais altas
Reforma autotérmica	Temperatura do processo mais baixa do que POX Baixo methane slip <sup>1</sup>	Limitada experiência comercial Requer ar ou oxigênio
Oxidação Parcial	Diminuição da exigência de dessulfurização Sem necessidade de catalisador Baixo methane slip	Temperaturas muito elevadas Baixa razão H <sub>2</sub> /CO Formação de fuligem

Fonte: Adaptado de Holladay et al. 2009 [2].

Dentre as três tecnologias de reforma apresentadas acima, a reforma a vapor de hidrocarbonetos é a que oferece mais vantagens. Entretanto necessita de uma fonte de calor externa, mas possui uma temperatura de operação mais baixa do que a POX e ATR, não necessita de oxigênio e produz uma corrente com alta relação H<sub>2</sub>/CO (3:1). Porém, a reforma a vapor possui a maior emissão de CO dos três processos apresentados, assim faz-se o uso de um ou mais reatores *water-gas shift* (reatores WGS), tipicamente um reator a alta temperatura e outro a baixa temperatura, a fim de conter a emissão de CO e otimizar a produção de H<sub>2</sub> [2]. A reforma a vapor de compostos oxigenados ocorre de acordo com a equação genérica (1):



A Equação 2 de deslocamento gás-água (*water-gas shift*) ocorre simultaneamente, fazendo parte do processo:

<sup>1</sup> Methane slip é o metano que não é utilizado como um combustível num motor e, basicamente, escapa para a atmosfera.



De acordo com a equação 1, o rendimento máximo de  $\text{H}_2$  que pode ser obtido pela reforma de compostos oxigenados (correspondendo a conversão total a  $\text{CO}_2$ ) é igual a  $2+(m/2n)-(k/n)$  moles por mol de carbono na alimentação. Na realidade, esse valor é sempre menor, pois as duas reações, tanto da reforma, quanto a de deslocamento de água são reversíveis. Em alguns casos, alguns subprodutos são formados em quantidades consideráveis, de acordo com a natureza do catalisador e das condições de reação usadas [5].

### 3.2.3 Biomassa

Durante o processo de fotossíntese, as plantas absorvem dióxido de carbono da atmosfera e água para produzir gás oxigênio e biomassa. A biomassa seca em sua maioria contém carbono,  $\text{H}_2$  e oxigênio com fórmula química geral  $[\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,6}]_n$  e é considerada um polímero carboidrato. O uso de derivados e da biomassa como combustível leva a liberação de  $\text{CO}_2$  para o ambiente, que é reutilizado no crescimento do próximo lote de biomassa de maneira cíclica, por esta razão, a biomassa é aceita como uma das chaves para fonte de energia sustentável no futuro [33]. A Figura 3 mostra as projeções para o uso de recursos renováveis como fonte de combustível até 2050.

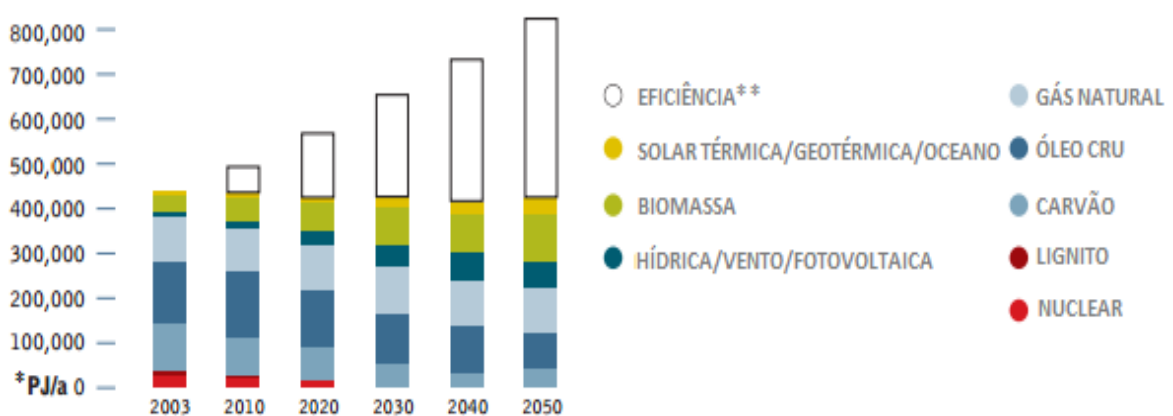


Figura 3 - Evolução do consumo de energia primária no cenário de revolução energética. Fonte: adaptado de Centro de Gestão e Estudos Estratégicos [3].

A biomassa, quando aquecida a altas temperaturas com ausência de oxigênio, é convertida em gás, em partes sólidas e produtos líquidos. O líquido produzido chamado bio-óleo ou óleo de pirólise é tipicamente marrom, vermelho escuro ou preto com a densidade em torno de 1,2 kg/L. O bio-óleo contém tipicamente 14-33 % em peso de água, que não pode ser removida por métodos convencionais, tal como destilação. O calor de combustão do bio-óleo é geralmente de 15-22 MJ/kg, isto é menor do que o convencional óleo combustível 43-46 MJ/kg, o que se deve principalmente a presença de compostos oxigenados no bio-óleo [34].

### 3.2.4 Pirólise rápida da biomassa

Pirólise é um processo datado desde os tempos dos antigos egípcios, quando barcos de calafetagem e certos agentes de embalsamamento foram feitos por este método. Os processos de pirólise foram melhorados e são empregados na produção de carvão. Em meados de 1980, os pesquisadores descobriram que seu rendimento líquido poderia ser aumentado usando pirólise rápida, onde uma matéria-prima de biomassa é aquecida a uma taxa rápida e os vapores produzidos são condensados rapidamente [35].

A Tabela 2 apresenta os tipos de pirólise existentes, as condições aplicadas e seus rendimentos.

Tabela 2 – Tipos de pirólise, condições e rendimentos.

<b>Pirólise</b>	<b>Condição</b>	<b>Líquido</b>	<b>Gás</b>	<b>Sólido</b>
Rápida	~500°C, residência ~1s	75%	13%	12% carvão
Intermediária	~500°C, residência~10- 30s	50%	25%	25% carvão
Carbonização (lenta)	~400°C, residência ~dias	30%	35%	35% carvão

Fonte: Adaptado de Bridgwater 2012 [36].

Temperaturas mais baixas no processo e tempos de residência elevados favorecem a produção de carvão vegetal, enquanto gases e líquidos são formados em maior quantidade utilizando-se temperaturas elevadas e baixo tempo

de residência. A pirólise rápida para a produção de líquidos é de particular interesse, pois o bio-óleo produzido pode ser armazenado e transportado com maior facilidade e utilizado para produzir energia, combustíveis e produtos químicos [36]. Além disso, o bio-óleo é um promissor candidato para a produção de  $H_2$  a partir da reforma a vapor.

### 3.3 Reforma catalítica a vapor de compostos derivados do bio-óleo

O uso da tecnologia de reforma catalítica a vapor do bio-óleo para produção de  $H_2$  tem as seguintes vantagens: (i) o bio-óleo líquido tem densidade de energia significativamente mais elevada e é muito mais fácil coletar, armazenar e transportar do que biomassa sólida, o que resolve os problemas da recolha, armazenagem e transporte de matérias-primas de biomassa; (ii) esta tecnologia produz um gás rico em  $H_2$  e alto valor agregado por produtos, que pode melhorar a economia de todo o processo [37].

Rioche e colaboradores [38] estudaram a reforma a vapor do bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de madeira de faia ao longo de um conjunto de catalisadores à base de metais nobres (Rh, Pt e Pd) e reportaram a desativação dos catalisadores devido a formação de coque e relataram também que a presença de  $O_2$  no sistema favoreceu a desativação. Essas dificuldades na reforma a vapor do bio-óleo estão associadas à alta complexidade da sua composição. A Tabela 3 mostra a composição representativa do bio-óleo oriundo da pirólise rápida da biomassa seca de resíduos florestais. O bio-óleo possui diversos compostos como água, derivados de lignina, ácidos carboxílicos, cetonas e outros, assim, estabelecer os requisitos para que um catalisador seja ativo e estável durante todo o processo de reforma não é simples.

Portanto, uma abordagem mais realista seria estabelecer correlações estrutura-atividade do catalisador com base em estudos realizados utilizando componentes individuais contidos no bio-óleo. O ácido acético ( $CH_3COOH$ , HAc) é um dos principais componentes de bio-óleo e por este motivo é o composto modelo escolhido para este trabalho [10].

Tabela 3 - Composição representativa do bio-óleo oriundo da pirólise rápida da biomassa seca de resíduos florestais.

Composto	Concentração em peso (%)
<b>Ácidos</b>	<b>7,9</b>
Acético	6,01
Outros	1,89
<b>Aldeídos, cetonas, furanos e piranos</b>	<b>15,9</b>
<b>Açúcares (em água)</b>	<b>27,1</b>
<b>Derivados de lignina</b>	<b>28,7</b>
<b>Extrativos (triglicerídeos, resina e outros)</b>	<b>20,4</b>

Fonte: adaptado de Oasmaa et al. 2015 [39].

### 3.4 Reforma catalítica a vapor do ácido acético

#### 3.4.1 Adsorção de ácido acético sobre metais e óxidos metálicos

Um dos primeiros trabalhos encontrados na literatura sobre adsorção de ácido acético sobre Ni(111) foi o de Schoofs e Benziger [40] realizado em 1984. Os resultados indicaram que o monômero de ácido acético adsorve na superfície do níquel na forma de acetato e H<sub>2</sub>. Com o aumento da temperatura, o passo seguinte seria dado pela decomposição do acetato em CO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> adsorvido, que se decomporia posteriormente em H e C.

Em 1994 Langell e colaboradores [41] realizaram ensaios de adsorção de ácido acético sobre filmes finos de NiO (111) e também observaram a formação de acetato e H<sub>2</sub> adsorvidos em baixas temperaturas e sugeriram um mecanismo de adsorção em que o ácido reage com uma hidroxila na superfície para formar acetato através de uma reação de condensação (Figura 4).

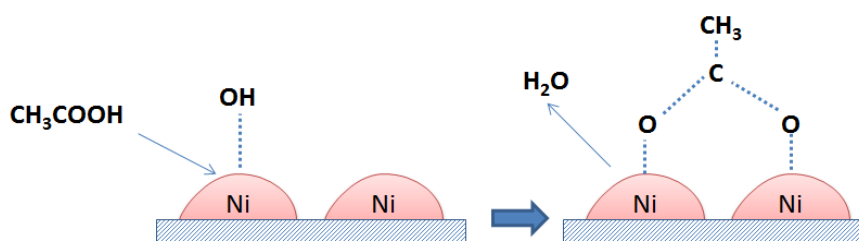
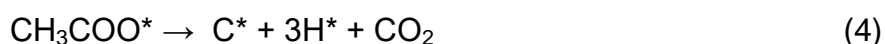


Figura 4 - Mecanismo de adsorção do ácido acético sobre filmes finos de NiO. Fonte: adaptado de Langell et. al. 1994[41].

Na decomposição de ácido acético sobre a superfície de Pd (110), Bowker e colaboradores [42] relatam que o passo inicial se dá pela adsorção do ácido na forma de acetato (Eq.3) que se liga a dois sítios adjacentes, que posteriormente se decompõe em H<sub>2</sub> e C\* e CO<sub>2</sub> (Eq. 4, 5).



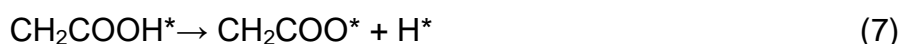
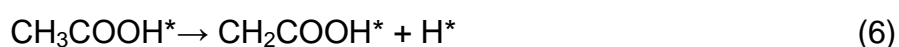
Chen e colaboradores [43] mostram que em baixas temperaturas o ácido acético reage com a superfície de Al(111) para formar um acetato de superfície. Os autores ainda relatam que superfícies de alumínio têm forte reatividade e afinidade com oxigênio e, portanto, quebrar a ligação O-H do ácido mesmo em baixa temperatura é plausível.

Interações do ácido acético sobre a superfície outros metais como Rh [44] e Au/Pd [45] foram estudadas utilizando técnicas como dessorção à temperatura programada (TPD) e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) e todos os trabalhos sugerem a que o ácido acético adsorve na forma de acetato e H (Eq.3).

Os trabalhos apresentados acima têm como embasamento ensaios reacionais e ambos sugerem que o ácido acético inicialmente interage com a superfície do metal ou óxido metálico formando acetato e hidrogênio adsorvidos.

### 3.4.2 Rotas reacionais

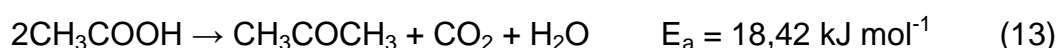
Li e colaboradores [26] ao estudarem a decomposição ácido acético sobre a superfície de Co através de DFT sugeriram que o caminho mais favorável é a adsorção do ácido acético sobre o metal através da hidroxila (Eq.6) e posterior abstração de um H do C- $\alpha$  (7) levando à formação de CH<sub>2</sub> e CO (Eq. 8 e 9):



O radical  $\text{CH}_2^*$  pode tomar duas diferentes rotas: (i) ser hidrogenado a  $\text{CH}_4$  (Eq. 10); (ii) se submeter a sucessiva desidrogenação e levando a formação de carbono adsorvido ( $\text{C}^*$ ) (Eq.11). O carbono depositado na superfície é oxidado pelos átomos de  $\text{O}^*$  fornecidos pela água limpando a superfície do catalisador (Eq.12):



Outra rota alternativa é a cetonização do ácido acético. Termodinamicamente, a reação de cetonização é mais viável do que a desidratação. Por exemplo, a desidratação do ácido acético para produzir ceteno tem uma entalpia de reação de  $132,30 \text{ kJ mol}^{-1}$  ao passo que a cetonização do ácido acético para produzir acetona tem uma entalpia de  $18,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por isso a reação de cetonização é uma rota alternativa muito relatada para a conversão de ácido acético sobre amostras de óxido policristalinos [46]. A cetonização é uma reação em que duas moléculas de ácido acético se ligam produzindo a cetona simétrica (acetona) gerando também água e  $\text{CO}_2$  como produtos conforme a equação universal (Eq. 13) [17]:



O mecanismo de formação de acetona a partir do ácido acético sobre  $\text{ZrO}_2$  foi proposto por Pulido e colaboradores [47] através de cálculos de DFT no qual a cetonização do ácido acético ocorre via intermediário ácido  $\beta$ -keto e por fim resulta na dessorção de acetona,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 5).



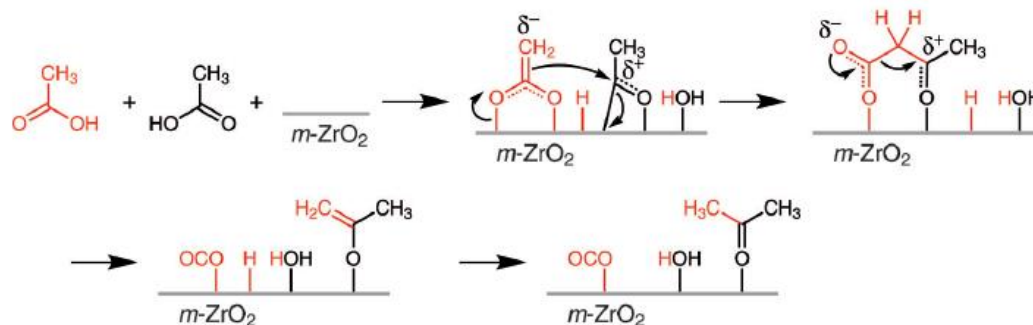


Figura 5 - Mecanismo de cetonização do ácido acético sobre  $ZrO_2$  via ácido  $\beta$ -keto. Fonte: Adaptado de Pulido et al. [46].

Gursahani e colaboradores [48] também propuseram uma rota reacional para a conversão de ácido acético sobre Pt suportada em sílica também através de estudos de DFT e obtiveram resultados similares de Wang e colaboradores [27]. Além disso, medidas de espectroscopia de perda de energia de elétrons foram realizadas e estabeleceu-se que o ácido acético adsorvido se dissocia sobre Pt (111) a 225 K para formar espécies acetato ( $CH_3COO$ ).

Os trabalhos teóricos apresentados acima indicam que o sistema rotas reacionais envolvidas na reforma a vapor do ácido acético não é trivial e depende de vários fatores como condições reacionais e metal utilizado [26,29,46,48].

### 3.4.3 Catalisadores ativos para reforma a vapor do ácido acético

No geral, um catalisador utilizado em reações de reforma a vapor para a geração de  $H_2$  é constituído de partículas de metais de transição e/ou metais nobres (ou seus óxidos) suportados numa matriz de óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras ou alumínio e silício. No entanto, a maior dificuldade das reações para a produção de  $H_2$  é encontrar catalisadores estáveis, ou seja, resistentes ao acúmulo de carbono e seletivos para a formação de  $H_2$  [49].

Os catalisadores utilizados na RVAAc são principalmente à base de Ni, mas diferentes metais têm sido estudados na RVAAc, tais como Rh, Pt, Ru, Cu, Zn, Pd e Co [10, 27, 38, 50-53].

Os estudos da RVAAc para a geração de  $H_2$  centram-se em catalisadores à base de Ni suportados em óxidos metálicos, especialmente sobre a alumina com modificações no suporte por meio da adição de agentes promotores

como óxidos de Mg, Ce e La com o objetivo de reduzir a formação de depósitos de carbono [52,53].

Os catalisadores de Ni são considerados atrativos se comparado a outros metais pelo fato de serem de baixo custo, apresentarem boa atividade, por proporcionar a quebra das ligações C-C e ter baixa interação com a água, favorecendo a produção de H<sub>2</sub>. Por outro lado, forma intermediários CH<sub>x</sub>\* na sua superfície, o que favorece a reação de hidrogenação, que tem como principal produto o CH<sub>4</sub>, um gás indesejável nas reações de reforma a vapor [54].

Takanabe e colaboradores [10] realizaram ensaios de reforma a vapor do ácido acético sobre catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub> e reportaram alta atividade. Entretanto a desativação do catalisador ocorreu rapidamente devido ao acúmulo de carbono na superfície do catalisador oriundo do rompimento das ligações C-C do ácido acético.

Hu e Lu [55] estudaram catalisadores de Ni e Co suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e observaram que o catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o mais ativo e estável na reforma a vapor do ácido acético. Os autores observaram que no catalisador de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorreu desativação por formação de carbono e por oxidação do cobalto metálico.

A fim de solucionar ou diminuir o problema de formação de carbono sobre os catalisadores, a adição de promotores óxidos como LaO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e MgO [17, 51-53], tem sido reportada. Basagiannis e Verykios [52] relataram que a adição de MgO sobre o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inibiu o acúmulo de carbono durante a reforma a vapor do ácido acético, mas com decréscimo no rendimento de H<sub>2</sub>.

Catalisadores bimetálicos também tem sido utilizados em reações de reforma com o objetivo de diminuir a desativação do catalisador por formação de carbono na superfície ou por oxidação da fase metálica. Zanchet e colaboradores [11] relataram que para a reforma a vapor do etanol a adição de Co a catalisadores de Ni resulta em um deslocamento da banda d para mais próximo do nível de Fermi, proporcionando uma ligação mais forte com os adsorbatos o que ocasiona um aumento da atividade em relação ao rompimento de C-C e C-H se comparado aos monometálicos.

O oposto é esperado em ligas em que o centro da banda d é deslocado para mais longe do nível de Fermi, tal como Cu-Co, Cu-Ni e Pt-Co. No entanto, o impacto da mudança da banda d sobre o acúmulo de carbono ainda não é bem

esclarecido já que depende também da atividade relativa para a oxidação de carbono com  $H_2O$  [11, 21-23].

Já para a reforma a vapor do ácido acético, Hu e Lu [49] prepararam catalisadores bimetálicos contendo Ni e Co e testaram a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma razão de água:ácido acético de 7,5:1,0, por 70 h. O catalisador contendo uma razão molar de 0,25:1,0 de Ni:Co foi o mais estável e os autores concluíram que a temperatura de reação e a razão água:ácido acético tem influência sobre a conversão e a distribuição de produtos.

Pant e colaboradores [16] estudaram a reforma a vapor de ácido acético em um leito fixo sobre catalisadores à base de níquel-cobalto. Entre os três catalisadores testados, o catalisador de Ni-Co (0,25:1) foi o mais eficaz se comparado com o Ni-Co/ $CeO_2$ - $ZrO_2$  e 17%Ni/ $La_2O_3$ / $Al_2O_3$ . A seletividade para  $H_2$  e  $CO_2$  sobre o catalisador Ni-Co foi maior do que para Ni-Co/ $CeO_2$ / $ZrO_2$  e 17%Ni/ $La_2O_3$ / $Al_2O_3$ . Os autores também concluíram que a reação de reforma a vapor foi a reação dominante ao invés da metanação ou WGS reversa, isto para o catalisador bimetálico.

Os trabalhos apresentados acima sugerem que catalisadores bimetálicos possuem bom desempenho e estabilidade. Assim, neste trabalho propomos sintetizar catalisadores à base de Ni e adicionar Co obtendo catalisadores bimetálicos em diversas composições, podendo assim estudar o efeito da adição de Co nas propriedades estruturais e catalíticas do catalisador, mas principalmente seu efeito sobre os depósitos de carbonos formados durante a reforma a vapor do ácido acético.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Preparação dos catalisadores

#### 4.1.1 Síntese do $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Uma solução contendo 13 g (0,052 mol) de Tri-sec-butilato de Alumínio (TSBA –  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$ ; Merk – 97%) e 98 mL de álcool etílico, foi colocada sob agitação e aquecimento em um balão de fundo redondo de 250 mL até a temperatura de 70°C. Adicionou-se então uma solução aquosa (13,50 mL) de 6,80 g (0,026 mol) de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma Aldrich – 99%), a fim de se obter uma razão molar Al/Mg de 2/1.

Manteve-se a mistura a temperatura de 70°C sob refluxo por 1 hora e em seguida, adicionou-se 7,50 mL (0,19 mol) de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). A solução permaneceu em refluxo e agitação constante por 14 horas. O produto obtido foi seco a temperatura ambiente por 48 h e calcinado a 800°C por 4 h, a uma taxa de aquecimento de 4°C  $\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de ar sintético de 150 mL  $\text{min}^{-1}$ .

#### 4.1.2 Impregnação do metal

Uma solução etanólica (50 mL) de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck – 100%) e/ou  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck – 98%) foi colocada sob agitação em temperatura ambiente por 1 h. Após este período, adicionou-se a quantidade necessária de suporte ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) para se obter cargas metálicas de 8% e 20% em massa. Para o cálculo da massa de suporte utilizada, foi levado em consideração o grau de pureza dos precursores metálicos.

A dispersão seguiu por 2 h sob agitação e, então o solvente foi evaporado em rotaevaporador. O produto foi seco em estufa a 110°C por 12 h e então, calcinado a 550°C por 6 h, a uma taxa de aquecimento de 3°C  $\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de ar sintético de 150 mL  $\text{min}^{-1}$ . A Tabela 4 apresenta os catalisadores preparados e sua nomenclatura.

Tabela 4. Relação dos catalisadores preparados.

Nomenclatura	Teor nominal de metal (%)	
	Co	Ni
8Ni	--	8,00
8Co	8,00	--
20Ni	--	20,00
4Co4Ni	4,00	4,00
2,5Co5,5Ni	2,50	5,50
5,5Co2,5Ni	5,50	2,50

Fonte: arquivo pessoal.

## 4.2 Caracterização

### 4.2.1 Redução à temperatura programada (RTP)

Os perfis de RTP foram obtidos em um equipamento Micromeritics Autochem II operando em pressão atmosférica; uma massa de 50 mg dos catalisadores e suporte calcinados foi adicionada a um reator de quartzo em U, que foi acoplado ao equipamento. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) a  $900^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob fluxo de  $30\text{ mL min}^{-1}$  de uma mistura  $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$  (V/V). O consumo de  $\text{H}_2$  foi medido através de um detector de condutividade térmica, previamente calibrado com uma amostra de  $\text{CuO}$ .

### 4.2.2 Difração de raios-x (DRX)

Os difratogramas foram obtidos na linha de luz X-Ray Powder Diffraction 1 (XPD1) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O comprimento de onda utilizado foi de  $1,7712\text{ \AA}$  e a energia igual a  $7\text{ keV}$ .

As amostras previamente maceradas foram acondicionadas em um porta amostra localizado dentro de um forno instalado em um goniômetro Huber operando a uma geometria  $\theta/2\theta$  Bragg-Brentano. Os padrões de DRX foram obtidos por um detector Mythen - 1K (Dectris).

A redução das amostras foi realizada utilizando um fluxo de 5% $H_2/N_2$  igual 30 mL/min a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{ min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até  $750^\circ\text{C}$ , onde se permaneceu neste patamar por 1 hora.

Nesta configuração, um padrão de DRX ( $2\theta = 15^\circ$  a  $90^\circ$ ) foi obtido a cada minuto numa varredura com passo de  $0,05^\circ$ . A identificação de fases cristalinas foi realizada por comparação com padrões JCPDS. A largura à meia altura (full width at half maximum - FWHM) dos picos foi determinada utilizando uma função PsvVoight e o diâmetro médio de partículas ( $d_{mp}$ ) obtido utilizando a equação de Scherrer (Equação 14):

$$d_{mp} = \frac{K\lambda}{B_{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (14)$$

Na equação acima,  $d_{mp}$  é o diâmetro médio das partículas (nm), K é o fator de forma das partículas (adimensional),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada ( $= 1,7712 \text{ \AA}$ ),  $B_{1/2}$  é a largura à meia altura do pico de difração (rad) e  $\theta$  é o ângulo no qual ocorre o pico de difração (rad). O fator de forma das partículas foi considerado constante e igual a 0,89, supondo partículas esféricas de simetria cúbica. Os parâmetros de rede também foram calculados para a geometria cúbica de face centrada (cfc) no plano (2 0 0).

#### 4.2.3 Análise termogravimétrica (ATG)

As análises foram realizadas sobre os catalisadores utilizados em reação de estabilidade à  $550^\circ\text{C}$  por 6 horas. O equipamento utilizado foi uma termobalança SDT Q600 da TA Instruments. A temperatura foi variada da ambiente a  $1000^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , com fluxo de ar sintético de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### 4.2.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (*DRIFTS*)

Os espectros de DRIFT foram obtidos utilizando-se uma célula de alta temperatura da marca Spectra Tech e janelas de  $\text{CaF}_2$  acoplada a um espectrofotômetro da marca Thermo Nicolet 4700 Nexus e detector do tipo Telureto de Mercúrio e Cádmiio. A célula é constituída por um cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  microporosa acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O cadinho contém um termopar do tipo K (*Crommel Alummel*) para medir a temperatura diretamente na amostra. Esta célula possui um *domu* de aço inoxidável com janelas de  $\text{CaF}_2$  e ao redor do *domu* há uma serpentina para a circulação de água e refrigeração da janela. Cada espectro, com 64 scans e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução do intervalo de 1100 até  $4000\text{ cm}^{-1}$  foi obtido em temperatura ambiente nas amostras utilizada na RVAAc por 6 horas.

#### 4.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para determinar o tamanho de partículas e da estrutura das nanopartículas pós-reação. Os catalisadores foram reduzidos sob  $\text{H}_2$  ( $750^\circ\text{C}$ , 1 h,  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ), passivado e em seguida disperso em metanol (com ultrassom) e depois gotejada sobre uma grade de Cu com uma película de suporte de carbono perfurado. As imagens de MET foram obtidos utilizando um microscópio JEOL 2100F, usando uma pistola de emissão de campo operado a 200 kV em modo de transmissão com um detector de CCD Gatan e no modo de transmissão de varredura (STEM) com um detector de alta ângulo anular de campo escuro (HAADF). O tamanho do ponto usado para STEM foi de 1 nm. Para a aquisição, o comprimento da câmara utilizada foi de 2 cm e de  $0,3\text{ eV}$  dispersão de  $\text{pixel}^{-1}$ .

### 4.3 Avaliação catalítica

#### 4.3.1 Dessorção à temperatura programada (DTP)

A dessorção à temperatura programada (DTP) de ácido acético adsorvido foi realizada na mesma unidade dos testes de RTP. Os catalisadores (100 mg) foram reduzidos com fluxo de 30 mL de uma mistura gasosa 10% $H_2/N_2$  (V/V) da temperatura ambiente até 750°C a uma taxa de 10°C  $min^{-1}$ , resfriados sob fluxo de He à 50° e pulsos de 0,50 mL de ácido acético saturado em He (1,8  $\mu mol$ ) foram admitidos em intervalos de 2 min sob fluxo de He até saturação da superfície dos catalisadores.

Após os pulsos passou-se He (30mL/min) sobre a amostra por 30 min para limpeza do ácido acético fracamente adsorvido na superfície e então a amostra foi aquecida sob fluxo de 30 mL de He até 900°C, os gases foram analisados por espectrometria de massas e as razões massa/carga analisadas foram 2 ( $H_2$ ), 12/28 (CO), 15 ( $CH_4$ ), 18 ( $H_2O$ ), 43 (acetona), 44 ( $CO_2$ ). Estas razões foram escolhidas para evitar a sobreposição na leitura de massas vindo de diferentes fragmentos.

#### 4.3.2 Sistema experimental

O desempenho dos catalisadores na reação RVAAc foi realizada em um reator tubular de quartzo (8 mm de diâmetro interno e 550 mm de comprimento), que opera isotermicamente e a pressão atmosférica. Antes da reação, os reatores foram lavados com água régia e secos em estufa, a amostra, cerca de 100 mg, foi então acomodada no reator em um leito de lã de quartzo que foi acoplado ao sistema reacional e procedeu-se com o processo de redução. A Figura 5 apresenta a unidade catalítica utilizada.

A unidade catalítica é constituída de dois saturadores de vidro, tubulação para alimentação de gases aquecida por resistência elétrica, banho termostático, controladores de fluxo mássico, transdutor de pressão, forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 7890A.



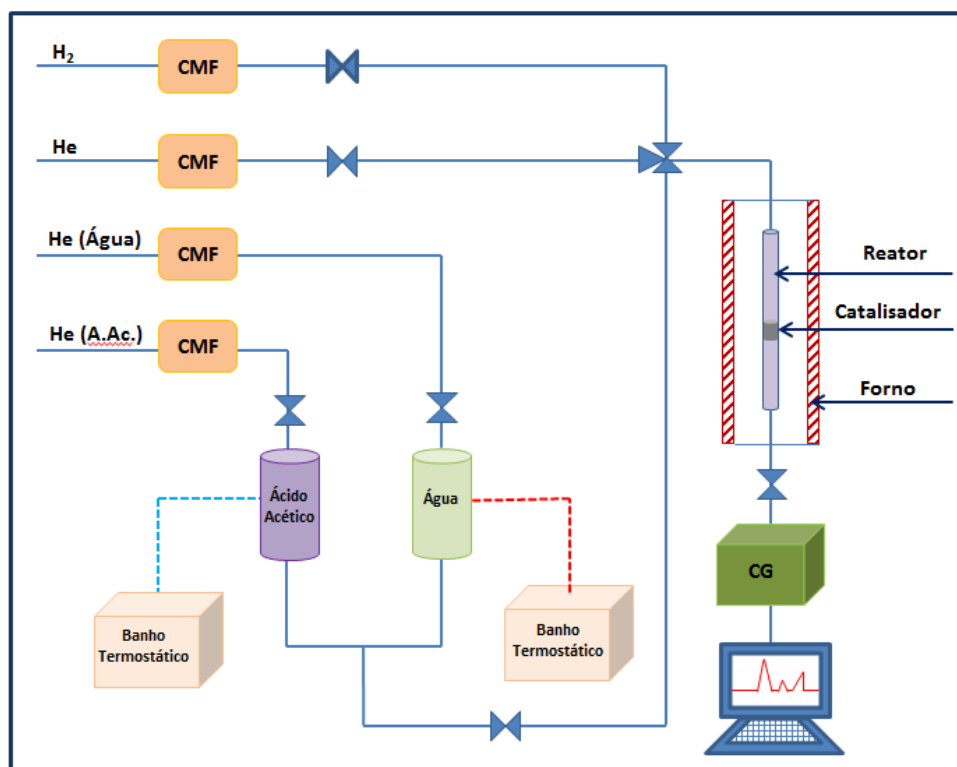


Figura 6 - Esquema simplificado da unidade catalítica utilizada na realização de ensaios de RVAAc. Fonte: arquivo pessoal.

A análise da composição dos gases foi realizada empregando-se dois detectores (FID e TCD) e quatro colunas cromatográficas (Tabela 5):

Tabela 5 - Descrição das colunas utilizadas no cromatógrafo a gás.

Coluna	Modelo	Material	Componentes separados
1 e 2	Plot 2-Q (19095P-Q04)	Poliestireno divinilbenze no (DVB)	Isômeros de C1 a C3/ alcanos até C12/ CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> / ar-CO/ compostos oxigenados, sulfurosos e solventes
3	Molesieve (19095P-MS6)	Peneira Molecular (aluminossilicato)	O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> / CO/ NH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub>
4	HP-1 (19091Z-205)	100% dimetil polissiloxano	Bom desempenho para álcoois de baixo peso molecular (< 5C)

Fonte: manual do fabricante Agilent 7890A.

### 4.3.3 Ativação dos catalisadores e condições reacionais

As condições utilizadas para redução foram: fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> puro, temperatura de 750°C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> permaneceu-se neste patamar por uma hora. A alimentação dos reagentes (H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>COOH) se deu através de arraste em dois saturadores mantidos a temperaturas pré-determinadas a fim de se obter uma razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>COOH = 4.

Para se obter a razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>COOH = 4 as temperaturas dos saturadores foram 37°C para H<sub>2</sub>O e 20°C para o CH<sub>3</sub>COOH e o fluxo de He no saturador de H<sub>2</sub>O foi de 40 mL min<sup>-1</sup> arrastando 2,49 mL min<sup>-1</sup> de vapor de água e também 40 mL min<sup>-1</sup> de He passaram pelo saturador de ácido acético, arrastando 0,61 mL min<sup>-1</sup> na composição gasosa. Testes de estabilidade em reação foram realizados nos catalisadores e suportes reduzidos no patamar de temperatura de 550°C, temperatura onde se obteve conversão e atividade máxima nos testes de atividade catalítica, por 6 horas com várias injeções sucessivas.

Os testes de atividade catalítica foram realizados variando-se a temperatura de 250°C a 650°C, em intervalos de 50°C; em cada patamar foram feitas três injeções, assim pode-se construir a curva de distribuição de produtos em função da temperatura.

A Conversão de ácido acético(%) em cada patamar de temperatura foi calculada através da Equação 15:

$$\text{Conversão de ácido acético (\%)} = \frac{F_{\text{entrada}} - F_{\text{saída}}}{F_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (15)$$

Onde,

$F_{\text{entrada}}$  = fluxo de entrada de ácido acético no reator

$F_{\text{saída}}$  = fluxo de saída de ácido acético no reator (que não reagiu).

E a Distribuição dos produtos(%) foi calculada utilizando a Equação 16:

$$\text{Distribuição do produto X (\%)} = \frac{\text{mols do produto X}}{\sum \text{produtos observados}} \times 100 \quad (16)$$

Onde,

X = o produto o qual quero calcular a formação

A fim de melhorar graficamente a distribuição dos produtos foi realizada uma normalização pela conversão segundo a equação 17:

*Distribuição Normalizada de X (%)*

$$= \text{Distribuição do produto } X \times \text{Conversão relativa} \quad (17)$$

Onde,

Conversão relativa = conversão na temperatura onde está sendo calculada a distribuição.

Estas equações foram aplicadas em cada patamar de reação e os resultados foram plotados com o software Origin 8.5.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 7 apresenta os difratogramas obtidos em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$  para os catalisadores calcinados.

O difratograma do suporte apresentado abaixo foi comparado com o difratograma padrão de  $MgAl_2O_4$  plotado na Figura 7, mostrando que o espinélio  $MgAl_2O_4$  foi formado sem contaminação não havendo fases segregadas de Mg e Al.

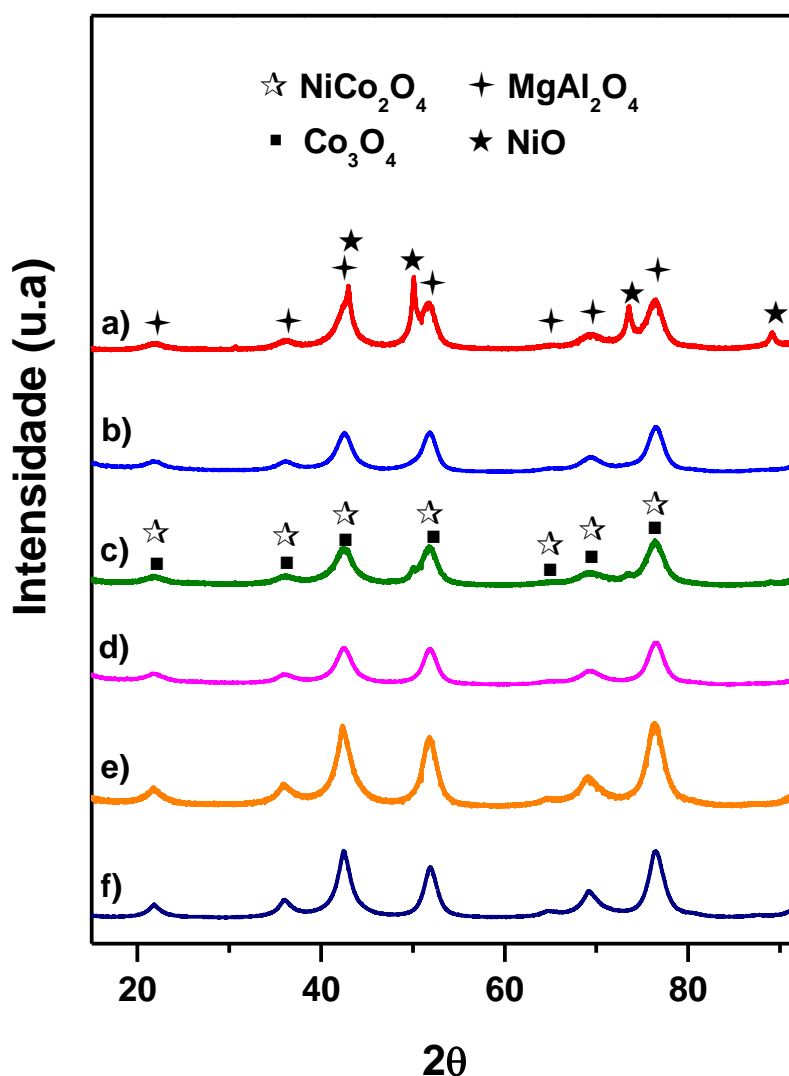
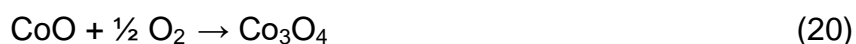
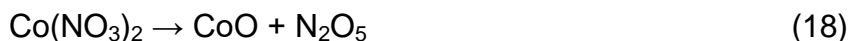
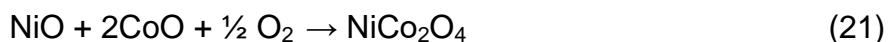


Figura 7 - Difratogramas obtidos para os catalisadores calcinados a) 20Ni; b) 8Ni; c) 2,5Co5,5Ni; d) 4Co4Ni; e) 5,5Co2,5Ni; f) 8Co. Fonte: arquivo pessoal.

Segundo Fakeeha e colaboradores [56], no caso de catalisadores a base de Ni e/ou Co suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o curso da calcinação é descrito pela decomposição de nitrato são dadas pela Equação 18 e 19, seguido da formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para os catalisadores de Co (Equação 20):



Os padrões para NiO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram plotados na Figura 7 e indicam suas devidas reflexões, no entanto, a análise dos difratogramas dos catalisadores bimetálicos com carga metálica de 2,5 até 5,5% não aponta as fases sugeridas. Isto pode ser devido à alta dispersão do metal sobre o suporte e/ou pequeno tamanho de partícula. Provavelmente isso é um indicativo que o Ni está inserido na rede do óxido de Co formando uma espécie do tipo espinélio  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  que se dá na calcinação conforme equação 21:



O padrão para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  também foi plotado na Figura 7 e como se pode observar as reflexões do espinélio  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  se sobrepõe com os do suporte, devido a similaridade dos parâmetros de rede. Assim não foi possível distinguir no difratograma esta fase espinélio das reflexões do suporte [57].

Já a análise do difratograma da amostra com 20% de Ni mostrou a presença de fases de NiO(200) em  $43^\circ$ , NiO(220) em  $50,30^\circ$ , NiO(311) em  $73,50^\circ$  e NiO(222) em  $89,50^\circ$  indicando que uma alta carga metálica provocou a segregação destas fases.

Para o catalisador 8Ni, o difratograma apresenta reflexões devido ao NiO (200) e NiO (220) muito baixas, enquanto as outras relativas ao NiO não são visíveis, sugerindo que devido a uma baixa carga metálica e/ou pequeno tamanho de partícula a presença dessas fases não podem ser distinguidas.

Já para a amostra de Co a presença do espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não pode ser distinguido dos picos relativos ao suporte pelo fato dos parâmetros de rede serem

muito similares havendo assim uma sobreposição de picos e conseqüentemente a não resolução dos relativos ao suporte e dos óxidos de Co. Entretanto, de acordo com Coq e colaboradores [58], amostras contendo cátions  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  após calcinação que asseguram óxidos simples, podem formar óxidos mistos do tipo  $\text{O M}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{III}})\text{O}$  e espinélios do tipo  $\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$  pertencendo a mesma rede de compósitos.

Difratogramas para as amostras reduzidas à  $750^\circ\text{C}$  por 1 hora também foram obtidos e são apresentados na Figura 8 e a Tabela 5 sumariza os resultados para diâmetro médio de partículas e parâmetros de rede obtidos a partir da aplicação do método de Scherrer e da equação de parâmetro de rede para o pico relativo à reflexão do plano (200) do  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Co}^0$  na geometria cúbica de face centrada.

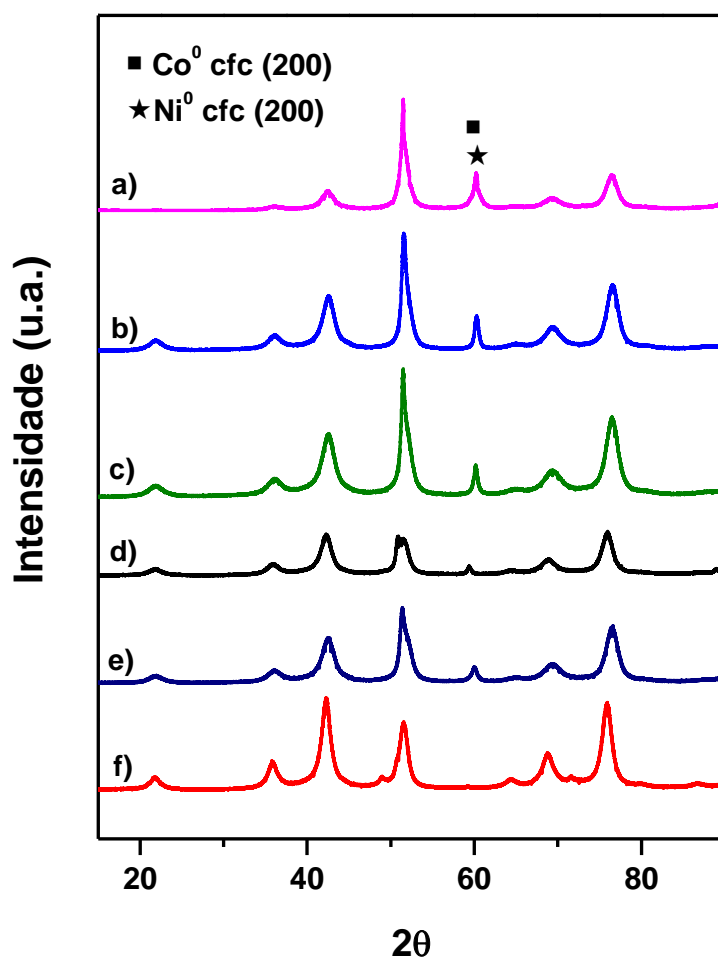


Figura 8 - Difratogramas obtidos para os catalisadores reduzidos a  $750^\circ\text{C}$  por 1 h, em a) 20Ni; b) 8Ni; c) 2,5Co5,5Ni; d) 4Co4Ni; e) 5,5Co2,5Ni; f) 8Co. Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 6 - Diâmetro médio de partícula e parâmetros de rede dos catalisadores.

Amostra	$d_{mp}$ (nm)	$\chi^2$	Parâmetro de rede (Å) a = b = c
20Ni	17,5	18,26	3,531 ± 0,00087
8Ni	18,2	2,06	3,528 ± 0,00065
2,5Co5,5Ni	19,3	12,58	3,533 ± 0,00083
4Co4Ni	19,4	6,585	3,536 ± 0,00080
5,5Co2,5Ni	13,4	7,72	3,537 ± 0,00117
8Co	16,5	3,06	3,549 ± 0,00417

Fonte: Arquivo pessoal.

Não há uma variação expressiva no tamanho de partícula dos catalisadores, entretanto, vale ressaltar que esses tamanhos de partícula podem não representar nosso sistema visto que pode ter havido segregamento do óxido metálico ocasionando em partículas maiores que reduzem mais facilmente e apresentam maior contribuição no pico de reflexão.

É plausível que com a adição de Co aos catalisadores de Ni haja um aumento no parâmetro de rede. Resultados semelhantes para ligas bimetálicas Co-Ni foram encontrados por Bandyopadhyay e Gupta [59].

## 5.2 Redução à temperatura programada (RTP)

As amostras foram reduzidas sob um fluxo de 30 mL de uma mistura gasosa 10% $H_2/N_2$  (V/V) da temperatura ambiente até 900°C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> e os perfis de redução para a série de amostras suportadas em  $MgAl_2O_4$  são apresentadas nas Figura 9.

O suporte  $MgAl_2O_4$ , como esperado, não apresentou consumo de  $H_2$  comprovando sua irredutibilidade. Observa-se que a amostra 8Ni/ $MgAl_2O_4$  apresenta um único pico de redução em alta temperatura (~710 °C), o que pode indicar uma maior interação metal-suporte devido ao pequeno tamanho da partícula do metal e sua alta dispersão.

A amostra de Co monometálica apresenta dois picos relativos à redução do  $Co_3O_4$  a  $Co^0$ , que acontece em duas etapas: entre 316 e 371°C tem-se a redução do  $Co^{3+}$  (espinélio de Co) a  $Co^{2+}$ , no entanto observa-se mais um pico

próximo à 320°C, o que pode estar relacionado com a redução de partículas de tamanhos diferentes, este tipo de pico de redução para amostras monometálicas de Co foi observado por Braga [56]. A segunda etapa dá-se posteriormente pela redução do  $\text{Co}^{2+}$  para  $\text{Co}^0$ , em temperaturas próximas a 825°C indicando uma alta interação metal suporte, podendo-se sugerir até uma única fase sem haver interface com metal.

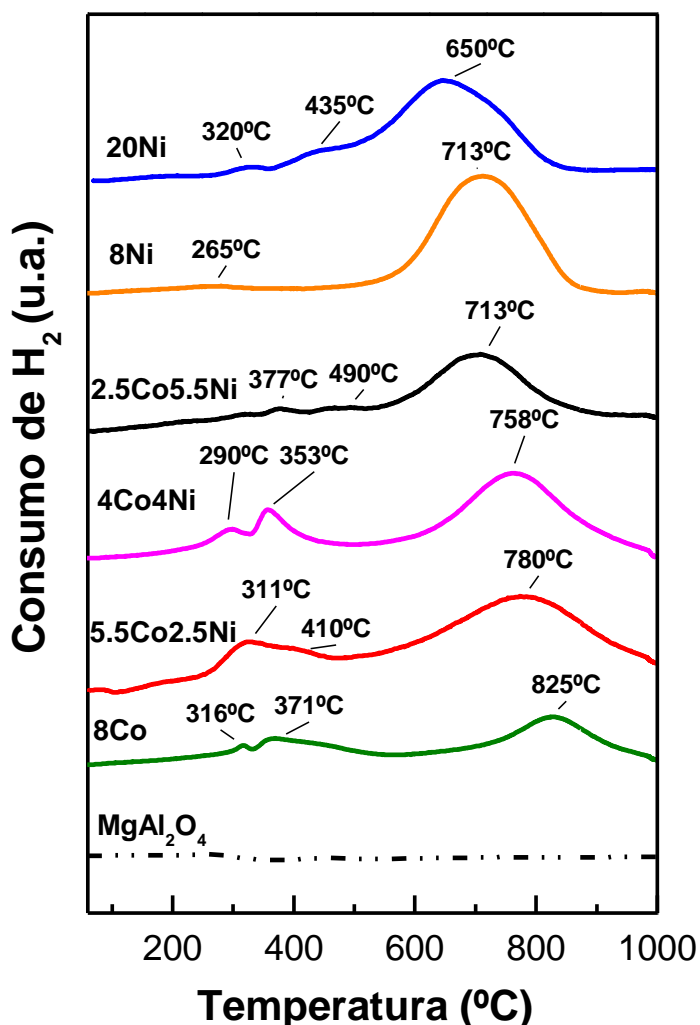


Figura 9 - Perfis de redução para os catalisadores calcinados e suporte. Fonte: arquivo pessoal.

Para os catalisadores bimetálicos observa-se que as temperaturas de redução apresentam uma queda expressiva quando há o aumento do teor de Ni nas amostras, o que pode indicar que possa estar ocorrendo o *spillover* de  $\text{H}_2$ , partículas maiores reduzidas em temperaturas menores promovem a ativação do  $\text{H}_2$  que se difunde reduzindo as partículas menores [60]. Esta dinâmica de redução também foi observada por Yao e Goodman [61] para catalisadores bimetálicos Cu-Ni.



Resultados perfis semelhantes de redução também foram reportados por Takanabe e colaboradores [62] para catalisadores bimetálicos Co-Ni.

### 5.3 Dessorção à temperatura programada (DTP)

A Figura 10 apresenta os perfis de dessorção do ácido acético adsorvido (a 50°C) sobre o suporte  $MgAl_2O_4$  e catalisadores 8Ni, 8Co e 4Co4Ni previamente reduzidos.

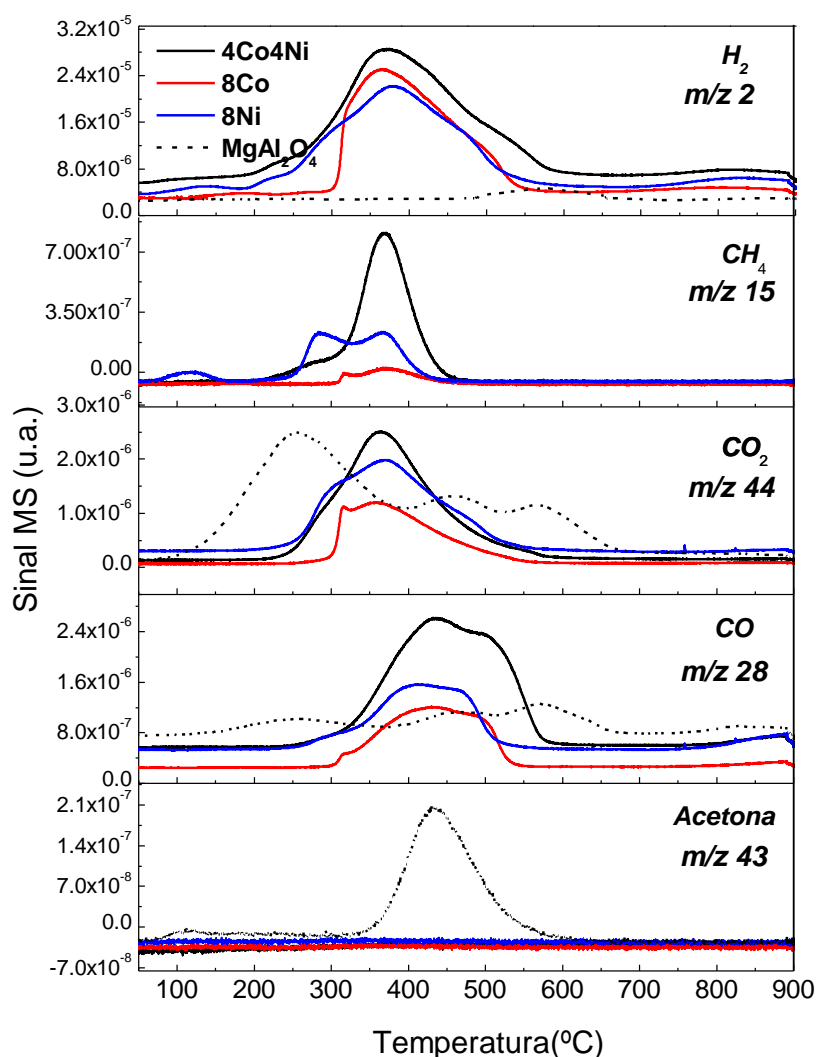


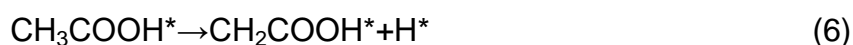
Figura 10 - Perfil de dessorção do ácido acético adsorvido (a 50°C) sobre o suporte  $MgAl_2O_4$  e catalisadores 8Ni, 8Co e 4Co4Ni reduzidos. Fonte: arquivo pessoal.

Observa-se que a formação de acetona ocorre aparentemente apenas sobre o suporte. Na reação de cetonização do ácido acético tem-se a formação de acetona e  $CO_2$  [40,41]. A dessorção do  $CO_2$  ocorre em torno de 250°C, enquanto

que a dessorção da acetona ocorre em torno de 400°C. A alta temperatura de dessorção da acetona em relação ao CO<sub>2</sub> indica que intermediários são formados durante a dessorção do CO<sub>2</sub>. Estes intermediários se combinam para a formação da acetona em altas temperaturas.

Interessante ressaltar que a dessorção da acetona aparenta não ocorrer para os catalisadores contendo Co ou Ni. Nestes catalisadores têm-se apenas a dessorção de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os perfis de dessorção mostram que CO e CO<sub>2</sub> são dessorvidos em temperaturas distintas e sugerem que dessorção CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> estão relacionadas. Estes resultados indicam que CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são formados em uma rota reacional distinta da rota de formação de CO.

Estudos das rotas reacionais de decomposição do ácido acético sobre cobalto usando DFT [26] mostram que a rota reacional mais favorável leva à formação de CO. Nesta rota a adsorção do ácido acético sobre o metal ocorre através da abstração de hidrogênio do C-α levando à formação de CH<sub>2</sub>COOH (Eq. 6) seguido das equações 7, 8 e 9 para a formação de CO:



Nossos resultados mostram que CH<sub>4</sub> não é formado na mesma temperatura de formação de CO. Assim, esta rota reacional poderia explicar a formação de CO desde que as espécies CH<sub>2</sub> formadas na equação 9 fossem decompostas em C e H<sub>2</sub> devido a alta temperatura. Li et. al [26] mostram que rota reacional para formação de CO<sub>2</sub> é menos favorável que para a formação de CO sobre o Co. Contudo, os nossos resultados mostram que CO<sub>2</sub> é formado em temperatura mais baixas do que a formação de CO. Assim, a formação de CO<sub>2</sub> nos catalisadores de metal suportados em MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> deve ocorrer em rotas que envolvem o metal e suporte.

A não formação de acetona sobre os catalisadores sugere que as espécies formadas sobre o suporte possam migrar para interface metal-suporte e se decompor em CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em baixa temperatura. A formação de CH<sub>4</sub> indica que

espécies  $\text{CH}_x$  formadas na decomposição do ácido acético são hidrogenadas e/ou se rearranjam para a formação do  $\text{CH}_4$  [54, 63].

A formação de  $\text{CH}_4$  decresce fortemente com o aumento do teor de Co. Isto é razoável considerando que a força de adsorção dos fragmentos  $\text{CH}_x$  e O dependem da natureza do metal e estão maiores sobre Co em relação ao Ni [28]. Assim a mais forte adsorção sobre Co pode resultar em um aumento na temperatura de formação do  $\text{CH}_4$  e favorecendo a decomposição das espécies  $\text{CH}_x$  em relação a hidrogenação que resulta na formação do  $\text{CH}_4$ .

## 5.4 Avaliação catalítica

### 5.4.1 Decomposição térmica do ácido acético à temperatura programada

A Figura 11 apresenta a distribuição de produtos formados na decomposição térmica do ácido acético sem a presença de  $\text{H}_2\text{O}$ , utilizando um  $F_{\text{ácidoacético}} = 0,61 \text{ mL/min}$  e também na presença de  $\text{H}_2\text{O}$  com razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH} = 4$  e condições similares às reações catalíticas.

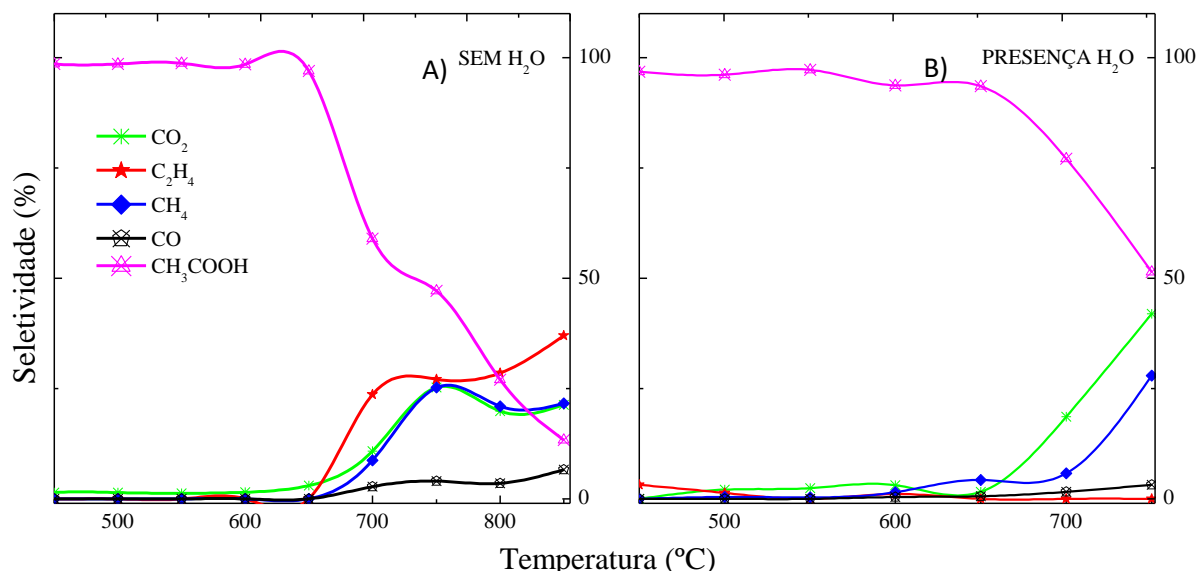


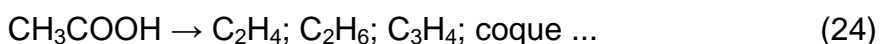
Figura 11 - Efeito da temperatura na conversão de ácido acético em fase homogênea: a) sem a presença de  $\text{H}_2\text{O}$ ; b) razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH} = 4$ .  $F_{\text{ácidoacético}} = 0,61 \text{ mL/min}$  e  $P_{\text{ácidoacético}} = 1,55 \text{ KPa}$ .

Conforme observado na Figura 11A não há conversão significativa até 650°C, temperatura na qual iniciou a decomposição de vapor de ácido acético com a formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e CO.

Entretanto, quando o vapor de água está presente na mistura de alimentação (Figura 11B) a conversão de ácido acético é retraída e só é significativa após 700°C. Isto pode ser devido ao fato de que a presença de vapor de água elimina radicais, desfavorecendo assim a decomposição do ácido acético. A principal diferença introduzida pela a presença de vapor de água na mistura de reação é a supressão das reações de decomposição térmica explicando assim a presença de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> apenas quando não há a presença de água, além do fato de a concentração de outros produtos de decomposição (CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) é muito inferior na Figura 11B em comparação com a Figura 11A.

Estes resultados estão de acordo com o relato de Basagiannis e Verykios [52] de que o vapor de água estabiliza o ácido acético sobre toda a gama de temperaturas, indicado pelo fato de que nem todo o ácido acético alimentado reage, até em altas temperaturas diferentemente quando não há adição de água à mistura de alimentação, na qual o ácido acético apresenta altas conversões em temperaturas mais baixas.

Segundo os autores, as reações de decomposição térmica do ácido acético podem variar de acordo com as condições aplicadas, mas são basicamente dadas pelas equações (22-24) apresentadas a seguir:



Nossos resultados estão de acordo com as equações apresentadas acima, exceto pelo fato de não haver formação de H<sub>2</sub>, mas há formação de CO indicando que nesta temperatura (700°C) inicia-se a quebra da ligação C-C, mas não ocorre a quebra das ligações C-H, possivelmente devido a não decomposição das espécies CH<sub>x</sub> formadas na quebra da ligação C-C.

#### 5.4.2 Reforma a vapor do ácido acético à temperatura programada

Na Fig. 12 e 13 estão apresentados os resultados de conversão de ácido acético e distribuição dos produtos em função da temperatura para os ensaios sem e com a adição de  $H_2$  na alimentação do reator, respectivamente, com a razão  $H_2O/CH_3COOH = 4/1$ .

Analisando primeiramente a reação sobre o suporte (Fig.12 e Fig.13), podemos observar que os principais produtos formados são a acetona e o  $CO_2$  isto está de acordo com nossos dados de DTP.

Sobre o catalisador 20Ni, sem adição de  $H_2$  (Fig. 12), a formação dos produtos da reação de reforma ( $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CH_4$ ) aumenta abruptamente em temperaturas acima de  $300^\circ C$ . O aumento de seletividade para CO ocorre em temperaturas acima de  $450^\circ C$ . O catalisador 8Ni, apresenta um comportamento similar ao do 20 Ni, contudo, as reações de reforma apresentam um expressivo aumento de atividade em temperaturas em torno de  $350^\circ C$  e a formação de CO e  $CO_2$  ocorre concomitantemente.

Comparando-se os resultados de atividade dos catalisadores 20Ni e 8Ni sem e com adição de  $H_2$ , Fig. 12 e 13 respectivamente, com a adição de  $H_2$  estes catalisadores apresentam um aumento expressivo na atividade em temperaturas acima de  $250^\circ C$ . O decréscimo da temperatura de reação com a adição de  $H_2$  mostra que as partículas de Ni são oxidadas quando entram em contato com a mistura reacional quando não há  $H_2$  na alimentação. Portanto, o catalisador se torna ativo apenas quando o NiO, mesmo que superficialmente, é reduzido pelo ácido acético. Para os bimetálicos (Fig.12) com o aumento de teor de Co nas amostras há uma maior estabilidade dos catalisadores entre  $450$  e  $550^\circ C$ , indicando que a adição de Co inibiu o acúmulo de carbono nestas temperaturas.

Em baixas temperaturas (cerca de  $250^\circ C$ ) há uma expressiva formação de  $CH_4$  com a temperatura sobre o catalisador 8Ni se comparado ao 8Co (Fig.13). Estes resultados indicam que as espécies  $CH_x$  resultantes da quebra da ligação  $H_xC-C$  sobre o Ni, preferencialmente sofrerão hidrogenação formando  $CH_4$  já que a atmosfera é rica em  $H_2$ , enquanto que essas espécies  $CH_x$  tendem a não hidrogenar devido a sua maior interação com Co e com o aumento da temperatura se dissociam em  $C^*$  e  $H^*$  [54,57].

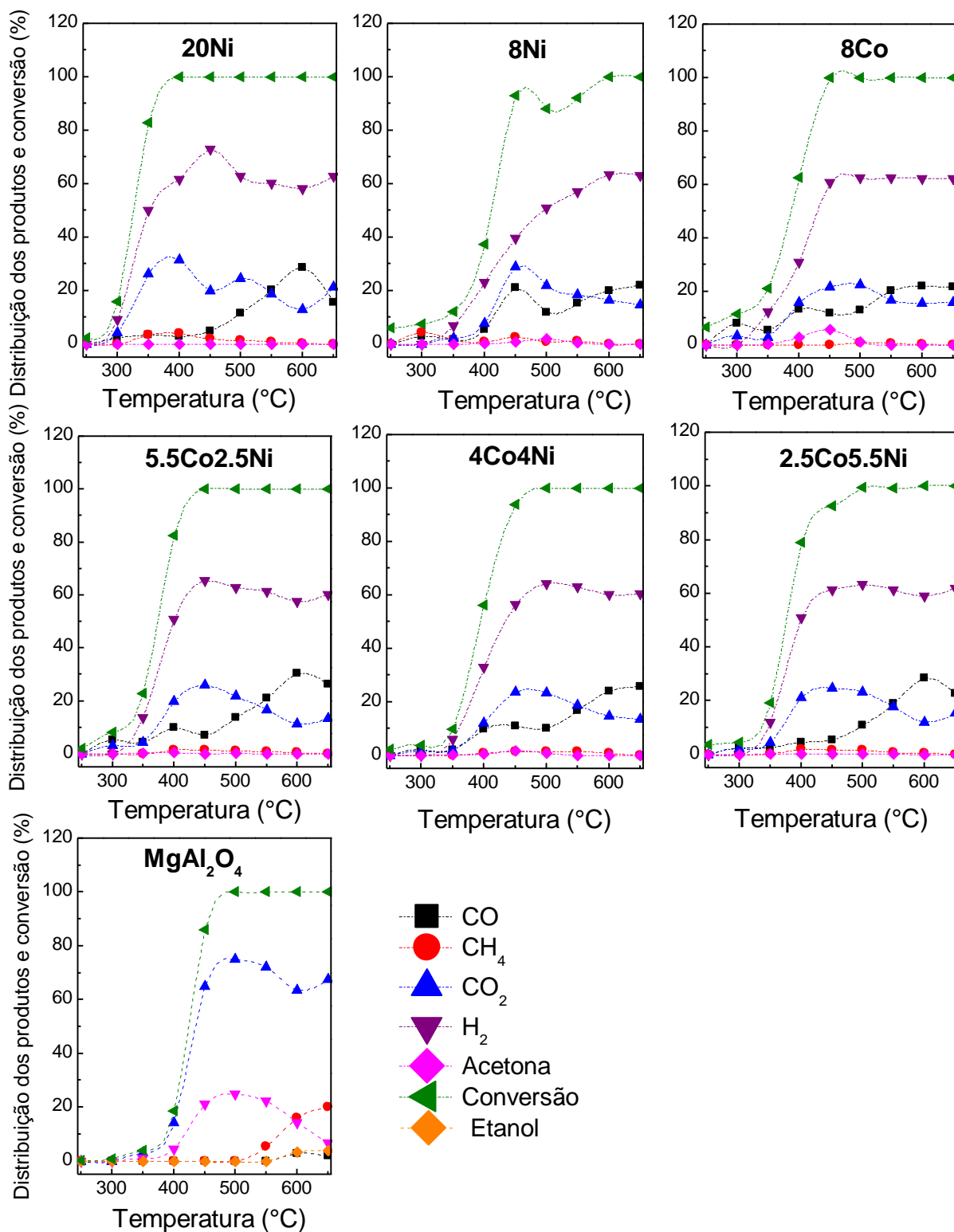


Figura 12 - ensaios de RVAAc com os catalisadores e suporte.  $T_R = 750^\circ\text{C}$ . Razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH} = 4$ . Fonte: arquivo pessoal

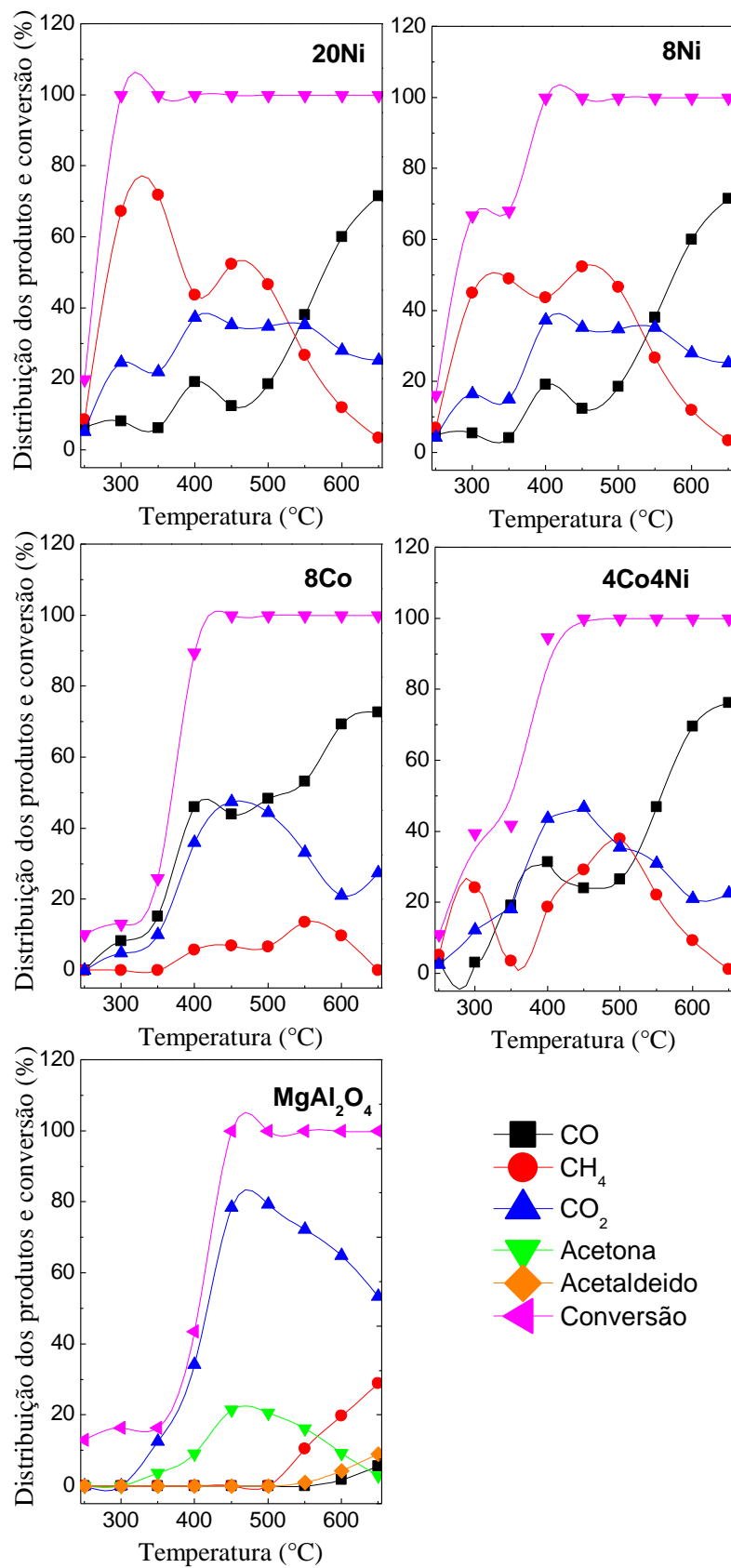


Figura 133 - ensaios de RVAAc com os catalisadores e suporte sob a presença de H<sub>2</sub>. Tr = 750°C. Razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>COOH = 4. Fonte: arquivo pessoal.

Um aumento expressivo da formação de CO em alta temperatura (Fig.13) pode indicar que esteja ocorrendo a reação reversa de deslocamento gás-água. O decréscimo na formação de CH<sub>4</sub> com o aumento da temperatura mostra que as reações de hidrogenação de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>x</sub> não são favorecidas em altas temperaturas.

Observando o catalisador bimetálico 4Co4Ni (Fig. 13) constata-se que o perfil reacional é muito similar com a do catalisador 8Ni exceto na região entre 300 e 400°C onde há uma diminuição da formação de CH<sub>4</sub> e aumento da formação de CO, indicando novamente que a adição de Co favoreceu a ativação da água ocasionando assim uma maior taxa de oxidação de fragmentos CH<sub>x</sub> e C adsorvidos, evidenciados pelo aumento de CO e diminuição de CH<sub>4</sub> nesta região.

### 5.5 Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Com a finalidade de investigar qual o tipo de espécies adsorvidas no suporte, espectros de DRIFT foram coletados no suporte pós-reação de estabilidade em diversas temperaturas e a Figura 14 apresenta os espectros obtidos em 350, 400, 450 e 550°C na região entre 1800 e 1370 cm<sup>-1</sup> e 3050 e 2900 cm<sup>-1</sup> decompostos utilizando o software gráfico Origin 8.5.

Na Figura 15 podemos observar as bandas de absorção entre 1800-1400 cm<sup>-1</sup>, em 350°C, onde está o maior número de bandas e são atribuídas a grupos acetil, carbonatos e etóxi, suportando a teoria que o ácido acético adsorve via acetato. As bandas em 1639 cm<sup>-1</sup> e 1466 cm<sup>-1</sup> são relativas a grupos acetil com estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{CH}_x)$  respectivamente.

As bandas em 1560 cm<sup>-1</sup> e 1584 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a carbonatos assimétricos  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  e em 1440 cm<sup>-1</sup> sugere-se tratar de uma espécie etóxi  $\delta(\text{CH}_3)$ . Já na região entre 3050 e 2900 cm<sup>-1</sup> podemos observar as bandas de absorção atribuídas a grupos C-H, em 3016 cm<sup>-1</sup> a  $\nu(\text{C-H})$  em 2983 cm<sup>-1</sup> a  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  (etóxi), em 2961 cm<sup>-1</sup> a  $\nu(\text{C-H})$  e em 2936 cm<sup>-1</sup> a  $\nu(\text{CH}_3)$  [64].

Nota-se também um aumento expressivo nas intensidades das espécies adsorvidas em 400°C e a completa decomposição em 450°C.



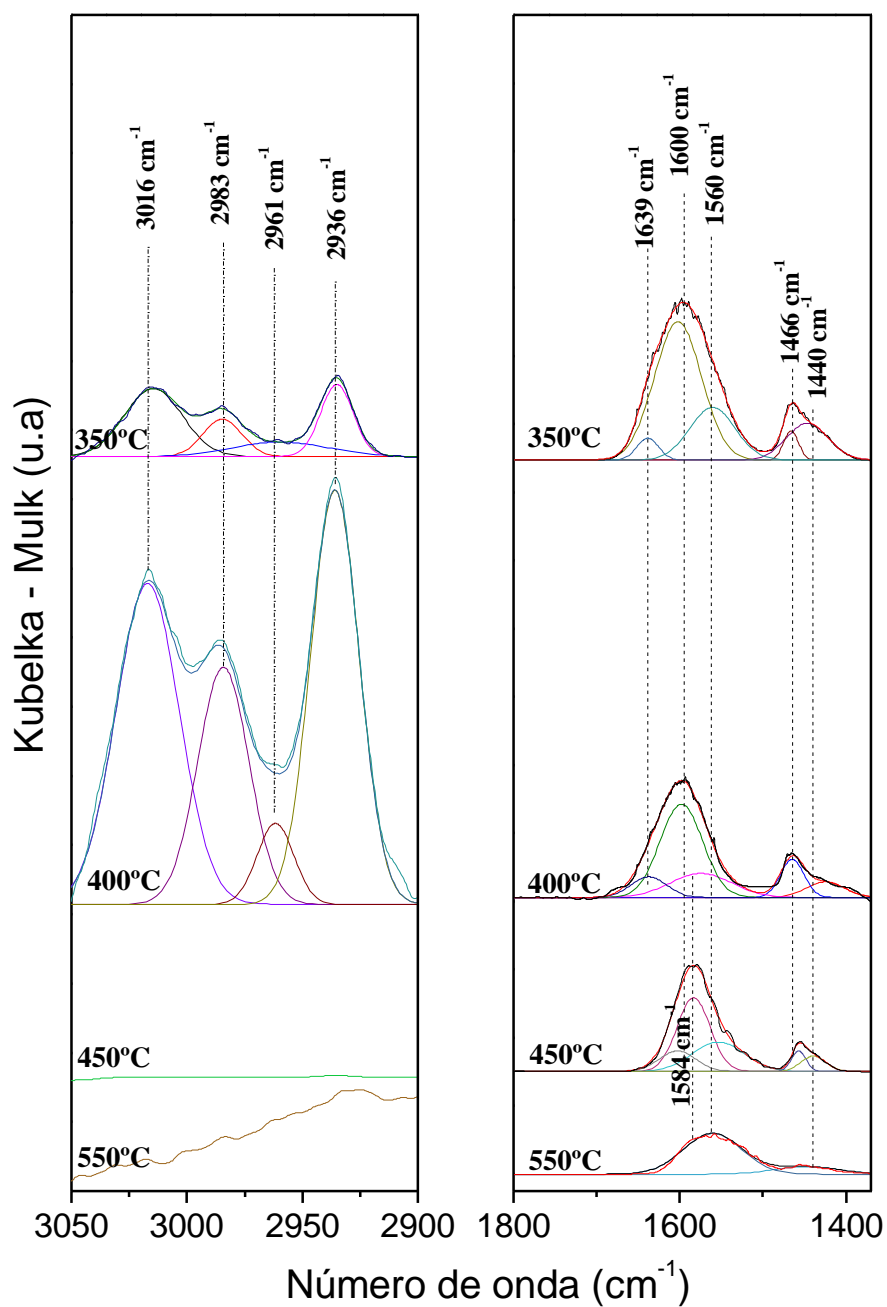


Figura 144 - Espectros de DRIFT decompostos obtidos para o suporte  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pós-reação de estabilidade por 6 horas. Fonte: Arquivo pessoal.

A decomposição de acetatos ( $1639\text{ cm}^{-1}$   $1466\text{ cm}^{-1}$ ) acarreta na diminuição das intensidades das bandas no aumento de temperatura de  $350^\circ\text{C}$  para  $400^\circ\text{C}$  provocando um aumento da intensidade relativa às bandas de espécies CH

Que por sua vez com o aumento de temperatura ( $450\text{-}550^\circ\text{C}$ ) se decompõe provavelmente formando carbono adsorvido na superfície. E em  $1584$

$\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda que pode ser atribuída a um carbonato mais estável, pois sua presença só é observada em temperaturas mais altas.

Estes dados corroboram com a hipótese de que a adsorção do ácido acético no suporte ocorre via acetato.

## 5.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

Com a finalidade de avaliar a quantidade de carbono depositada foram realizados ensaios RVAAc em  $550^\circ\text{C}$  na razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH} = 4$  no período de 6 horas. Após as reações, foram realizadas análises termogravimétricas nas amostras. Os termogramas com perdas de massa e a primeira derivada da curva são apresentados na Figura 15.

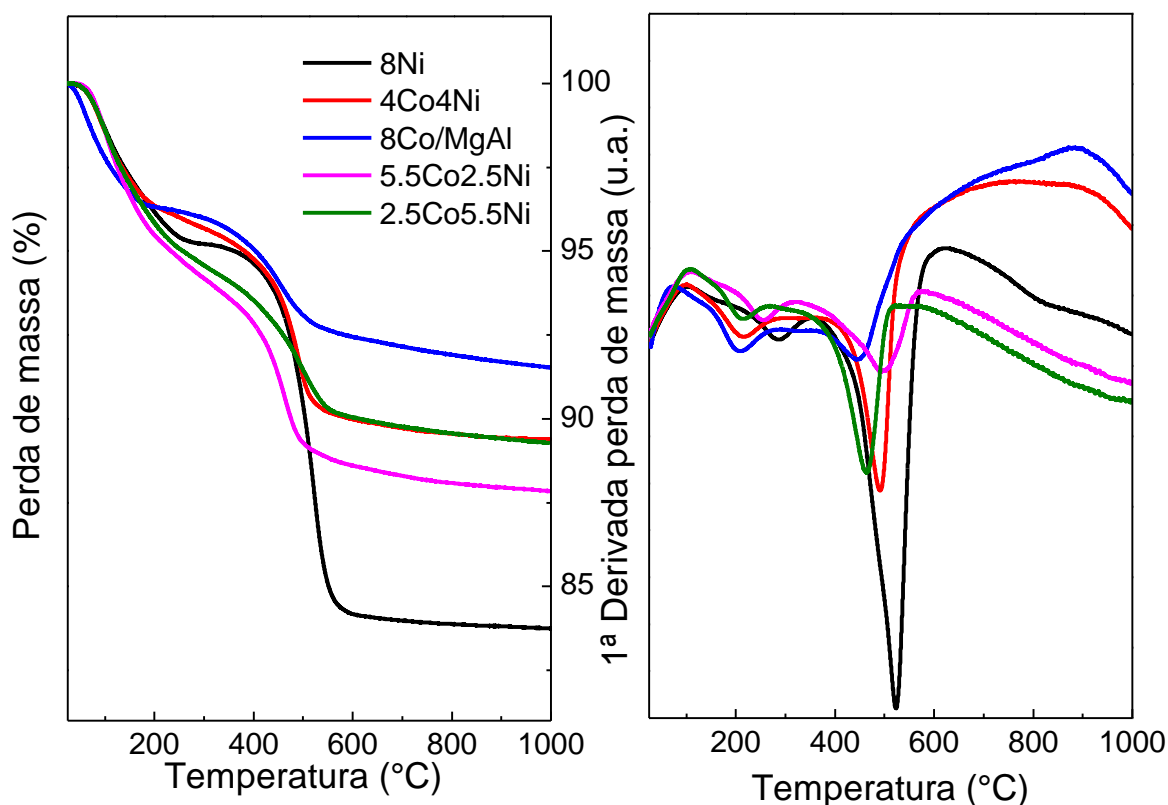


Figura 155 - Análise termogravimétrica (ATG e DTA) realizadas nas amostras após teste de estabilidade em  $550^\circ\text{C}$  por 6 horas. Fonte: arquivo pessoal.

A partir da análise dos termogramas observa-se que há uma primeira perda por volta de  $200^\circ\text{C}$  que está relacionada à presença de umidade e outras

impurezas nas amostras. Na região entre 400-600°C ocorreu a combustão de carbono, que foi maior no catalisador 8Ni e menor no catalisador 8Co.

Já dentre as amostras bimetálicas a amostra que contém maior teor de Ni, a 2.5Co5.5Ni teve maior formação de carbono, evidenciado pela sua maior perda em relação às demais bimetálicas, entretanto a amostra 5.5Co2.5Ni e a 4Co4Ni apresentaram perfis de perda muito semelhantes, isto pode se dever ao fato de os teores metálicos serem muito semelhantes.

Takanabe e colaboradores [62] relatam que a distribuição de produtos e deposição de carbono para a reforma a vapor do metano é bastante dependente da composição Co/Ni, sendo que a maior estabilidade é encontrada para os catalisadores bimetálicos.

A Tabela 7 apresenta a taxa de formação de carbono para os catalisadores pós RVAAc por 6 horas.

Tabela 7 - Taxa de formação de carbono para os catalisadores.

Amostra	Taxa de formação de carbono
	( $\text{mg}_{\text{carbono}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
8Ni	22,69
2.5Co5.5Ni	8,94
4Co4Ni	8,87
5.5Co2.5Ni	8,22
8Co	5,38

Fonte: arquivo pessoal.

Segundo Braga [57] fatores como tamanho da partícula de metal, temperatura e presença ou não de oxigênio influenciam na formação de depósitos de carbono durante as reações de reforma a vapor.

Os resultados apresentados na Tabela 5 estão de acordo com dados da literatura no qual mostram por meio de testes de estabilidade que catalisadores de Ni são mais propensos a formação de carbono durante as reações de reforma a vapor do que os catalisadores de Co [11, 16, 49, 57].

Observa-se que com o aumento do teor de Co nos catalisadores houve uma queda significativa na taxa de formação de carbono, indicando que a adição de

Co colaborou com o aumento da estabilidade destes catalisadores. Isto pode estar associado a uma maior taxa ativação da água sobre o Co ocasionando assim numa maior oxidação de fragmentos CH<sub>x</sub> e C adsorvidos, inibindo o acúmulo de carbono. Alguns autores sugerem que a maior estabilidade de catalisadores bimetálicos Co-Ni pode ser atribuída à formação de uma liga homogênea com propriedades eletrônicas diferentes das dos catalisadores monometálicos [57,62].

### 5.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Imagens de microscopia eletrônica foram obtidas para os catalisadores 8Co e 8Ni com a finalidade de investigar a deposição de carbono pós RVAAc. As figuras 16 e 17 apresentam as micrografias das amostras 8Co e 8Ni respectivamente.

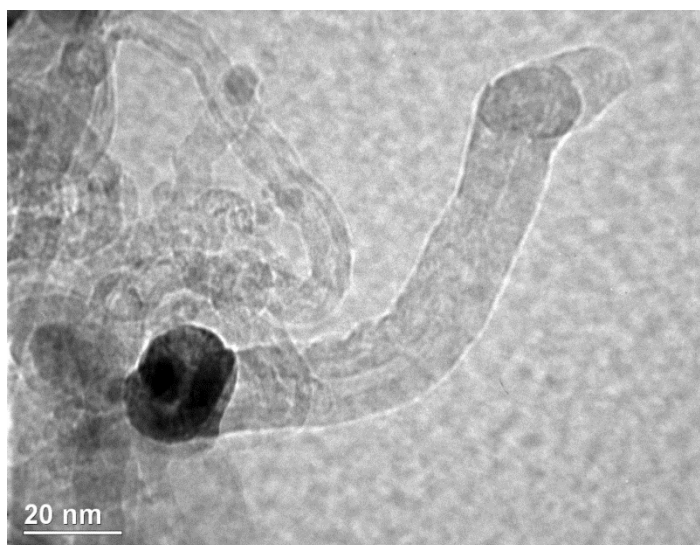


Figura 166 - Imagem de microscopia de transmissão do catalisador 8Co após RVAAc a 550°C por 6 horas. Fonte: arquivo pessoal.

Em reações de reforma existem diferentes tipos de carbono formado durante a reação tais como carbono encapsulado, carbono pirolítico e carbono filamentoso. No entanto, apenas os dois primeiros tipos levam à desativação do catalisador [65]. Isto porque o carbono filamentoso não desativa o catalisador diretamente. Ele se acumula continuamente e pode levar ao bloqueio da passagem de reagentes no leito catalítico ou então à quebra das pastilhas de catalisador [66].

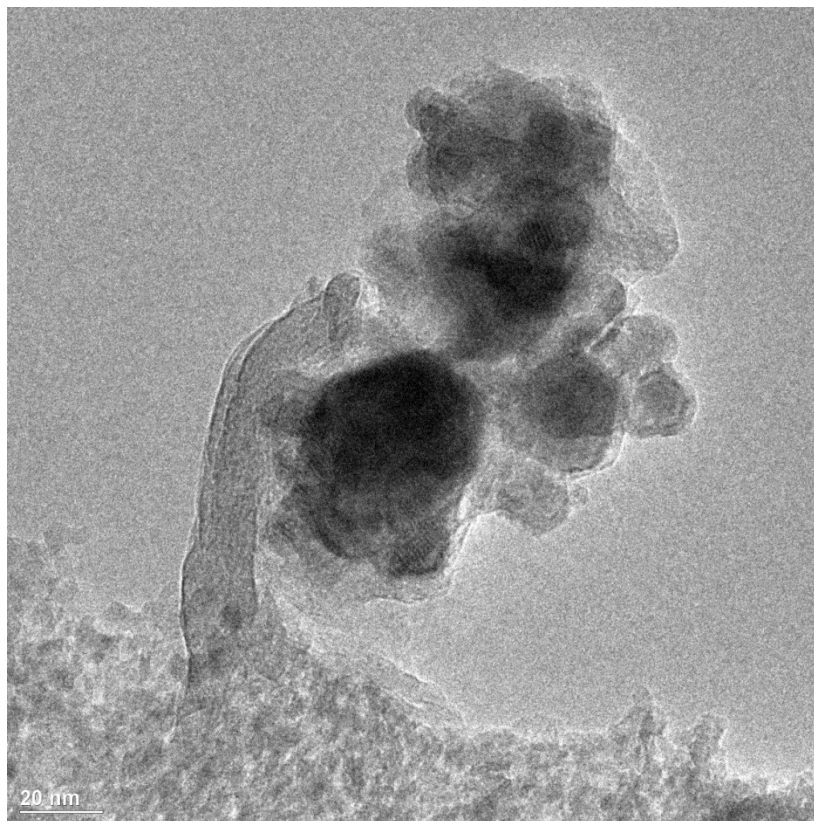


Figura 177 - Imagem de microscopia de transmissão em alta resolução (HRTEM) do catalisador 8Ni após RVAAC a 550°C por 6 horas. Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 16 podemos observar claramente que há a formação de carbono filamentosso ao redor da partícula de Co. Morfologias parecidas de carbono foram observadas para catalisadores de Co suportados em óxidos pós-reação de reforma a seco do  $\text{CH}_4$  [67], pós reforma a vapor do etanol [57] e pós-decomposição catalítica do propano [68].

Para o catalisador 8Ni (Fig.17) podemos observar além da formação do carbono filamentosso a formação de carbono encapsulado ao redor da partícula de Ni.

Peng e colaboradores [69] estudaram o crescimento de carbono sobre nanopartículas de Pt quando expostas a hidrocarbonetos e relataram que a deposição de carbono ocorre através de um mecanismo de difusão superficial e que por isso, o crescimento da camada de carbono depende tanto do tamanho quanto da forma das partículas. Os autores ainda relatam que para partículas maiores há formação de carbono encapsulado e que com a diminuição do tamanho de partícula

há a formação de nanotubos de carbono, e que a morfologia da partícula influencia no crescimento de diferentes carbonos na superfície.

É importante ressaltar que os mecanismos de formação de carbono sobre os catalisadores durante as reações de reforma a vapor não são triviais e vão além de variáveis como tamanho de partícula e sua morfologia, eles envolvem também a natureza do metal ativo, suas propriedades eletrônicas que influenciam diretamente em sua capacidade de oxidar o carbono acumulado na superfície durante a reação [57].

## 6 CONCLUSÕES

As rotas reacionais envolvidas na reforma a vapor do ácido acético dependem da composição Ni-Co do catalisador, da composição dos reagentes e da temperatura. Sobre o suporte ocorre a reação de cetonização em temperaturas próximas a 400°C. Com a adição de Co ou Ni ao suporte, a reação de cetonização é suprimida.

Na presença do ácido acético e H<sub>2</sub>O, a superfície do catalisador é reduzida em temperaturas próximas a 350°C, com formação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Na presença de H<sub>2</sub>, a superfície dos catalisadores contendo apenas Ni é reduzida em temperaturas a cerca de 200 °C, e a temperatura de redução da superfície destes catalisadores aumenta com a presença de Co.

Os catalisadores contendo Ni são ativos para quebra de ligações C-C e espécies CH<sub>x</sub>, CO e CO<sub>2</sub> são formadas, e na presença de H<sub>2</sub> estas espécies CH<sub>x</sub> preferencialmente sofrerão hidrogenação a CH<sub>4</sub>. Em baixas temperaturas, a seletividade para CH<sub>4</sub> foi suprimida pela adição de Co nos catalisadores de Ni e assim, uma maior inibição no acúmulo de carbono também foi observada.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] NI, M., LEUNG, D.Y.C., LEUNG, M. K.H., SUMATHY, K. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v.87, p.461 – 472, 2006.
- [2] Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Balanço Energético Nacional 2014. Relatório Síntese - ano base 2014. **Ministério de Minas e Energia – MME**. Disponível em:<  
[https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final\\_2015\\_Web.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2015_Web.pdf)>.
- [3] Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas e competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários. **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, 68 p.; il, 21 cm (Série Documentos Técnicos, 7) Brasília, 2010.
- [4] HOLLADAY, J. D. HU, J. KING, D. L. WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v.139, p.244–260, 2009.
- [5] KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R. et al., 2006. "Biorefineries Systems - An Overview". In: KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. **Biorefineries - Industrial Processes and Products**, v.1. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weiheim, Germany.
- [6] VAGIA, E. C., LEMONIDOU, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.212 – 223, 2007.
- [7] WANG, D. CZERNIK, S. MONTANE, D. MANN, M. CHORNET, E. Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.36, p.1507-1518, 1997.



- [8] VAGIA, E. C. LEMONIDOU, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v.33, p.2489– 2500, 2008.
- [9] CERTI, G. SANTEN, R. A.van. *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*. Weinheim: **Wiley-VCH**, 2007. 424 páginas.
- [10] TAKANABE, K., AIKA, K. INAZU, K. BABA, SESHAN, T. K. LEFFERTS, L. Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 243, p. 263–269, 2006.
- [11] ZANCHET, D. SANTOS, J. B. O. DAMYANOVA, S. GALLO, J. M. R. BUENO, J. M. C. B. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 3841–3863, 2015.
- [12] SINFELT, J. H.; YATES, D. J. C. Catalytic hydrogenolysis of ethane over the noble metals of Group VIII. **Journal of Catalysis**, v. 8, p.82–90, 1967.
- [13] SOMORJAI, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; **Wiley: New York**, 1994.
- [14] HU X., LU G. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 99, p. 289–297, 2010.
- [15] ASSAF P.G.M., NOGUEIRA F.G.E., ASSAF E.M. Ni and Co catalysts supported on alumina applied to steam reforming of acetic acid: Representative compound for the aqueous phase of bio-oil derived from biomass. **Catalysis Today**, v. 213, p. 2-8, 2013.
- [16] PANT, K.K. MOHANTY, P. AGARWAL, S. DALAI A. K. Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over bifunctional Ni–Co Catalysts. **Catalysis Today**, v. 207, p.36– 43, 2013.

- [17] RESENDE, K.A., AVILA-NETO, C.N., RABELO-NETO, R.C., NORONHA, F.B., HORI, C.E. Thermodynamic analysis and reaction routes of steam reforming of bio-oil aqueous fraction. **Renewable Energy**, v.80, 166-176, 2015.
- [18] Z. Li, X. Hu, L. Zhang, G. Lu. Renewable hydrogen production by a mild-temperature steam reforming of the model compound acetic acid derived from bio-oil. **Journal of Molecular Catalysis A Chemical**, v. 355, p.123– 133, 2012.
- [19] BASAGIANNIS, A.C. VERYKIOS, X.E. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.3343-3355, 2007.
- [20] GONZÁLEZ-GIL R., CHAMORRO-BURGOS I., HERRERA C., LARRUBIA A., LABORDE M., MARIÑO F., ALEMANY L.J. Production of hydrogen by catalytic steam reforming of oxygenated model compounds on Ni-modified supported catalysts. Simulation and experimental study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, p.11217-11227, 2015.
- [21] SKOPLYAK O., BARTEAU M.A., CHEN J.G. Ethanol and ethylene glycol on Ni/Pt(111) bimetallic surfaces: A DFT and HREELS study. **Surface Science**, v.602, p.3578–3587,2008.
- [22] SKOPLYAK O., BARTEAU M.A., CHEN J.G. Reforming of Oxygenates for H<sub>2</sub> Production: Correlating Reactivity of Ethylene Glycol and Ethanol on Pt(111) and Ni/Pt(111) with Surface d-Band Center. **Journal of Physical Chem. B**, v.110, p.1686–1694, 2006.
- [23] SKOPLYAK O., Menning C. A., BARTEAU M.A., CHEN J.G. Reforming of Oxygenates for H<sub>2</sub> Production on 3d-Pt(111) Bimetallic Surfaces. **Topics in Catalysis**, v.51, p.49–59, 2008.
- [24] LIBERATORI J.W.C., RIBEIRO R.U., ZANCHET D., NORONHA F. B., BUENO J.M.C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v. 327, p. 197–204, 2007.
- [25] Probing the stability of Pt nanoparticles encapsulated in sol–gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using in situ and ex situ characterization techniques

- [26] LI, X., WANG, S., ZHU, Y., YANG, G., ZHENG, P. DFT study of bio-oil decomposition mechanism on a Co stepped surface: Acetic acid as a model compound. **International journal of hydrogen energy**, v.40, p.330-339, 2015.
- [27] WANG, S. LI, X. GUO, L. LUO, Z. Experimental research on acetic acid steam reforming over Co-Fe catalysts and subsequent density functional theory studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.11122-11131, 2012.
- [28] ALCALA, Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts, *J.PHY.CHEM.B*, 2005
- [29] WANG S., LI X., ZHANG F., CAI Q., WANG Y., LUO Z. Bio-oil catalytic reforming without steam addition: Application to hydrogen production and studies on its mechanism. **International journal of hydrogen energy**, v.38, p.16038-16047, 2013.
- [30] GUPTA R.B., DEMIRBAS A. **Gasoline, diesel and ethanol biofuels from grasses and plants**. Editora Cambridge University Press, USA, 2010. ISBN 978-0-521-76399-8.
- [31] International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy. Disponível em: <<http://www.iphe.net/index.html>>.
- [32] SPINACÉ, E.V. Rede de células a combustível PEMFC – ProH<sub>2</sub>. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP**, Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/EstevamVSpinace.PDF>>
- [33] TESKE S., ZERVOS A., SCHÄFER O. Energy [R]Evolution: A Sustainable World Energy Outlook. Greenpeace International, **European Renewable Energy Council (EREC)**, 2007. Disponível em: <[http://www.energyblueprint.info/fileadmin/media/documents/energy\\_revolution.ppd](http://www.energyblueprint.info/fileadmin/media/documents/energy_revolution.ppd)>
- [34] MOHAN D., PITTMAN C.U., Jr. STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass or bio-oil: a critical review. **Energy fuel**, v.20, ed. 3, p.848-889, 2006.
- [35] Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-oil in New-Hampshire's North Country. **UNH Bio-oil Team Report (Final Report submitted to NHIRC)**, 2002. Disponível em: <[www.unh.edu/p2/biooil/bounhif.pdf](http://www.unh.edu/p2/biooil/bounhif.pdf)>.

- [36] BRIDGWATER A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v.38 p.68-94, 2012.
- [37] FU P., YI W., LI Z., BAI X., ZHANG A., LI Y., LI Z. Investigation on hydrogen production by catalytic steam reforming of maize stalk fast pyrolysis bio-oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p.13962-13971, 2014.
- [38] RIOCHE, C. KULKARNI, S. MEUNIER, F. C.\*, John P. BREEN, J. P. BURCH R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.61, p.130–139, 2005.
- [39] OASMAA A., SUNDQVIST T., KUOPPALA E., GARCIA-PEREZ M., SOLANTAUSTA Y., LINDFORS C., PAASIKALLIO V. Controlling the Phase Stability of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. **Energy Fuels**, v. 29, p. 4373–4381, 2015.
- [40] SCHOOF, G. R., BENZIGER, J. B. Decomposition of acetic acid monomer, acetic acid dimer, and acetic anhydride on Ni(II1). **Surface Science**, v.143, p. 359-368, 1984.
- [41] LANGELL, M.A., BERRIE, C.L., NASSIR, M.H., WULSER, K.W. Adsorption of acetic acid on hydroxylated NiO(111). **Surface Science** v.320, p. 25-38, 1994.
- [42] BOWKER M., MORGAN C., COUVES J. Acetic acid adsorption and decomposition on Pd(1 1 0). **Surface Science**, v.555, p. 145-156, 2004.
- [43] CHEN J.G., CROWELL J.E YATES, Jr. J.T. An EELS and TPD study of the adsorption and decomposition of acetic acid on the Al (111) surface. **Surface Science**, v.172, p. 733-753, 1986.
- [44] HOOGERS G., PAPAGEORGOPOULOS D.C., GE Q., KING D.A. Self-acceleration in the decomposition of acetic acid on Rh{ 111 }: a combined TPD and laser induced desorption study. **Surface Science**, v.340, p. 23-35, 1995.
- [45] LI Z., CALAZA F., GAO F., TYSOE W.T. The adsorption of acetic acid on Au/Pd(111) alloy surfaces. **Surface Science**, v.601, p. 1351-1357, 2007.

- [46] MARTINEZ, R., HUFF, M.C., BARTEAU, M.A. Ketonization of acetic acid on titania-functionalized silica monoliths. **Journal of Catalysis**, v.222(2), p.404-409, 2004.
- [47] PULIDO A., OLIVER-TOMAS B., RENZ M., BORONAT M., CORMA A. Ketonic decarboxylation reaction mechanism: A combined experimental and DFT study. **ChemSusChem**, v.6, p.141–151, 2013.
- [48] GURSAHANI, K. I., ALCALÁ, R., CORTRIGHT R. D., DUMESIC, J. A. Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt. **Applied Catalysis A: General**, v.. 222(1), p.369-392, 2012.
- [49] HU, X. LU, G.X. Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni–Co metal catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 261, p. 43-48, 2007.
- [50] MOHANTY, P. PATEL M. PANT, K. K. Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Cu–Zn supported calcium aluminate. **Bioresource Technology**, v.123, p.558–565, 2012.
- [51] LEMONIDOU, A. A.VAGIA, E. C. LERCHER J. A. Acetic Acid Reforming over Rh Supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>: Catalytic Performance and Reaction Pathway Analysis. **ACS Catalysis**, v. 3, p.1919–1928, 2013
- [52] BASAGIANNIS, A.C. VERYKIOS, X.E. Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.82, p.77-88, 2008.
- [53] NAVARRO, M. GUIL-LOPEZ, R. ISMAIL, A. A. AL-SAYARIB, S.A. FIERRO, J.L.G. Ni- and PtNi-catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. **Catalysis Today**, v.242, p. 60–70, 2015.
- [54] WATWE, R. M.; BENGAARD, H. S.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; DUMESIC, J. A.; NØRSKOV, J. K. *Journal of Catalysis*. 2000, 189, 16–30

- [55] HU, X. LU, G.X. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 99, p.289-297, 2010.
- [56] FAKEEHA A. H., KHAN W. U., AL-FATESH A. S. , ABASAEED A. E., NAEEM M. A., Production of hydrogen and carbon nanofibers from methane over Ni/Co/Al catalysts. **International journal of hydrogen energy**, v.40, p.1774-1781, 2015.
- [57] BRAGA, A. H. Catalisadores de Co e Ni aplicados à reforma a vapor do etanol: Propriedades de oxidação-redução na resistência à deposição de carbono. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [58] COQ B., Tichit D., RIBET S. Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile. **Journal of Catalysis**, v.189, p.117–128, 2000.
- [59] BANDYOPADHYAY J., GUPTA K.P. Low temperature lattice parameter of nickel and some nickel-cobalt alloys and Grüneisen parameter of nickel. **Cryogenics**, v.17, p. 345–34, 1977.
- [60] CONNER W. C; JR. J.; FALCONER J.L. Spillover in Heterogeneous Catalysis. **Chem. Reviews**, v. 95, p.759-708,1995.
- [61] YAO Y., GOODMAN D. W. Direct evidence of hydrogen spillover from Ni to Cu on Ni–Cu bimetallic catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383–384, p. 239– 242, 2014.
- [62] TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v.232, p. 268–275, 2005.
- [63]. SIEGBAHN E.M. and PANAS I. A theoretical study of CH<sub>4</sub> chemisorption on the Ni( 100) and Ni( 111) surfaces. **Surface Science**, v.240, p. 37-49, 1990.

- [64] G. P. SZIJJÁRTÓ, Z. PÁSZTI, I. SAJÓ, A. ERDOHELYI, G. RADNÓCZI, A. TOMPOS. Nature of the active sites in Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based catalysts designed for steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v.305, p.290–306, 2013.
- [65] BENGAARD, H.S.; NØRSKOV, J.K.; SEHESTED, J. et al. Steam Reforming and graphite formation on Ni Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 365-384, 2002.
- [66] ALBERTON, A.L.; SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 123, p. 257-264, 2007.
- [67] DJINOVIC P., CRNIVECA I. G. O., ERJAVECA B., PINTAR A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni–Co bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.125, p. 259– 270, 2012.
- [68] ROMEO E., SAEYS M., MONZÓN A., BORGNA A. Carbon nanotube formation during propane decomposition on boron-modified Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: A kinetic study. **International journal of hydrogen energy**, v. 125, p.1-11, 2014.
- [69] PENG Z., SOMODI F. , HELVEG S., KISIELOWSKI C., P. SPECHT, BELL A.T. High-resolution in situ and ex situ TEM studies on graphene formation and growth on Pt nanoparticles, **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 22–29, 2012.