

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THAIS PAULA NOGUEIRA LARA

**CATALISADORES Ni-Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NA REFORMA A VAPOR DO  
ETANOL: INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR Ni/Fe NAS  
PROPRIEDADES CATALÍTICAS**

São Carlos  
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THAIS PAULA NOGUEIRA LARA

**CATALISADORES Ni-Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NA REFORMA A VAPOR DO  
ETANOL: INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR Ni/Fe NAS  
PROPRIEDADES CATALÍTICAS**

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

Orientação: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

São Carlos  
2017

Nogueira Lara, Thais Paula

CATALISADORES Ni-Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NA REFORMA A VAPOR DO  
ETANOL: INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR Ni/Fe NAS  
PROPRIEDADES CATALÍTICAS / Thais Paula Nogueira Lara. -- 2017.  
72 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São  
Carlos, São Carlos

Orientador: José Maria Corrêa Bueno

Banca examinadora: João Batista Oliveira dos Santos, Sandra Cristina  
Dantas

Bibliografia

1. Catalisador de Ni-Fe. 2. Formação de liga. 3. Influência do meio  
reacional. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE THAIS PAULA NOGUEIRA LARA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 02 DE MARÇO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Correa Bueno  
Orientador, UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos  
UFSCar



Sandra Cristina Dantas  
UFTM

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter guiado os meus passos até aqui, estando presente em todos os momentos. Sempre colocou pessoas boas em meu caminho e meu deus forças para superar os desafios.

Agradeço aos meus pais Wilson e Maria Rita, que sempre investiram na minha educação, são exemplos de carácter e se esforçam diariamente para realizarem os meus sonhos e de minhas irmãs.

Agradeço a toda minha família pelo carinho, torcida e apoio durante a minha caminhada.

Agradeço ao meu noivo, Andrew que sempre esteve ao meu lado, nos melhores e piores momentos do curso, cuidando de mim com carinho e dedicação.

Agradeço ao meu orientador Dr. José Maria Correa Bueno por me ajudar a entender os pontos chave do trabalho, me instruindo no enriquecimento da pesquisa.

Agradeço aos Drs. Adriana Paula Ferreira, João Batista Oliveira dos Santos e Sandra Cristina Dantas por aceitarem participar da banca e indicarem o que precisava ser melhorado no trabalho.

Agradeço ao CNPEM e ao professor Dr. Lindoval Domiciano Fernandez do laboratório de catálise da UFRRJ, pela estrutura cedida para a realização de alguns experimentos.

Agradeço aos colegas que auxiliaram no entendimento das análises e no tratamento de dados. Em especial Adriana, Adriano, Alan, Eduarda, Lais, Paula e Núbia.

Agradeço aos amigos que sempre me ajudaram com meus problemas, escutando-me e aconselhando-me, mostrando o verdadeiro significado da amizade.

Por fim, obrigado a todas as pessoas que contribuíram para meu sucesso e para meu crescimento como pessoa. Sou o resultado da confiança e da força de cada um de vocês.

## RESUMO

Estudou-se o efeito da incorporação de ferro nas propriedades catalíticas do Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para a Reforma a Vapor do Etanol (RVE). Foram preparadas amostras de diferentes razões molares Fe/Ni pela impregnação úmida do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sintetizado pelo método sol-gel. Os catalisadores foram caracterizados através de difração de raios X (DRX), redução à temperatura programa (TPR), dessorção de etanol a temperatura programada, espectroscopia de absorção de raios X próximo da borda (XANES), e espectroscopia fotoelétrica de raios X. Pelo DRX confirmou-se a formação do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e identificou-se a presença das fases NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nos catalisadores monometálicos de níquel, de ferro e bimetálicos, respectivamente. No TPR verificou-se que a presença do ferro alterou as propriedades do níquel nos catalisadores bimetálicos. Os testes catalíticos foram realizados em atmosfera água:etanol e água:etanol:H<sub>2</sub> no intervalo de temperatura de 250 a 650 °C. A troca do arraste de He para hidrogênio, reduziu o grau de oxidação das amostras em baixas temperaturas, e conseqüentemente, aumentou a atividade. Os resultados de XANES indicaram que ocorre uma reestruturação das partículas Ni-Fe durante a RVE. Após a redução, tem-se a formação da liga Ni-Fe, com o aumento da temperatura durante a RVE o Fe migra para superfície e é oxidado a FeO. A intensidade dessa reconstrução depende da razão Fe/Ni e da composição dos reagentes, sendo mais intensa no meio sem H<sub>2</sub>. Dentre os catalisadores analisados, 8Ni-5Fe foi o mais estável e seletivo a gás hidrogênio durante a RVE, apresentando menor formação de carbono.

Palavras-chave: Catalisador de Ni-Fe. RVE, Atividade catalítica, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Formação de liga, influência do meio reacional.

## ABSTRACT

The effect of iron incorporation on the catalytic properties of Ni / MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the Ethanol Steam Reforming (ESR) was studied. Samples of different Fe/Ni molar ratios were prepared by wet impregnation of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, synthesized by the sol-gel method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), temperature programmed desorption of ethanol, near-edge X-ray absorption spectroscopy (XANES), and photoelectric spectroscopy of X-rays. The formation of the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel was confirmed by XDR and the NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases were identified in the monometallic nickel, iron and bimetallic catalysts, respectively. In TPR it was verified that the presence of nickel altered the iron properties in the bimetallic catalysts. The catalytic tests were carried out under an atmosphere of water:ethanol and water:ethanol:H<sub>2</sub> in the temperature range of 250 to 650 ° C. Changing the drag from He to hydrogen, reduced the degree of oxidation of the samples at low temperatures and, consequently, increased the activity. The higher the iron content, the lower the activity at low temperatures. The results of XANES indicated that a restructuring of the Ni-Fe particles occurs during the RVE. After the reduction, Ni-Fe alloy formation is obtained, with increasing temperature Fe migrates to the surface and is oxidized to FeO. The intensity of this reconstruction depends on the Fe/Ni ratio and the composition of the reactants, being more intense in the reaction without H<sub>2</sub>. Among the catalysts analyzed, 8Ni-5Fe was the most stable and selective to hydrogen gas during the ESR, presenting a lower carbon formation.

Keywords: Ni-Fe Catalyst. ESR, Catalytic activity, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>., Alloy formation, Influence of reaction conditions.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PDF - Power Diffraction File

WGS – Reação de troca gás água

RVE – Reforma a Vapor do Etanol

ORR – Reação de Redução do oxigênio

OER – Reação de Evolução do Oxigênio

SH<sub>2</sub> – Seletividade Hidrogênio

SCO<sub>2</sub> – Seletividade Dióxido de Carbono

DRX – Difração de Raios X

TPR – Redução a Temperatura Programada

TPD- Dessorção a Temperatura Programada

XANES - Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda

XPS- Espectroscopia fotoelétrica de raios X



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Hidrogênio .....	4
2.1.1 Eletrólise da água.....	4
2.1.2 Reforma a vapor de hidrocarbonetos .....	5
2.1.3 Fotobiológico .....	5
2.1.4 Gaseificação de biomassa e pirólises .....	5
2.2 Etanol.....	6
2.3 Reforma a vapor do etanol .....	7
2.4 Catalisadores de Níquel.....	9
2.5 Suporte .....	11
2.6 Catalisadores de Ferro .....	13
2.7 Catalisadores Ni-Fe .....	14
2.8 Desativação dos catalisadores .....	17
3. METODOLOGIA .....	19
3.1 Reagentes e gases utilizados .....	19
3.2 Preparação Dos Catalisadores .....	19
3.2.1 Síntese do Aluminato de Magnésio (suporte) .....	19
3.2.2 Impregnação do suporte .....	20
3.3 Caracterização dos Catalisadores .....	21
3.3.1 Difração de raios-X (DRX).....	21
3.3.2 Redução à temperatura programada H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> ).....	22
3.3.3 Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD-etanol).....	23
3.4 Testes catalíticos .....	24
3.4 Análise Termogravimétrica (ATG) .....	27
3.5 Espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) .....	27

3.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda (XANES).....	28
4. RESULTADOS.....	30
4.1 Difração de Raios X.....	30
4.2 Análise Textural de N <sub>2</sub> .....	31
4.3 Redução a Temperatura Programada H <sub>2</sub> .....	33
4.4 Dessorção de Etanol a temperatura programada .....	34
4.5 Testes Catalíticos .....	37
4.6 Testes de estabilidade e Análise Termogravimétrica (ATG).....	41
4.7 XPS.....	44
4.8 XANES.....	46
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	61
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
7. REFERÊNCIAS.....	64
APENDICE A.....	72

## Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema geral de uma célula a combustível (VILLULLAS et al, 2002).....	3
Figura 2 - Representação das rotas de reação RVE em função da temperatura para diferentes superfícies metálicas (ZANCHET et al., 2015). .....	8
Figura 3 - Conversão de (■) etanol e distribuição de produtos (◇ H <sub>2</sub> , ● CO <sub>2</sub> , ΔC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , □ CH <sub>4</sub> , ▲ CO) durante a RVE nos catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO e Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LaO (T=773K, P=0,1 MPA, GHSV-24500 h <sup>-1</sup> ) (SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2007). .....	12
Figura 4 - Esquema de formação da liga durante a redução em H <sub>2</sub> (Adaptado de THEOFANIDIS et al., 2015) .....	16
Figura 5 - Mecanismo de consumo de carbono proposto por Kim et al. (2017) .....	16
Figura 6 - Mecanismo de consumo de carbono proposto por Theofanidis et al. (2015). .....	17
Figura 7 - Esquema da síntese do suporte MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	20
Figura 8 - Esquema da impregnação úmida de Ni e Fe .....	21
Figura 9 - Esquema da unidade catalítica utilizada nos testes de RVE .....	25
Figura 10 - Difrátogramas das amostras sintetizadas .....	30
Figura 11 - Isotermas de Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores.....	32
Figura 12 - Perfis de Redução a Temperatura Programada dos Catalisadores .....	34
Figura 13 - Perfis de TPD para os catalisadores 8Ni-0Fe, 0Ni-8Fe, 8Ni-5Fe e 8Ni-8Fe. ....	35
Figura 14 - Distribuição de produtos e conversão do etanol durante a RVE dos catalisadores: 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe, 8Ni-15Fe e 0Ni-8Fe.....	38
Figura 15 - Distribuição de produtos e conversão do etanol durante a RVE em H <sub>2</sub> dos catalisadores: 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe, 8Ni-15Fe e 0Ni-8Fe.....	40
Figura 16 - Distribuição de produtos e conversão do etanol durante o teste de estabilidade dos catalisadores: 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe e 8Ni-15Fe.....	42
Figura 17 - Termogramas dos catalisadores 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe e 8Ni-15Fe usados no teste de estabilidade. ....	43

Figura 18 - Deslocamento de energia dos catalisadores reduzidos na região Ni2p..	45
Figura 19 - Deslocamento de energia dos catalisadores reduzidos na região Fe2p.	45
Figura 20 - Distribuição das espécies durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-0Fe.	47
Figura 21 - Distribuição das espécies durante a reforma a vapor em H <sub>2</sub> no catalisador 8Ni-0Fe.	48
Figura 22 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a redução no catalisador 8Ni-5Fe.	49
Figura 23 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-5Fe.	49
Figura 24 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em H <sub>2</sub> no catalisador 8Ni-5Fe.	50
Figura 25 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-5Fe.	51
Figura 26 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a redução no catalisador 8Ni-8Fe.	52
Figura 27 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-8Fe.	52
Figura 28 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em H <sub>2</sub> no catalisador 8Ni-8Fe.	53
Figura 29 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-8Fe.	54
Figura 30 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em H <sub>2</sub> no catalisador 8Ni-8Fe.	55
Figura 31 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a redução no catalisador 8Ni-15Fe.	56
Figura 32 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-15Fe.	57
Figura 33 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em H <sub>2</sub> no catalisador 8Ni-15Fe.	57

Figura 34 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-15Fe.....	58
Figura 35 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em H <sub>2</sub> no catalisador 8Ni-15Fe. ....	59
Figura 36 - Modificação estrutural de partícula Ni-Fe em reforma a vapor do etanol em He.....	59
Figura 37 - Modificação estrutural de partícula Ni-Fe em reforma a vapor do etanol em H <sub>2</sub> . ....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reforma a vapor do etanol a 700 °C sob condições de reação estequiométricas ( $n(\text{H}_2\text{O}) = 3$ , $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1$ ) para diferentes catalisadores (AUPRÊTRE et al., 2002).....	10
Tabela 2 - Relação das amostras sintetizadas.....	21
Tabela 3 - Razões massa/carga monitoradas durante o TPD-Etanol .....	23
Tabela 4 - Perda de massas calculadas pelos termogramas das amostras .....	42

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente e a oscilação de preços dos combustíveis fósseis despertaram o interesse por novos vetores energéticos que fossem ao mesmo tempo eficientes, abundantes e menos poluentes. Entre estes vetores, as células combustíveis a gás hidrogênio se destacam pois são capazes de produzir energia, gerando apenas água como subproduto. Desta maneira ocorreu o aumento da demanda de gás hidrogênio e conseqüentemente, o aumento da necessidade de produção deste gás.

Além do seu potencial para geração de energia, o hidrogênio é muito utilizado na produção de fertilizantes e no refino de petróleo. Como este gás não está disponível naturalmente, deve ser obtido a partir de outras fontes. A indústria química já o obtém através das reações de reforma a vapor de diversos hidrocarbonetos, sendo a melhor tecnologia existente para sua produção. O etanol proveniente da biomassa aparece como uma boa opção por ser uma fonte renovável e pouco poluente. A reforma a vapor deste hidrocarboneto é muito atrativa pois ele é capaz de gerar até 3 mols de  $H_2$  por mol molécula reformada.

Desta forma, a produção de gás hidrogênio pela reforma do etanol é de grande interesse e apresenta as seguintes vantagens: (I) as propriedades termodinâmicas permitem alta conversão de etanol em temperaturas mais baixas que para o metano; (II) este processo representa uma fonte renovável e neutra de  $CO_2$  que pode ser obtida facilmente pela fermentação da biomassa; (III) o etanol é significativamente menos tóxico que metanol e gasolina; (IV) a infraestrutura requerida para a produção de etanol e distribuição já é estabelecida em países como o Brasil. Em países de economia agrícola e com escassez de combustíveis fósseis o etanol pode ser uma energia particularmente atraente quando usado como matéria-prima para hidrogênio. A reforma pode ser oxidativa, autotérmica ou a vapor, sendo esta última objeto de estudo deste trabalho.

Um sistema de reforma a vapor para a produção de hidrogênio é geralmente compreendido por duas etapas. Na primeira etapa ocorre a reação de reforma, produzindo principalmente  $H_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ . Esta etapa exige catalisadores que possam operar em temperaturas superiores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , pois esta é a temperatura em que ocorre a reforma a vapor. Na segunda etapa, ocorre a reação de deslocamento

de gás-água (WGS - *water gas-shift*), na qual o CO produzido durante a reforma, é convertido em hidrogênio através da reação com água. Portanto, para produzir H<sub>2</sub> de forma viável a partir das reações de reforma de etanol é necessário ter catalisadores ativos para estes processos.

Catalisadores de níquel suportado em alumina têm sido estudados na reação de reforma a vapor do etanol devido a alta seletividade e atividade na quebra das ligações carbono-carbono, e ao baixo custo operacional deste metal comparado aos metais mais nobres. Estes catalisadores apresentam a desvantagem de sofrer desativação. Por isso que a redução do custo de produção do H<sub>2</sub> via processos de reforma depende do desenvolvimento de catalisadores estáveis e com alta atividade e seletividade.

O tipo de suporte afeta a dispersão metálica e a estabilidade catalítica, influenciando significativamente no desempenho dos catalisadores. Quando a reação ocorre simultaneamente nas superfícies metálicas e do suporte, a natureza do suporte interfere na seletividade do catalisador.

Embora os catalisadores de níquel sejam muito estudados, algumas características essenciais para avaliar o desempenho destes materiais frente às reações de reforma do etanol visando à produção de H<sub>2</sub> ainda precisam ser avaliadas. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o suporte comumente utilizado, pois reduz o custo do catalisador, oferece resistência térmica e mecânica durante as reações de reforma e oxidação além de proporcionar maior área específica. Porém o seu caráter ácido aumenta a produção de subprodutos. A adição de compostos de caráter básico como MgO e CaO, pode reduzir essa acidez e evitar a formação destes produtos indesejados.

O níquel apresenta alta atividade na quebra de ligações carbono-carbono que leva ao acúmulo de coque em sua superfície e posterior desativação dos sítios metálicos. A adição de outro metal pode aumentar a estabilidade mantendo a seletividade para formação de gás hidrogênio. O ferro pode reduzir o acúmulo de carbono durante a WGS e formar liga metálica com o níquel.

O objetivo deste trabalho foi o de melhorar o catalisador de níquel através da adição de ferro, estudando o efeito que esta adição provoca na estrutura e nas propriedades catalíticas. Além disto, procurou-se entender a influência da composição do meio reacional na atividade e estabilidade dos catalisadores nas condições de reforma a vapor.

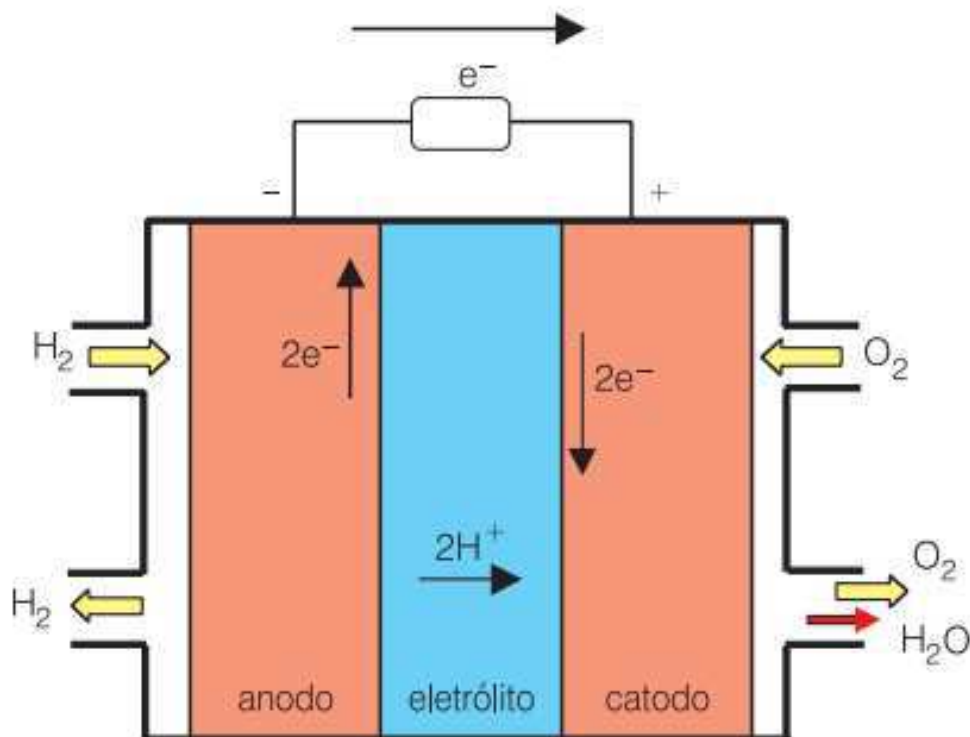


## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento da demanda energética, a escassez de combustíveis fósseis em algumas partes do globo e os impactos ambientais gerados por estes combustíveis, fizeram com que novas tecnologias energéticas começassem a ser criadas e estudadas (HARTMUT *et al.*, 2011).

Neste cenário, o gás hidrogênio tem se destacado por ser utilizado de maneira ampla em células a combustível (ALBERTON *et al.*, 2007). Estas células são reconhecidas como sistemas de geração de energia altamente eficientes e ecologicamente corretos, produzindo apenas água e calor como subprodutos (SAHOO *et al.*, 2007). Na Figura 1 é apresentado o esquema geral de funcionamento de uma célula combustível a gás hidrogênio.

Figura 1 - Esquema geral de uma célula a combustível (VILLULLAS *et al.*, 2002)



A célula atua como uma bateria de funcionamento contínuo produzindo corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso. A Equação (1) descreve a oxidação do hidrogênio num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons (WENDT *et al.*, 2000).



No eletrodo de difusão gasosa oposto ocorre a redução do oxigênio representada pela Equação (2)



O movimento de elétrons no interior da célula é responsável pela produção de energia (HARTMUT *et al.*, 2011). A reação global é acompanhada de liberação de calor e pode ser escrita pela Equação (3).



Eletrodos de difusão gasosa são condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes e são separados um do outro por um eletrólito (condutor iônico), evitando que os gases se misturem. O eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions, saturado com um líquido, ou um sólido. Obtêm-se potenciais de trabalho de célula para o sistema hidrogênio/oxigênio entre 0,5 e 0,7 V. Atualmente o hidrogênio é uma escolha apropriada devido à sua alta reatividade.

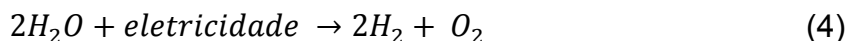
As células a combustível que operam a baixas temperaturas requerem um fluxo de alimentação rico em hidrogênio e mínima concentração de CO, que é um veneno para o eletrocatalisador e ao eletrólito, diminuindo a sua eficiência e vida-útil (BRASIL, 2005).

## 2.1 Hidrogênio

Apesar do elemento hidrogênio ser o elemento abundante do universo, ele não é encontrado na sua forma livre na Terra. Para ser obtido na sua forma gasosa é necessário dissociá-lo de uma fonte primária. A escolha do método de produção do hidrogênio depende da quantidade a ser produzida e do grau de pureza necessário.

### 2.1.1 Eletrólise da água

Neste método a água é separada em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> através do uso de energia elétrica, podendo ser escrito pela Equação (4).



Além do alto rendimento que gira em torno dos 95%, este processo de produção pode ser considerado não agressivo ao meio ambiente se a energia elétrica for proveniente de fontes renováveis (DOS SANTOS; DOS SANTOS 2005). A maior desvantagem deste método é o grande gasto energético.

### **2.1.2 Reforma a vapor de hidrocarbonetos**

Esta técnica é amplamente usada pela indústria por ser um processo econômico e de alto rendimento (entre 70 e 90%). Utiliza-se hidrocarbonetos provenientes de combustíveis fósseis, destacando-se metano (CH<sub>4</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) e octano (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>). O material é exposto a vapor de água em altas temperaturas produzindo os gases hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono.

Entre as desvantagens deste processo, tem-se a liberação de CO<sub>2</sub> para o meio ambiente e que atualmente só se aplica aos combustíveis fósseis (DOS SANTOS; DOS SANTOS 2005).

### **2.1.3 Fotobiológico**

Nesta tecnologia alguns sistemas catalíticos e microbiológicos fotossintéticos produzem H<sub>2</sub> através de energia luminosa. Este método é sustentável e eventualmente barato, porém apresenta rendimento máximo de 24% (DOS SANTOS; DOS SANTOS 2005).

### **2.1.4 Gaseificação de biomassa e pirólises**

Neste método o H<sub>2</sub> é obtido das altas temperaturas que o gaseifica e das pirólises de biomassa em baixas temperaturas. Algumas bactérias resistentes ao

calor possuem enzimas que geram H<sub>2</sub> a partir de moléculas de glicose, podendo ser utilizadas como catalisadores desse processo (DOS SANTOS; DOS SANTOS 2005).

## 2.2 Etanol

O etanol produz uma fonte de energia ambientalmente correta que pode reduzir significativamente a emissão de poluentes. Por não conter heteroátomos e metais, o uso deste como fonte de energia não resulta na emissão de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), material particulado e outras substâncias tóxicas. Além disto, o hidrogênio produzido a partir deste álcool pode ser considerado como um vetor energético “neutro” em termos de emissão de CO<sub>2</sub>, já que a quantidade emitida é compensada pela consumida durante o crescimento da cana-de-açúcar. Por ser um hidrocarboneto oxigenado, a combustão do etanol na reforma é completa e pouco ou nenhum CO é produzido. Estas qualidades fazem com que o hidrogênio produzido pela reforma do etanol seja considerado um excelente vetor energético (ABOUDHEIR *et al.*, 2006).

Outra grande vantagem do etanol é a abundância deste composto nos biocombustíveis, a facilidade de armazenamento, produção, transporte e a não toxicidade deste composto (CHIOU *et al.*, 2014).

A reforma do etanol desperta muito interesse em diversos grupos de pesquisa e pode se tornar um importante processo industrial, principalmente em países produtores de cana-de-açúcar, como o Brasil. O etanol pode ser convertido a hidrogênio através das reações de oxidação parcial (SILVA *et al.*, 2008), reforma a vapor (LIBERATORI *ET AL.*, 2007) ou da reforma oxidativa do etanol, também denominada reforma autotérmica (BISWAS E KUNZRU, 2008).

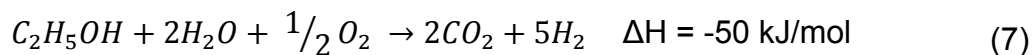
A reforma a vapor é representada pela Equação (5).



A oxidação parcial do etanol é representada pela Equação (6). este processo tem tempo de resposta rápido e ocorre num reator mais compacto, mas apresenta a desvantagem de ocorrer em fase homogênea.



A reforma autotérmica do etanol é representada pela Equação (7). Ela combina a reforma a oxidação parcial e a reforma a vapor, apresentando alto rendimento de H<sub>2</sub> e melhor balanço térmico.



### 2.3 Reforma a vapor do etanol

A reforma a vapor ocorre em duas etapas catalíticas. Na primeira etapa ocorre a conversão da mistura combustível/ vapor d'água em hidrogênio e dióxido de carbono que são os produtos desejáveis da reação. Dependendo dos parâmetros de operação pode-se formar monóxido de carbono, metano (CH<sub>4</sub>) e outros subprodutos. Na segunda etapa ocorre a WGS que é importante para reduzir a quantidade de CO, que pode envenenar as células a combustível.

Silva et al. (2005) concluíram que a produção de hidrogênio pela reforma a vapor de etanol é tecnicamente viável, atingindo a produção máxima em 600°C.

As reações de reforma do etanol incluem diversos passos catalíticos como: a desidrogenação do etanol, a quebra da ligação carbono-carbono por intermédio da superfície para produzir CO e CH<sub>4</sub> e a reforma a vapor dos produtos intermediários C<sub>1</sub> para gerar hidrogênio (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007)

As condições reacionais e o catalisador utilizado podem favorecer rotas específicas deste processo. Independente do tipo de reação de reforma utilizada, as reações representadas na Figura 2 podem ocorrer durante este processo.

Analisando a rota dos catalisadores de Ni, que será objeto de estudo deste projeto, observa-se que no passo 1 ocorre a quebra da ligação O-H. Com o aumento de temperatura ocorrem sucessivas desidrogenações que formam como intermediários acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO\*), acetil (CH<sub>3</sub>C\*O), (\*CH<sub>2</sub>C\*O) e (\*CHC\*O), correspondendo aos passos 2-5 do esquema.

Em seguida ocorre a quebra da ligação C-C dos intermediários que é seguida pela hidrogenação/desidrogenação dos metis (CH<sub>x</sub>\*), a ativação da água e oxidação espécies carbono (C\*), correspondendo aos passos 8-10 do esquema.

Segundo Zanchet *et al.* (2015) a ativação das ligações provocadas pelos catalisadores de níquel ocorre na seguinte ordem: (1) O-H, (2) CH<sub>2</sub> (metileno C-H), (3) C-C, e (4) CH<sub>3</sub> (metil C-H).

A reação de desidrogenação do etanol produzindo acetaldeído como produto intermediário, o qual pode sofrer descarbonização para formar metano e monóxido de carbono são representadas pelas Equações (8) e (9), respectivamente.

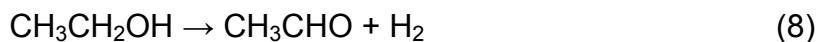
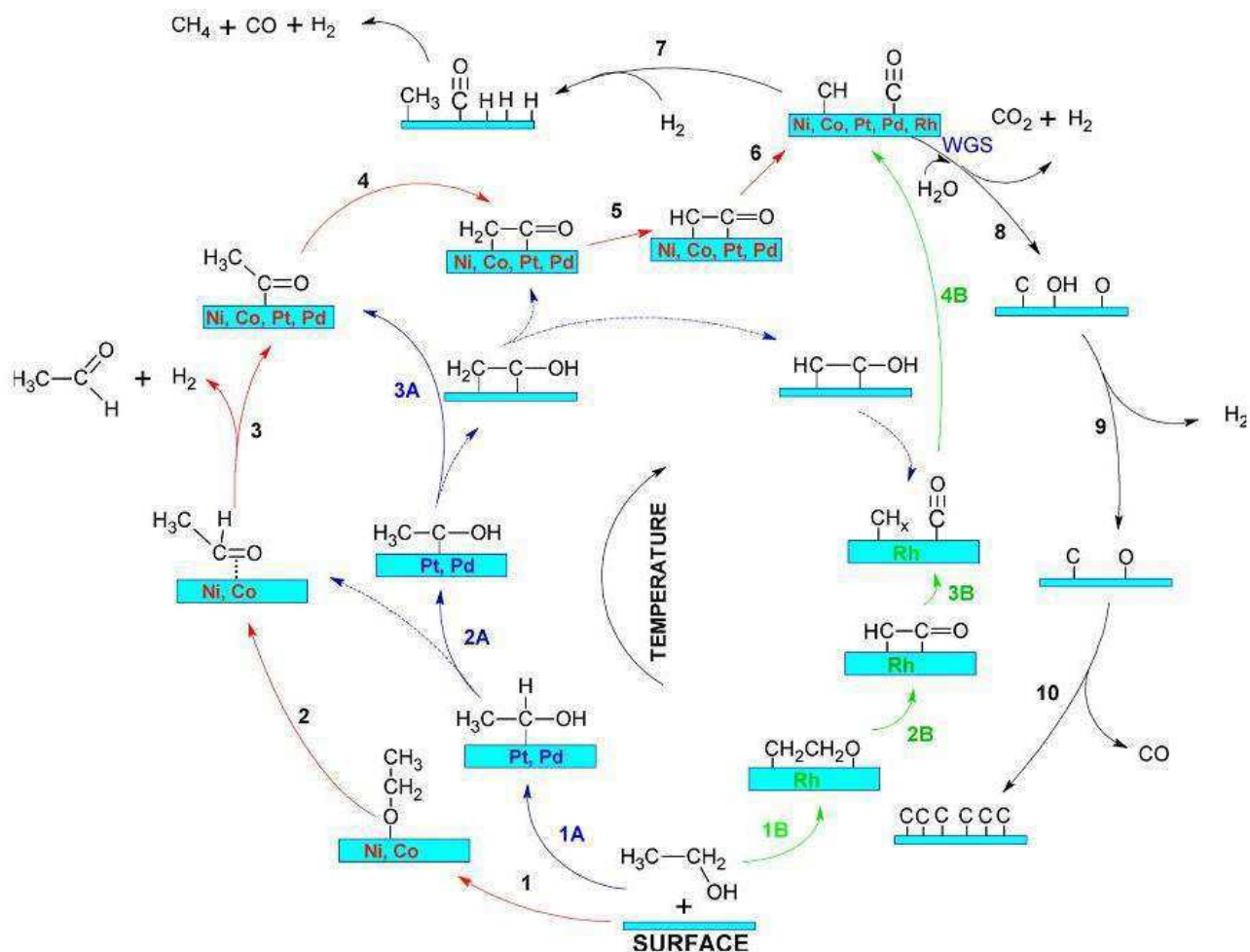


Figura 2 - Representação das rotas de reação RVE em função da temperatura para diferentes superfícies metálicas (ZANCHET et al., 2015).



O metano formado pode ser desidrogenado, gerando carbono (Equação (10)). É importante evitar a seletividade ao metano, pois sua reforma ocorre em temperaturas maiores, diminuindo a conversão a hidrogênio. Também é importante evitar a formação de carbono, uma vez que a sua deposição sobre a superfície do Ni pode provocar a desativação do catalisador.



O monóxido de carbono gerado pode ser subsequentemente transformado em  $\text{CO}_2$  através da reação de deslocamento gás-água (Equação (11)), podendo produzir mais gás hidrogênio.



Durante o processo de reforma há a quebra de ligações carbono-carbono (C-C), e carbono-hidrogênio (C-H) para formar espécies adsorvidas sobre a superfície do catalisador especialmente CO que na reação presença de água gera  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Um bom catalisador para este processo deve ser capaz de quebrar as ligações C-C, inibir a quebra de ligações C-O e as reações de metanação (CRUZ *et al.*, 2008).

A influência da natureza do metal e do suporte nas características do catalisador e a escolha destes elementos são os fatores chave para o desenvolvimento de bons catalisadores suportados para a RVE. É necessário combinar as propriedades do suporte e do metal formando uma estrutura estável, que aguente as duras condições do processo enquanto evita a desativação por sinterização e depósitos de carbono. (SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2007; LIU *et al.* 2012).

## 2.4 Catalisadores de Níquel

A eficiência de um catalisador depende de sua natureza química. Os metais nobres são conhecidos pela sua eficiência nas reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos. De acordo com a literatura, diferentes metais (Ni, Co, Rh) depositados em suportes óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) têm apresentado como sendo ativos na reação de reforma do etanol. Entre os metais de transição, a alta atividade na quebra das ligações C-C e o custo relativamente baixo do níquel faz com que este seja uma fase ativa apropriada para as reações de reforma do etanol (VASCONCELOS, 2006; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2007). Os metais de transição se destacam neste tipo de reação devido a facilidade que a superfície destes metais tem em adsorver o hidrogênio e os hidrocarbonetos (BOND, 1987).

Auprêtre *et al.* (2002) estudaram a reforma a vapor do etanol usando diferentes metais suportados em alumina (Tabela 1). Dentre os catalisadores analisados Rh/ $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram mais ativos e seletivos durante a reforma. Apesar de apresentarem alta eficiência na reação de deslocamento gás-água, a baixa seletividade a gás hidrogênio dos catalisadores com Zn, Cu, Fe e Pt é explicada pela baixa atividade destes catalisadores durante a reforma.

Embora apresente alta atividade na reforma, o principal problema dos catalisadores a base de níquel é a alta capacidade de produzir depósitos de carbono, o que acarreta a desativação do catalisador (BARBARO E BIANCHINI, 2009). Para evitar a formação destes depósitos é importante que a estrutura do catalisador seja resistente à formação de carbono e forme cristaltos de níquel menores.

Tabela 1 - Reforma a vapor do etanol a 700 °C sob condições de reação estequiométricas ( $n(\text{H}_2\text{O}) = 3$ ,  $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1$ ) para diferentes catalisadores (AUPRÊTRE et al., 2002).

	Composição da Fase Gasosa (%)						Rendimento para $\text{H}_2$ ( $\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ )	$\text{SCO}_2$ (%)
	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$		
Eq. Termodinâmico	69,2	10,0	20,0	0,8	0,0	0,0	-	33,0
1,00%Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	72,0	21,0	7,0	0,0	0,0	0,0	2,3	75,0
1,00%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	46,0	7,0	13,0	12,0	21,0	1,0	0,6	35,0
0,75%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	55,0	2,0	18,0	15,0	9,0	1,0	1,1	10,0
0,67%Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	38,0	2,0	9,0	12,0	38,0	1,0	0,3	18,0
9,70%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	70,5	18,0	11,0	0,5	0,0	0,0	3,1	62,0
9,10%Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	40,0	1,0	12,0	21,0	23,0	1,0	0,4	8,0
9,80%Zn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	42,0	0,0	16,0	21,0	20,0	1,0	0,4	0,0
8,70%Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	44,0	5,0	10,0	20,0	20,0	1,0	0,3	33,0

A maioria dos catalisadores industriais é composta de nanopartículas metálicas suportadas em óxidos porosos de alta área superficial. Eles podem ser obtidos pelas técnicas de impregnação e coprecipitação, podendo controlar a forma, o tamanho de partícula e a distância entre elas (BOND, 1987).

Outros estudos também indicaram que a tanto a atividade quanto a estabilidade dependem fortemente do tamanho das partículas metálicas no catalisador. Para partículas de tamanho entre 100-150 nm, ocorre o encapsulamento pelo carbono formado, impedindo a continuidade da reação (Mas *et al.*, 2006). Segundo Akande *et*



*al.*, (2006) a combinação de menor tamanho de partículas e maior redutibilidade geram maiores conversões de etanol.

As condições reacionais também interferem significativamente no desempenho catalítico. Estudos feitos por Homs *et al.* (2006) demonstram que catalisadores de Ni em altas temperaturas e em excesso de água, decompõem o etanol em metano, óxidos de carbono e hidrogênio. A formação de metano limita a formação de hidrogênio, fazendo com que se trabalhe com temperaturas mais elevadas.

Outro fator que influencia na atividade catalítica é a carga metálica utilizada nos catalisadores. Testes catalíticos realizados por Mariño *et al.* (2001) e Santos *et al.* (2005) em catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstraram que os catalisadores com maior carga metálica apresentaram mudanças na seletividade do catalisador, através do decréscimo das reações catalisadas pelo suporte.

Estes resultados indicam mais uma vez, que os catalisadores de níquel são muito eficazes para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma do etanol. Mas são insatisfatórios em relação à formação de coque, que é a principal causa de sua desativação. Outras propriedades além da fase metálica devem ser analisadas para se obter catalisadores com boa atividade, mas também com uma alta estabilidade frente às condições reacionais que serão submetidos.

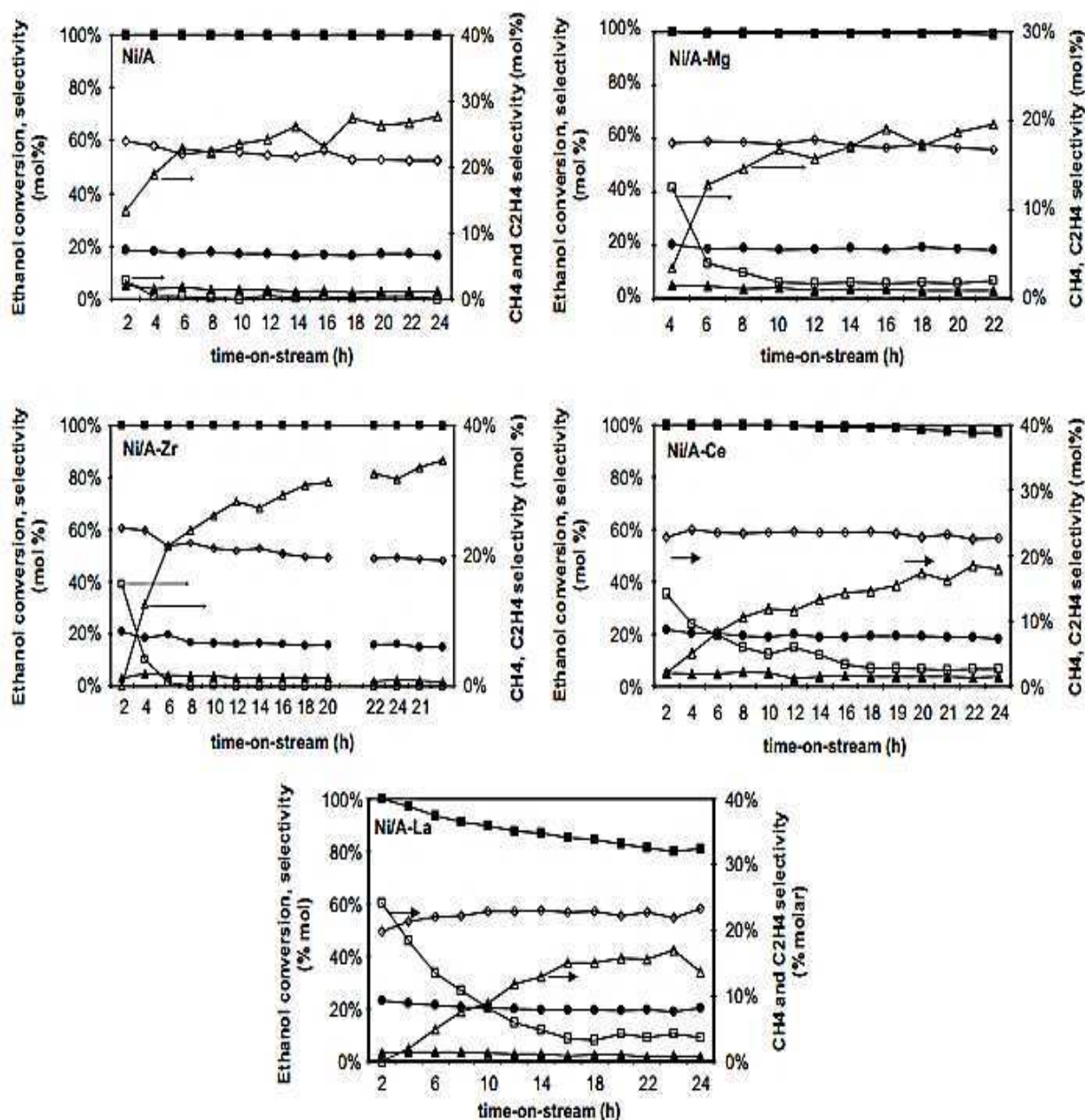
## 2.5 Suporte

A literatura indica que a natureza do suporte influencia fortemente o desempenho dos catalisadores de níquel suportados, já que estes suportes afetam a dispersão e a estabilidade do metal, e também, pode participar da reação (SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2007). A alta acidez do suporte de alumina provoca a desativação dos sítios de níquel em razão da formação da fase spinel do Ni. A fim de obter maior estabilidade para os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas reações de reforma de etanol, alguns autores adicionam aditivos básicos que neutralizem a alumina, como MgO e CaO, ou promotores que promovem a estabilidade do catalisador, como ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> (AUPRÊTRE *et al.*, 2002).

Sanchez-Sanchez *et al.* (2007) analisaram o efeito da adição de La, Mg, Zr ou Ce em catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma a vapor de etanol. Os autores observaram que a adição dos promotores acima melhorou a estrutura do catalisador, influenciando nas reações que ocorrem no sistema. Para o caso do Mg, foi

observado que sua adição diminuiu a acidez superficial da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , modificou o grau de interação do Ni com a alumina, inibindo a formação da fase spinel e melhorando a dispersão de Ni. Para a Ce e o Zr, o aumento na atividade ocorria pela melhora da adsorção/dissociação de água nas interfaces Ni-Ce e Ni-Zr. O La apresentou menor atividade devido ao seu efeito de diluição na superfície do Ni. Na Figura 3 é apresentada a conversão de etanol e a distribuição de produtos.

Figura 3 - Conversão de (■) etanol e distribuição de produtos ( $\diamond$   $\text{H}_2$ ,  $\bullet$   $\text{CO}_2$ ,  $\Delta$   $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\square$   $\text{CH}_4$ ,  $\blacktriangle$   $\text{CO}$ ) durante a RVE nos catalisadores Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZrO<sub>2</sub>, Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CeO<sub>2</sub>, Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO e Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -LaO (T=773K, P=0,1 MPA, GHSV-24500 h<sup>-1</sup>) (SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2007).



Todas as amostras apresentaram conversão completa de etanol, mas as amostras de Ce e La tiveram redução na conversão durante a RVE. As amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zr e Mg tiveram uma pequena diminuição na  $\text{SH}_2$  (seletividade a hidrogênio) decorrente do aumento na  $\text{SC}_2\text{H}_4$  (seletividade a etileno). Em todos os promotores, a seletividade a etileno foi menor do que na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O La apresentou a maior taxa de desativação dentre todos os catalisadores sendo que a diminuição na conversão foi acompanhada pela diminuição nas seletividades de metano, hidrogênio e etileno. Guo et al. (2004) perceberam que  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$  exibia mais atividade e maior estabilidade que as amostras  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni/MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na reforma seca do metano e que a formação do espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  podia estabilizar os cristais de níquel e suprimir a sua transformação em fase espinélio ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). Theofanidis et al. (2015) também observaram que a presença do MgO inibia a formação das fases inativas  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  ao sintetizarem  $\text{Ni-Fe/MgAl}_2\text{O}_4$  para a reforma seca do metano.

## 2.6 Catalisadores de Ferro

Além do suporte, a adição de outro metal influencia na estabilidade catalítica. A utilização de outros metais como promotores pode melhorar a estabilidade e seletividade dos catalisadores.

O Fe é conhecido por reduzir os depósitos de carbono, aumentando a razão  $\text{CO}_2/\text{CO}$  e a produção de  $\text{H}_2$  durante a etapa de WGS. Assim como o Ni, ele faz parte do grupo VIII da tabela periódica, apresentando propriedades eletrônicas e raio iônico semelhantes, possibilitando que ele seja inserido ou substitua o Ni em seu arranjo cristalino. O ferro está mais a esquerda do níquel na tabela, apresentando menor energia de ligação. (CHORKENDORFF et al, 2003).

Na eletrocatalise o ferro é usado para substituir os metais mais nobres nas reações de OER e ORR devido a sua alta afinidade com o oxigênio (DENG et al., 2013). O ferro é mais suscetível a oxidação por oxigênio do que o Ni. Espera-se que esta característica aumente a quantidade de oxigênio próximo ao níquel, aumentando a quantidade de carbono oxidado e reduzindo os depósitos de coque que inativam o catalisador.

Nos processos de reforma autotérmica, o ferro aumenta a atividade catalítica, a  $\text{SH}_2$  e a estabilidade. Huang et al. (2008) avaliaram catalisadores  $\text{Ni-Fe/Al}_2\text{O}_3$  na reforma autotérmica do etanol. A amostra com 10 wt.% Fe -15% Ni manteve a

conversão próxima a 100% e aumentou a seletividade em H<sub>2</sub> em torno de 115% durante 30h a 600°C, ao contrário do catalisador 15Ni-0Fe onde ocorreu a diminuição da SH<sub>2</sub> de 85,10% a 19,71% em 26 h de reação.

## 2.7 Catalisadores Ni-Fe

Catalisadores à base de níquel tem se mostrado eficientes na RVE, mas apresentam alta atividade para o acúmulo de carbono em sua superfície, o que provoca sua desativação. Uma das formas de contornar o problema é a dopagem de catalisadores monometálicos com outro metal. O ferro apresenta alta atividade com o oxigênio e pode aumentar a estabilidade do catalisador de níquel através da interação níquel-ferro. O uso de ligas pode diminuir a deposição de carbono e aumentar a estabilidade do catalisador durante a reforma (CHIOU *et al.* 2014).

Qi *et al.* (2015) adicionaram ferro ao eletrocatalisador de níquel para a OER. A maior eletronegatividade do ferro pode aumentar os átomos de níquel circundantes, dificultando sua oxidação. O ferro retira elétrons do níquel, facilitando a transferência de carga parcial no material para possíveis cinéticas de OER maiores. Porém, a atividade diminuía quando eram aplicadas grandes quantidades de ferro, demonstrando que a quantidade de ferro é determinante na atividade dos materiais Ni-Fe.

Wang *et al.* (2011) observaram que a adição de Fe na quantidade adequada melhorou o desempenho catalítico do Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do aumento da atividade, da supressão da deposição de coque e da estabilidade na reforma a vapor do Tar (produto indesejável na gaseificação da biomassa formado por uma mistura complexa de ácidos aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos). A formação da liga Ni-Fe e a presença de átomos de oxigênios vizinhos ao Fe na superfície da liga foram os responsáveis por essa melhora.

Munster e Grabke (1981) estudaram a cinética de reação de catalisadores de Ni-Fe e notaram que a taxa de reação do níquel era maior que a do Fe, porque o Fe adsorve mais oxigênio.

Bolshak *et al.* (2013) estudaram catalisadores de Ni-Fe suportados em óxidos mistos do tipo hidrotalcita com diferentes razões molares Ni/Fe. O aumento da razão molar de 3 para 1, resultou na melhora da atividade catalítica e da seletividade a

hidrogênio, provocados pela maior dispersão do níquel, pelo tamanho pequeno dos cristalitos de NiO e pela redução nos depósitos de coque.

A formação de liga com o níquel também pode aumentar a estabilidade. Li *et al.*, (2015) observaram que a liga metálica Ni-Fe era mais resistente ao depósito de carbono do que Ni durante a reforma. Porém, quando o ferro era adicionado excessivamente, ocorria o aumento destes depósitos. Ashok e Kawi (2013) observaram que quanto maior a força de ligação entre o níquel e o ferro, menor a quantidade de carbono depositada, melhor performance catalítica em estabilidade e conversão.

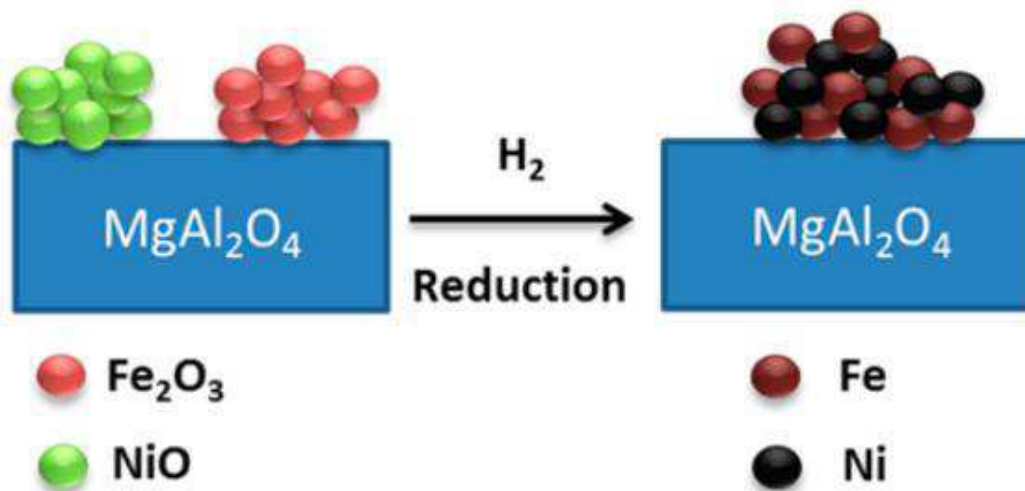
Buelens *et al.* (2016) aplicaram Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na reforma super seca do metano com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como transportador de oxigênio. As partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersas na matrix do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mantiveram uma alta atividade redox no transporte de oxigênio.

Kim *et al.* (2017) aplicaram catalisadores de Ni-Fe em um suporte do tipo Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, derivado de hidrotalcita na reforma seca do metano. Eles constataram que a distribuição homogênea dos átomos de Ni e Fe na liga Ni-Fe, o oxigênio ativado na superfície pelo ferro ou a diluição dos sítios ativos de níquel pelo ferro poderiam ser os responsáveis pela redução na formação de coque destes catalisadores. Os catalisadores bimetálicos foram mais estáveis do que o catalisador monometálico de níquel, mostrando o efeito estabilizante do ferro. O níquel era a fase ativa do processo de reforma seca, enquanto o ferro atuava como promotor ao aumentar a estabilidade do catalisador.

Theofanidis *et al.* (2015) estudaram a aplicação do Ni-Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na reforma seca do metano. Eles observaram que a liga Fe-Ni era a fase ativa e que ocorreu segregação parcial do Fe na liga, levando a formação de FeO<sub>x</sub>. A interação do FeO<sub>x</sub> com o carbono de superfície reduziu o acúmulo de carbono produzindo CO, que foi oxidado a CO<sub>2</sub>, de acordo com a reação de Boudouard. A amostra que não continha ferro apresentou alta concentração de depósitos de carbono. Além disto, eles observaram que havia a formação de liga metálica durante a redução H<sub>2</sub> (Figura 4).

A literatura indica que a razão Fe/Ni interfere significativamente no desempenho do catalisador, promovendo ou suprimindo a atividade catalítica. Para Theofanidis *et al.* (2015) a adição de ferro promoveu a reforma seca do metano para razões Fe/Ni de no máximo 0,7. Em razões maiores ocorria a diminuição da atividade.

Figura 4 - Esquema de formação da liga durante a redução em  $H_2$  (Adaptado de THEOFANIDIS et al., 2015)



Vários estudos indicaram que embora ocorra a formação de liga Ni-Fe, parte do ferro se segregava da liga na forma de óxido, reduzindo a quantidade de carbono acumulada na superfície. Kim et. al (2017) propuseram o mecanismo apresentado na Figura 5 para explicar este processo na reforma super seca do metano.

Figura 5 - Mecanismo de consumo de carbono proposto por Kim et al. (2017)



Quando o metano é decomposto, ocorre a deposição de carbono. O Fe interage com o oxigênio proveniente do dióxido de carbono, formando FeO e CO. O FeO da superfície entra em contato com o carbono, liberando CO e retornando a sua forma metálica. Um mecanismo diferente foi proposto por Theofanidis et al. (2015) está apresentado na Figura 6. Diferente de Kim et al. (2017), Theofanidis et al.(2015) propôs que parte dos óxidos de ferro interage com o hidrogênio produzindo água.

Figura 6 - Mecanismo de consumo de carbono proposto por Theofanidis et al. (2015).



## 2.8 Desativação dos catalisadores

Durante o processo reacional os catalisadores podem ser desativados por diferentes fenômenos, que vão desde o envenenamento químico, o envenenamento por acúmulo de depósitos de carbono, a sinterização de partículas até a perda de fases ativas. O seu conhecimento é fundamental para avaliar a estabilidade do catalisador em um processo industrial (SANTOS et al., 2005).

O envenenamento químico ocorre quando a adsorção de uma determinada substância na superfície metálica provoca a redução dos sítios ativos e impedem a adsorção do reagente (BOND, 1987).

A sinterização ocorre quando sob a ação da temperatura, um conjunto de partículas em contato mútuo transforma-se em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo tornar-se totalmente denso e levar a uma diminuição da área específica do catalisador. Esta área pode ser perdida tanto por aglomeração de cristais e crescimento das partículas de metal depositadas sobre o suporte, como pela diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula de um catalisador (SANTOS *et al.*, 2005).

A formação de coque na superfície do catalisador ocorre principalmente devido as condições reacionais severas. No caso dos catalisadores à base de níquel, acredita-se que, hidrocarbonetos dissociem-se para produzir carbono monoatômico ( $\text{C}\alpha$ ) altamente reativo. Este é facilmente gaseificado por reações de combustão para formar monóxido de carbono. Quando a gaseificação é lenta ou o  $\text{C}\alpha$  é formado em excesso, ele é rearranjado em  $\text{C}\beta$ . Por ser muito menos reativo que  $\text{C}\alpha$ , a

gaseificação do  $C\beta$  é muito lenta, fazendo com que ele acumule na superfície, precipitando na interface metal/suporte (SANTOS *et al.*, 2005).

O excesso de coque pode obstruir o leito reacional causando elevadas perdas de carga no reator (SANTOS *et al.*, 2005).

Como foi apresentado na Figura 2, cada catalisador induz diferentes etapas fazendo com que a seleção de um catalisador apropriado tenha papel fundamental no processo de reforma e na inibição da formação de coque.

De acordo com a revisão realizada, verifica-se a necessidade de um melhor entendimento dos processos de reforma de etanol em catalisadores bimetálicos, assim como melhor desenvolve-los para estas reações. Atualmente  $Ni/Al_2O_3$  é utilizado industrialmente, então os estudos serão direcionados para torná-lo mais eficiente. Os bons resultados de estabilidade obtidos para a alumina contendo  $MgO$ , permitindo uma satisfatória dispersão do metal, despertaram o interesse em desenvolver catalisadores de  $Ni-Fe/MgAl_2O_4$  que possuem as seguintes características: o metal apropriado, um suporte relativamente resistente e que permita elevada dispersão do níquel, e um promotor eficiente (Fe), o qual desenvolve um papel importante na remoção do coque na superfície catalítica.



### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Reagentes e gases utilizados

Para a síntese, a caracterização e os testes os catalíticos dos catalisadores, foram utilizados os seguintes reagentes e gases:

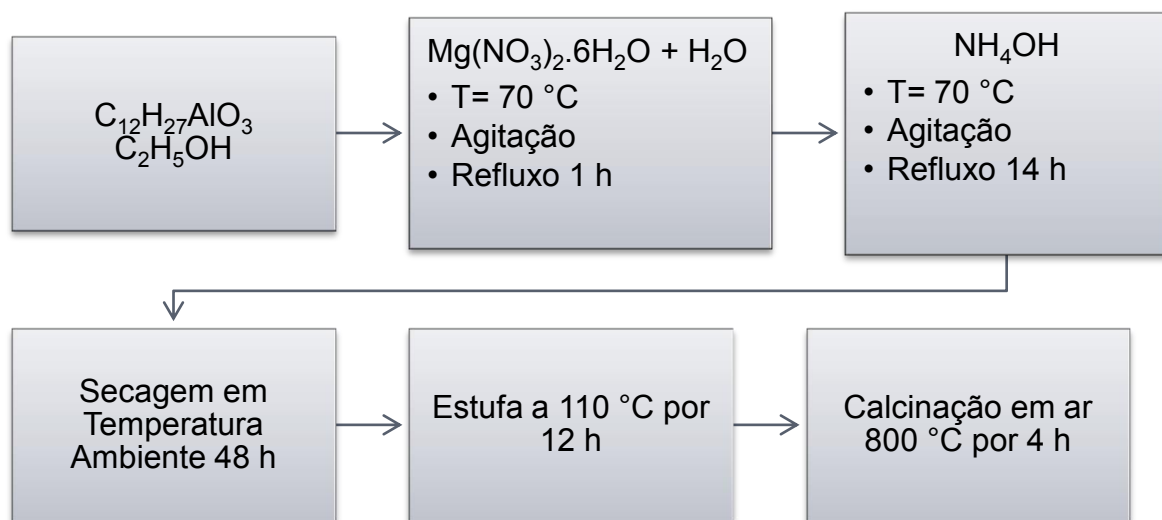
- Tri-sec-butilato de alumínio  $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$  (Merck, 97%)
- Nitrato de Magnésio Hexahidratado  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99%)
- Hidróxido de Amônia  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Synth, 99%)
- Nitrato de Ferro Nonahidratado  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99%)
- Etanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Sigma-Aldrich, 99,7%)
- Nitrato de Níquel Hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99%)
- Ar comprimido 80%  $\text{N}_2$  e 20%  $\text{O}_2$  (White Martins, 99,99%)
- Gás Hidrogênio  $\text{H}_2$  (White Martins, 99,99%)
- Gás Hélio  $\text{He}$  (White Martins, 99,99%)
- Gás Nitrogênio  $\text{N}_2$  (White Martins, 99,99%)

#### 3.2 Preparação Dos Catalisadores

##### 3.2.1 Síntese do Aluminato de Magnésio (suporte)

Preparou-se uma solução com 96,6 mL etanol (1,67 mol) e 13 g (0,052 mol) de tri-sec-butilato de alumínio em um balão de fundo redondo. Sob agitação, esta solução foi aquecida em banho de silicone até atingir 70 °C.

Fez-se uma segunda solução usando 13,5 mL de água e 6,8 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,026 mol) de modo a obter a razão molar Al/Mg de 2/1. Esta solução foi adicionada a solução anterior e mantida em refluxo por 1 h. Após esse período, adicionou-se 7,5 mL (0,19 mol) de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e permaneceu em refluxo e agitação constante por 14 h. O produto foi seco a temperatura ambiente por 48 h e em estufa (110 °C) por mais 12 h. O sólido formado foi calcinado a 800 °C por 4 h, a uma taxa de aquecimento de 4 °C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 150 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético. O esquema da síntese é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema da síntese do suporte  $MgAl_2O_4$ 

### 3.2.2 Impregnação do suporte

O suporte foi impregnado conforme procedimento descrito na literatura Theofanidis et al. (2015). A adição de Fe e de Ni no suporte ( $MgAl_2O_4$ ) foi realizada por impregnação úmida de solução etanólica de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . O catalisador formado foi seco em rotaevaporador a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , em estufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h e calcinado em ar a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h. A quantidade de Ni foi mantida em 8 % wt enquanto a quantidade de Fe foi alterada, variando o teor metálico para obter catalisadores com diferentes dispersões. O esquema da impregnação adotado é apresentado na Figura 8 e as amostras obtidas ao final do processo são apresentadas na Tabela 2.

Figura 8 - Esquema da impregnação úmida de Ni e Fe

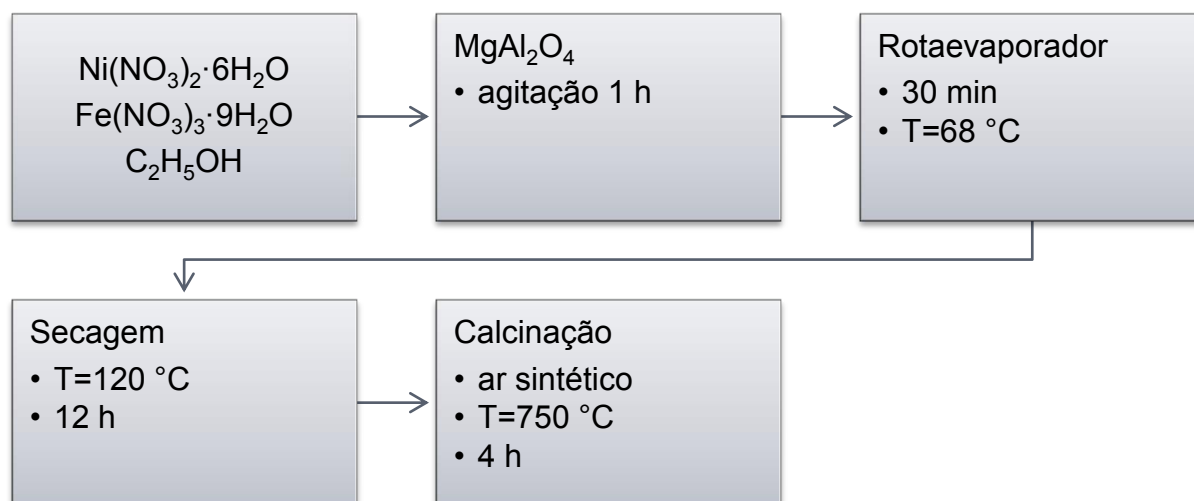


Tabela 2 - Relação das amostras sintetizadas

Amostra	% wt de Ni	% wt de Fe	Fe/Ni	Nomenclatura
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
8Ni-0Fe/ MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8	0	0	8Ni-0Fe
8Ni-5Fe/ MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8	5	0,625	8Ni-5Fe
8Ni-8Fe/ MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8	8	1	8Ni-8Fe
8Ni-15Fe/ MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8	15	1,875	8Ni-15Fe
0Ni-8Fe/ MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	8	-	0Ni-8Fe

### 3.3 Caracterização dos Catalisadores

#### 3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de DRX é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos baseada na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico. Essa radiação possui comprimento de onda comparável ao tamanho dos átomos, energia suficientemente grande para ionizar moléculas e grande poder de penetração, permitindo que os raios X podem ser espalhados elasticamente sem perda de energia pelos elétrons de um átomo ao atingirem um material. Os raios mudam de trajetória após a colisão, porém mantêm a mesma fase e energia do fóton incidente (SASAKI E BLEICHER, 2000).

Ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados, o mesmo interage com os átomos presentes na estrutura, gerando o fenômeno da difração. Este fenômeno ocorre segundo a Lei de Bragg (12) que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos, característicos para cada fase cristalina (SASAKI E BLEICHER, 2000).

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}(\theta) \quad (12)$$

**Sendo:**

$\lambda$  - Comprimento de onda da radiação (1,54 Å)

d - distância entre planos atômicos

$\theta$  - orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg

n - ordem de difração

As análises foram realizadas no equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação CuK $\alpha$  (1,540 Å). Utilizou-se uma varredura de  $2\theta = 20^\circ$  a  $80^\circ$ , com um passo de 0,02 e tempo de contagem de 2 segundo por passo.

### 3.3.2 Redução à temperatura programada H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>)

A redução temperatura programada (TPR) é uma técnica termoanalítica que permite verificar a temperatura máxima de redução e o consumo total de hidrogênio. Ela consiste no monitoramento da redução de uma amostra sob fluxo de gás redutor diluído em gás inerte, enquanto ocorre o aumento linear de temperatura.

Esta técnica auxilia na caracterização de catalisadores mássicos e suportados, visando analisar a natureza das fases óxidas presentes no sistema, o grau de interação entre elas e a sua redutibilidade (NELE et al., 2006).

A redução é uma importante etapa de tratamento de catalisadores metálicos, responsável pela sua ativação. Ela ocorre por adsorção dissociativa do H<sub>2</sub>, ocorrendo em óxido metálico ocorre de acordo com a Equação (13)



As análises de TPR foram realizadas no equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer RS 232 Status, operado em pressão atmosférica. Foram

colocadas 150 mg de amostra em um reator de quartzo tipo U, acoplado ao equipamento. Primeiramente a amostra foi tratada a 200 °C em fluxo de 30 mL/min de gás N<sub>2</sub> por 1 h visando a eliminação de qualquer traço de oxigênio ou água da amostra. O sistema esfriou até 40 °C em fluxo 30 mL/min de N<sub>2</sub> e em seguida, foi aquecido até 950 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de 30 mL/min de mistura 5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (V/V). O consumo de H<sub>2</sub> foi medido por meio de um detector de condutividade térmica, previamente calibrado com uma amostra de CuO.

### 3.3.3 Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD-etanol)

A dessorção de etanol à temperatura programada foi realizada visando analisar a interação entre etanol e catalisador na tentativa de justificar um possível mecanismo que ocorre na superfície catalítica. Todas as análises foram feitas no equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer RS 232 Status acoplado ao espectrômetro de massas QMG 220 da PFEIFFER.

Na etapa de tratamento as amostras foram aquecidas a 750 °C, a uma taxa de 10 °C/min na presença de 5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 30 ml/min. As amostras permaneceram nesta temperatura por 1 h e em seguida foram esfriadas até 50 °C quando iniciou-se a quimissorção. Nesta etapa foram admitidos pulsos 0,5 mL de He saturado com etanol, com intervalo de 2 min até a saturação da amostra. Após os pulsos, passou-se He (30 mL/min) sobre a amostra por 30 minutos para limpeza do etanol fracamente adsorvido na superfície e, então, a amostra foi aquecida até 950 °C a uma taxa de 10 C/min na presença de He a 30 ml/min. As razões massa/carga monitoradas pelo espectrômetro de massas durante a dessorção são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Razões massa/carga monitoradas durante o TPD-Etanol

Substância	Relação massa/carga	Substância	Relação massa/carga
H <sub>2</sub>	2	CO	28
CH <sub>4</sub>	15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	29
H <sub>2</sub> O	18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	31
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	27	CO <sub>2</sub>	44
Acetona	58		

Estas razões foram escolhidas para evitar a sobreposição na leitura de massas, uma vez que razões carga/massa iguais podem indicar a leitura de mais de um composto. A intensidade dos fragmentos de etano foi desprezível para todas as amostras analisadas.

### **3.3.4 Análise Textural de N<sub>2</sub>**

A estrutura do catalisador é definida pela distribuição espacial dos átomos que o constituem e a textura é definida pela geometria dos espaços vazios nos seus grãos. É essencial conhecer a estrutura exata da superfície do metal assim como a exata localização dos átomos promotores (NIEMANTSVERDIET, 2007). Na análise textural são analisadas a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida pelo material analisado em função da variação de pressão relativa e através de cálculos são determinados: a área específica (área por unidade de massa), o volume poroso (volume de vazios por unidade de massa) e o diâmetro de poros (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987).

As análises foram realizadas em Autochem 1C da Quantachrome. Cerca de 0,2 g de amostra foram degasadas a 200 °C, para eliminar água ou qualquer gás adsorvido na superfície do catalisador. Em seguida foram admitidas quantidades sucessivas de N<sub>2</sub>, determinando-se a quantidade adsorvida ao atingir o equilíbrio para cada pressão. Ao final do processo foram calculados os valores de área superficial pelo método BET, enquanto os volumes dos poros (V<sub>p</sub>) e o diâmetro de poros (D<sub>p</sub>) foram obtidos pelo BJH de adsorção.

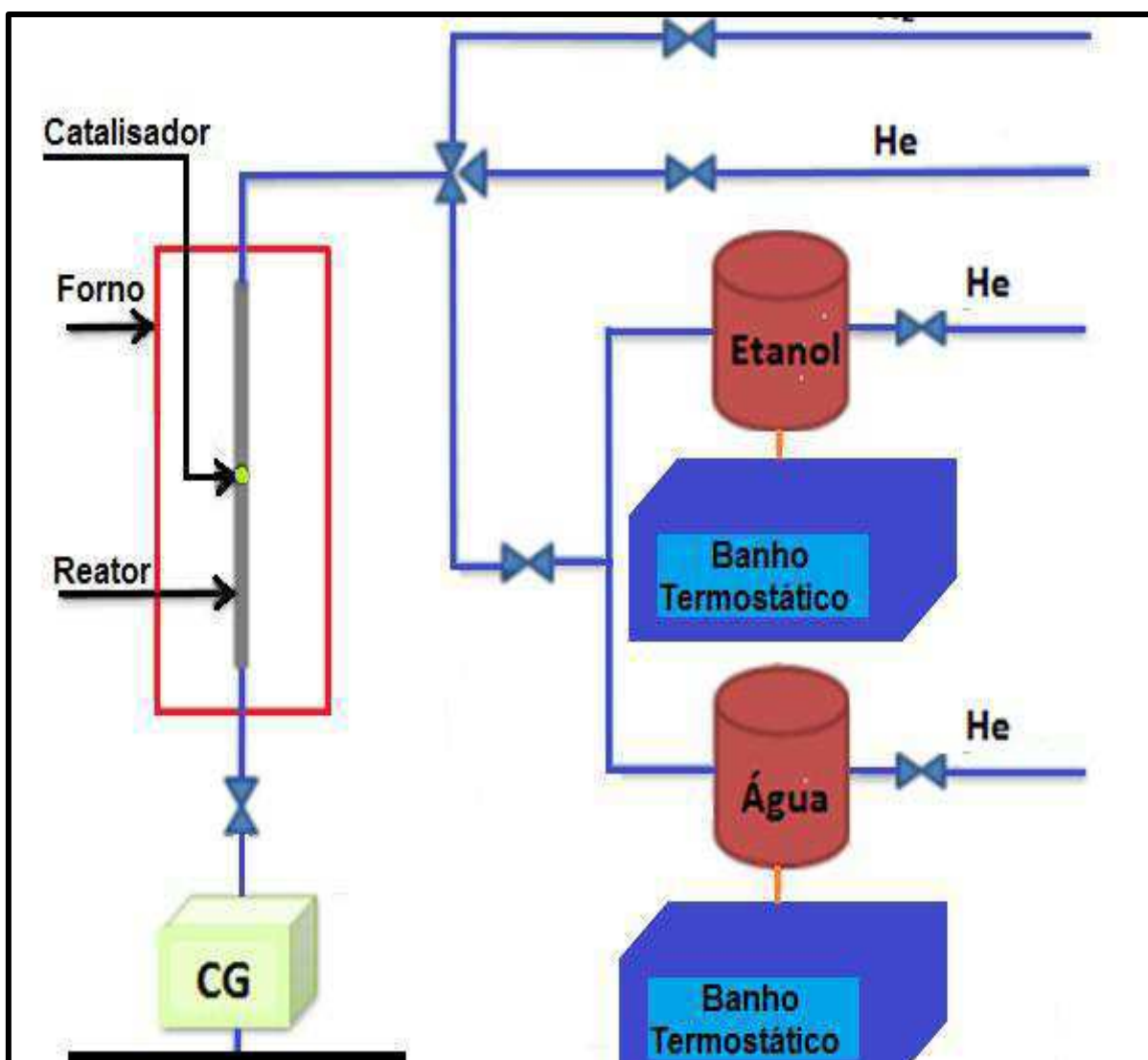
## **3.4 Testes catalíticos**

Os testes catalíticos foram realizados a fim de verificar o desempenho de catalisadores de Ni-Fe para as reações de reforma a vapor do etanol analisando o efeito da variação do teor metálico total e de ferro na atividade, estabilidade e rendimento para H<sub>2</sub>. As análises foram realizadas em uma unidade catalítica do DEQ-UFSCar.

O esquema da unidade catalítica é apresentado na Figura 9. A unidade catalítica é constituída por dois banhos termostáticos responsáveis pelo controle de temperatura dos dois saturadores de vidro, tubulação para alimentação de gases aquecida por resistência elétrica (impedindo a condensação dos produtos gasosos

na linha), controladores de fluxo mássico, transdutor de pressão, forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 7890A (onde foi realizada a análise da composição dos gases). No CG estão instalados dois detectores o FID que está conectado a uma peneira molecular e o TCD conectado a coluna Plot 2-Q. Estas colunas são responsáveis pela separação de gases.

Figura 9 - Esquema da unidade catalítica utilizada nos testes de RVE



Foram colocadas 120 mg de catalisador num reator tubular que estava conectado à unidade experimental. Em seguida fez-se a redução dos metais em 50 mL/min  $H_2$ , com taxa de aquecimento de 10 °C/min a 750 °C por 1 hora. O objetivo desta etapa é promover a conversão de óxido de níquel e ferro, a níquel e ferro metálico.

Durante a redução foram feitas 5 injeções para determinar a vazão de entrada. A razão de alimentação dos reagentes  $H_2O/C_2H_5OH$  molar de trabalho escolhida foi de 3. Para atingir esta razão foi necessário calcular a vazão de entrada dos reagentes através da Equação de Antoine (14), onde  $P$  é a pressão parcial da substância e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são constantes termodinâmicas de cada substância.

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T} \quad (14)$$

A corrente de He foi de 30 mL/min em cada saturador, o de etanol operou a 8 °C arrastando 0,84 mL/min e o de água operou a 40 °C arrastando 2,48 mL/min. Ao final da redução, a corrente de hidrogênio foi substituída por uma corrente de 30 mL/min He. O sistema foi resfriado até 250 °C, onde iniciou-se a coleta de dados. A temperatura dos ensaios variou entre 250 °C e 650 °C, em intervalos de 50 °C. O sistema permaneceu em cada patamar por 1 h, onde foram realizadas quatro injeções.

Para verificar a influencia do estado de oxidação no desempenho catalítico, realizou-se o ensaio catalítico em atmosfera redutora. As condições de redução foram as mesmas do ensaio acima, trocando a corrente de arraste de 30 mL/min de He puro, para 30 mL/min de  $H_2$ , mantendo o tempo de residência do outro teste.

Os testes de estabilidade foram realizados a 550 °C por seis horas, fazendo injeções consecutivas.

Com os dados de área obtidos dos cromatogramas pode-se calcular as vazões molares a partir de um fator de resposta previamente obtido para cada substância, a partir da relação área/vazão molar para vazões conhecidas. Em seguida calculou-se as frações molares das espécies  $i$ ,  $y_i$ , através da Equação (15) e a conversão de etanol ( $X_{EtOH}$ ) foi estimada com base na Equação (16).

$$y_i(\%) = \frac{F_i}{\sum_{j=1}^N F_j} \cdot 100 \quad (15)$$

$$X_{EtOH}(\%) = \frac{\sum_{j=1}^{N-H_2} a_j F_j - a_{EtOH} F_{EtOH}}{\sum_{j=1}^{N-2} a_j F_j} \cdot 100 \quad (16)$$

onde  $F_i$  e  $F_j$  são as vazões molares de espécies  $i$  e  $j$ , respectivamente,  $a_j$  é o número de carbonos na espécie  $j$  e  $N$  é o número de espécies na saída do reator.



Desta forma pode-se plotar a curva de distribuição de produtos em função da temperatura.

### **3.4 Análise Termogravimétrica (ATG)**

Ao final dos testes de estabilidade as amostras foram resfriadas em 30 mL/min de He. Em uma termobalança DTG-60H da SHIMADZU, variou-se a temperatura da ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, em 30 mL/min de ar sintético.

Esta análise foi realizada para verificar a quantidade de carbono formado nas amostras durante os testes de estabilidade. O acúmulo de carbono envenena o catalisador desativando-o.

### **3.5 Espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS)**

A técnica de XPS é usada para determinar a composição de superfície avaliando mudanças química e estruturais dos elementos presentes estudados. Pode ser utilizada para estudar o estado de oxidação dos elementos e determinar se há contaminantes na amostra (RIBEIRO et al. , LASURFACE).

O equipamento é composto por uma pré-câmara que atinge pressões de até 10<sup>-7</sup> mbar onde a amostra é degasada inicialmente. Em seguida é levado a câmara principal onde as pressões chegam até 10<sup>-10</sup> mbar. O uso das câmaras de vácuo é necessário porque nesta análise a superfície investigada deve estar livre de gases adsorvidos.

Na câmara principal a amostra é irradiada com raios X de baixa energia, que excitam os elétrons de níveis internos. Quando os elétrons são atingidos com energia suficiente, eles deixam a superfície do sólido e vão para o vácuo onde são captados pelo analisador de elétrons. Os elétrons são classificados de acordo com a energia de ligação, que indicam a densidade eletrônica e a composição de espécies na superfície. Além da Energia de Ligação, a Energia Cinética dos elétrons ejetados que depende do ambiente químico do átomo de origem e a Função Trabalho que corresponde à diferença entre as energias de nível de vácuo e de fermi para o sistema são importantes neste processo. Baseando-se no princípio da conservação de energia o processo de fotoemissão pode ser descrito pela Equação (17).

$$h\nu^o = E_{Cinética}^o + E_{Ligação}^o + \phi_{Função\ trabalho}^o \quad (17)$$

Onde:

$h\nu^o$ : Energia incidente do feixe de raios X

$E_{Cinética}^o$ : Energia cinética de elétrons ao deixar a amostra.

$E_{Ligação}^o$ : Energia de ligação de elétrons dentro do átomo.

Pastilhas prensadas de catalisadores foram colocadas sobre o porta-amostra e depois na pré-câmara. Depois de ser degasada, a amostra foi transferida para a câmara principal onde foram realizados os espectros das amostras frescas. Ao final da análise, o porta-amostra voltou para a pré-câmara de onde foi transferido para o forno. A geometria do forno e o seu volume dificultavam o contato entre a amostra e o gás, a fim de contornar esse problema e garantir a redução das amostras, a redução foi realizada em 5% H<sub>2</sub>/He a 750 °C por 2 h, ao invés de 1 h como realizado nos outros tratamentos. Depois de reduzida, a amostra retornou a pré-câmara e então foi transferida para a câmara principal, onde foram realizados os novos espectros.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro SPEC SLAB II PHOIBOS HSA 3500 150, com energia de passagem de 40 eV (E<sub>pass</sub>), passo de 0,2 eV e excitadas a partir de fonte Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Os dados foram tratados no software CASA XPS, com função pseudo-voigt (30 gaussiana/70 lorentziana) e tratamento de background usando função de Shirley. As energias de ligação foram referenciadas à energia de ligação de C 1s (384,6 eV).

### 3.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda (XANES)

Técnica altamente sensível que permite obter informações sobre o estado de oxidação do átomo fotoabsorvedor e sobre o arranjo espacial dos átomos da sua vizinhança. A região de interesse é a pré-borda que mostra informações referentes à geometria dos ligantes. A estrutura fina associada a uma borda de adsorção é dada pela Equação (18).

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (18)$$

Sendo:

$\mu$  = coeficiente de absorção medido

$\mu_0$  = coeficiente de absorção para o átomo isolado

$\Delta\mu$  = salto (descontinuidade) do coeficiente de absorção na energia de ligação E.

Os experimentos foram realizados na linha de luz D06A-DXAS no Laboratório Nacional de Luz de Síncrotron (LNLS) nas bordas do Fe (7112 eV) e Ni (8333 eV). Os espectros de XANES foram obtidos durante a redução e a reforma a vapor do etanol em He e em H<sub>2</sub>. As amostras foram reduzidas a 750 °C em corrente 5% H<sub>2</sub>/He. O sistema foi resfriado em He até 50 °C, onde iniciou-se a alimentação de etanol e água através de dois saturadores, mantendo a proporção e o tempo de residência dos testes catalíticos. O sistema foi aquecido a 500 °C, a taxa de 10 °C/min, permanecendo por 30 min nesta temperatura. E depois a 550 °C onde permaneceu por mais 30 min. Os efluentes do reator foram analisados por espectrômetro de massas (Pfeiffer Omnistar).

A linha dispersiva é equipada com um policromador curvo de Si (111) operando em Bragg, selecionando a radiação de luz branca na faixa de raios-X de 4 keV a 14 keV, focalizada na amostra. Um detector CCD é responsável pela coleta do feixe transmitido, gerando os espectros em tempo real, resolvendo o experimento na temperatura.

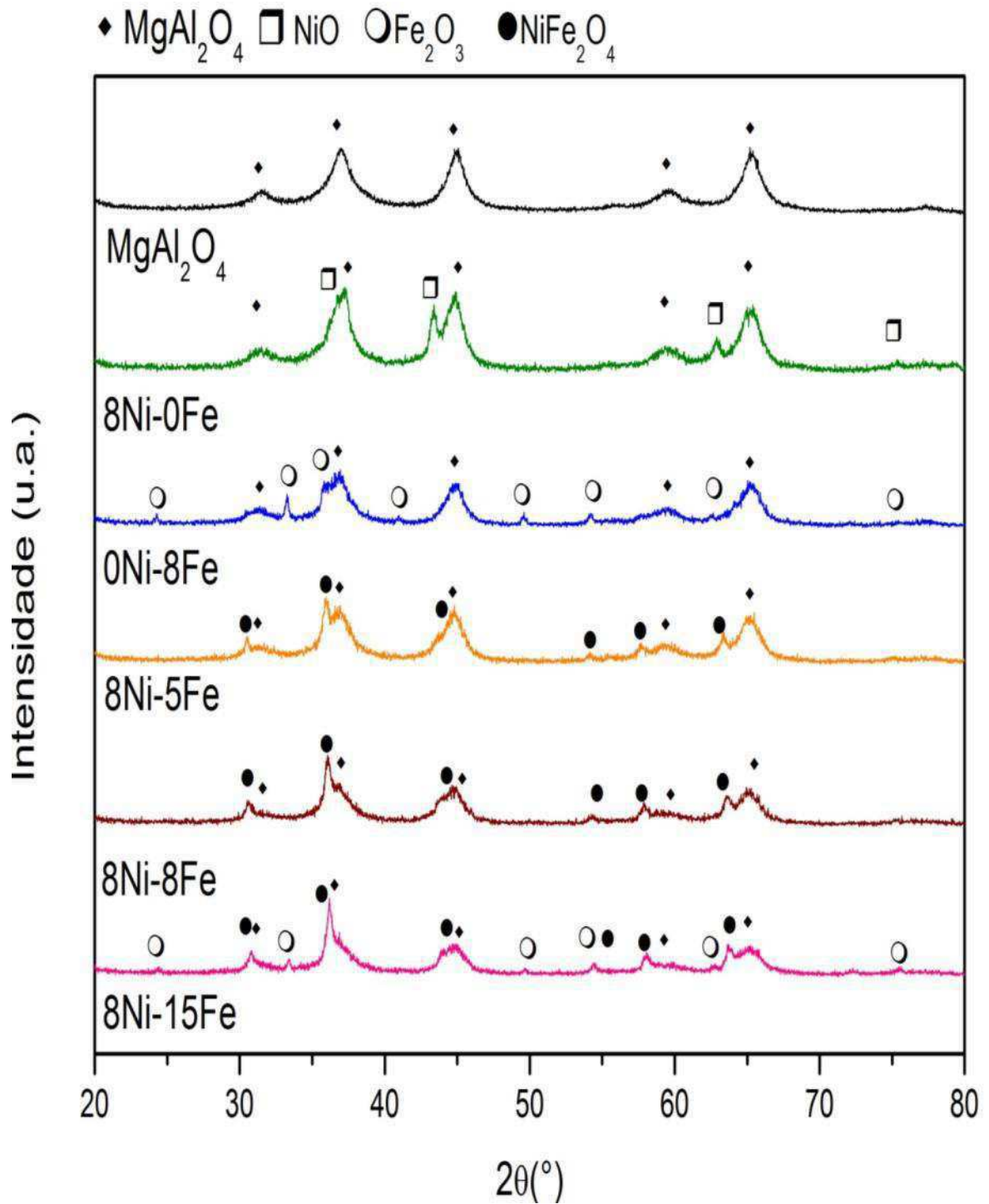
As calibrações de energia, as normalizações dos espectros e a combinação linear de cada espectro (entre 20 eV na pré-borda e 30 eV na pós-borda) foram realizadas no software ATHENA-IFEFFIT.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Difração de Raios X

Os difratogramas do suporte e das amostras calcinadas são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Difratogramas das amostras sintetizadas



Todas as amostras apresentam picos de reflexão em 31.7, 37, 45, 59 e 65°. Estes valores coincidem com os picos de reflexão do PDF 21-1152 para a fase espinélio  $MgAl_2O_4$ , comprovando-se a formação do mesmo. Não foram observados os picos das fases segregadas Al e Mg.

Para a amostra 8Ni-0Fe observam-se picos em 37, 43, 63 e 75° que correspondem a fase NiO (PDF 01-1239). Já para 0Ni-8Fe foram observados picos em 24, 33.5, 36, 49.7, 54.5, 64, 72.3 e 75.6° que correspondem a fase  $Fe_2O_3$  (PDF 01-1053).

Dentre os catalisadores bimetálicos, apenas 8Ni-15Fe apresentou picos referentes a fase  $Fe_2O_3$ . Isto se justifica pela maior quantidade de ferro presente nesta amostra. Tabakova et al. (2011) estudaram catalisadores Au/Ce-Fe e observaram que a intensidade dos picos de  $Fe_2O_3$  era proporcional a quantidade de Fe no óxido misto Ce-Fe.

Não foram observados os picos das fases NiO em nenhum dos catalisadores bimetálicos. Nestes catalisadores os picos em 30.2, 37,45, 56, 60 e 65.7° são atribuídos a formação do espinélio redutível  $NiFe_2O_4$  (PDF 03-0875). Braga (2012) justificou que a dificuldade em caracterizar os picos da fase NiO podia estar associada a baixa carga metálica, a alta dispersão dos cristalitos de NiO e que os átomos de Ni estariam inseridos na rede do óxido de Co, formando o espinélio  $NiCo_2O_4$ . Após a calcinação os átomos de Ni adentraram a rede do óxido de ferro, formando o espinélio Ni-Fe, assim como foi observado por Bolshak et al (2013).

## 4.2 Análise Textural de $N_2$

Na Figura 11 são representadas as isotermas das amostras. Os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, típico de materiais mesoporosos de forte interação adsorbato-adsorvente. A histerese do tipo H3 é típica de poros irregulares, esperado neste tipo de material. (SANGWICHIEEN et al., 2002).

Na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos de área superficial,  $V_p$  e  $D_p$ .

Após a impregnação metálica ocorreu a diminuição da área superficial e do volume de poros em todas as amostras. A formação de nanopartículas de óxidos de ferro e de níquel causou uma pequena obstrução dos poros, diminuindo a área superficial.

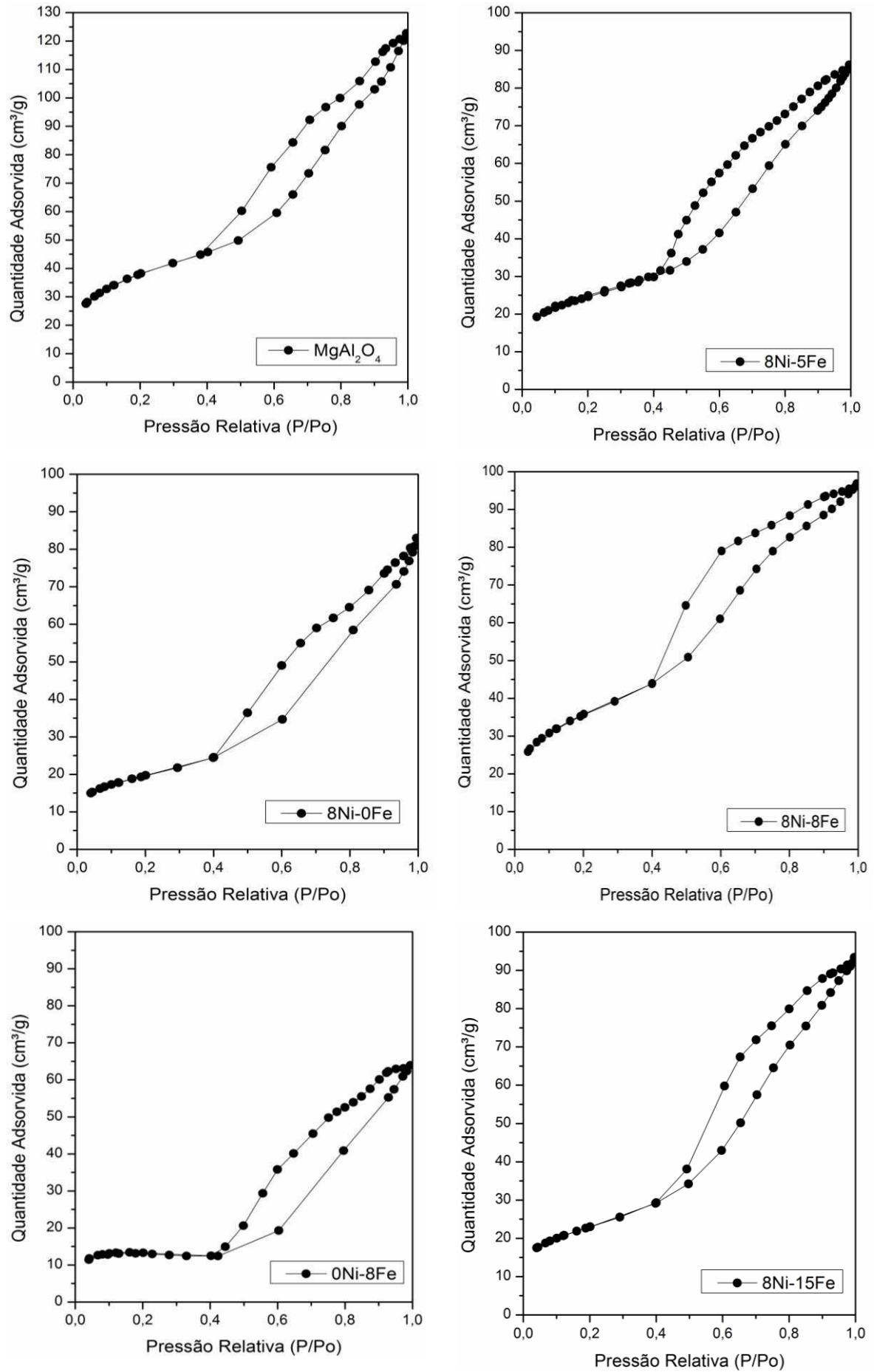
Figura 11 - Isotermas de Adsorção e Dessorção de  $N_2$  dos catalisadores

Tabela 5- Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Dp (nm)
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	137	0,17	6,6
8Ni-0Fe	106.	0,11	5,3
0Ni-8Fe	86	0,15	6,7
8Ni-5Fe	87	0,10	6,3
8Ni-8Fe	129	0,13	5,1
8Ni-15Fe	83	0,15	5,8

### 4.3 Redução a Temperatura Programada H<sub>2</sub>

A temperatura de redução máxima e o consumo total de H<sub>2</sub> variam com as condições operacionais, destacando-se o tamanho das partículas analisadas, a taxa de aquecimento, a concentração do gás redutor e a velocidade de fluxo do equipamento (MENDES, 2012).

Os perfis de Redução a temperatura programada são mostrados na Figura 12.

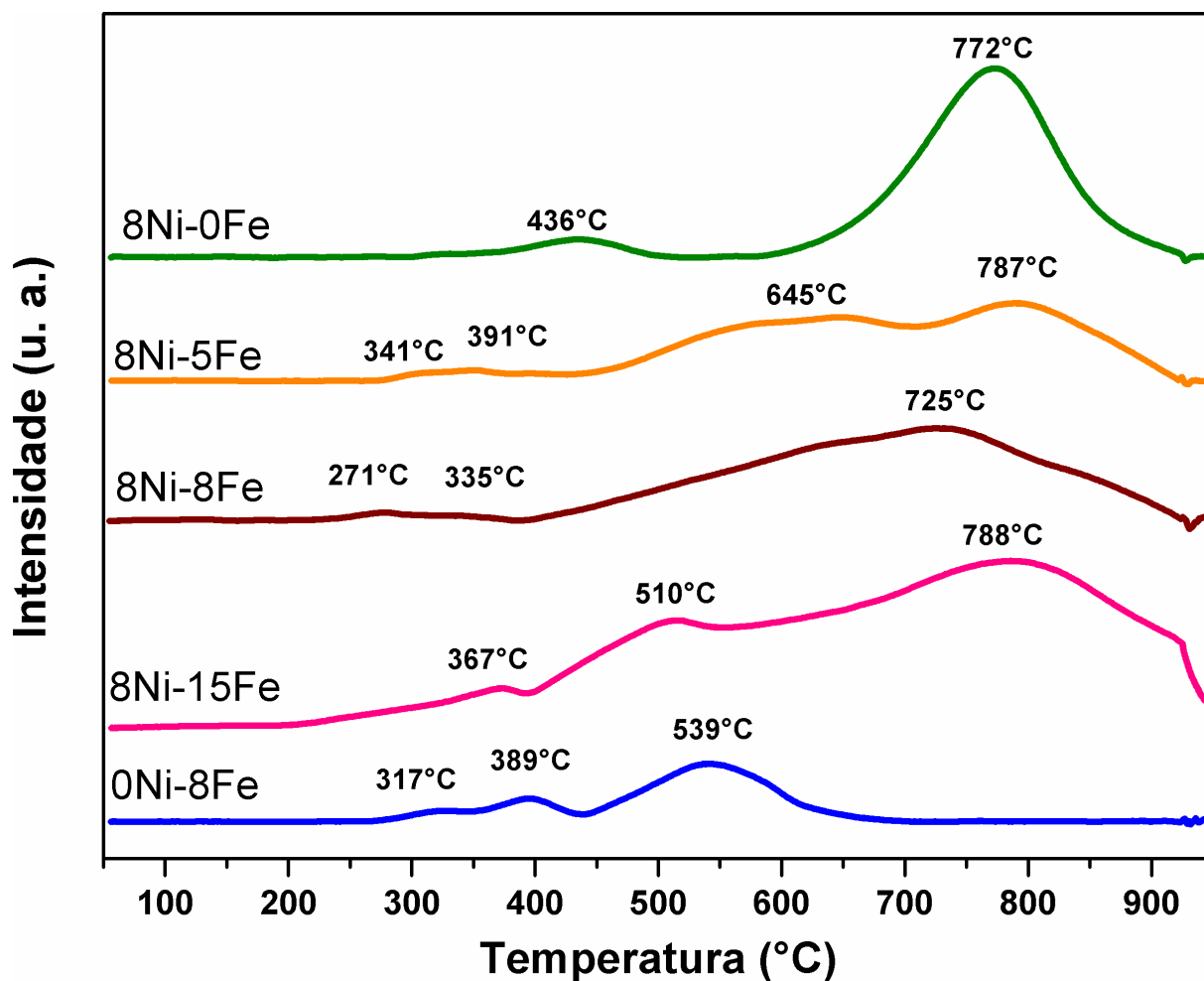
A amostra 8Ni-0Fe apresentou dois picos. O segundo pico em 770°C refere-se a redução de NiO em Ni metálico, que ocorre em etapa única. O primeiro em 436°C é devido a redução superficial e de grandes partículas, mais fracamente ligadas à superfície do suporte (MENDES, 2012).

A amostra 0Ni-8Fe apresenta três picos de redução que se referem ao perfil de redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que ocorre em três estágios. Em 317°C ocorre a redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Em 389°C ocorre a redução de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO. No último pico, em 539°C FeO se reduz a Fe<sup>0</sup> (MONTEIRO 2005). O suporte não apresentou consumo de H<sub>2</sub> pois é irredutível.

A redução em catalisadores bimetálicos de ferro é um fenômeno complexo porque este metal possui vários estados de oxidação diferentes. Os catalisadores Ni-Fe apresentaram características intermediárias aos catalisadores de níquel e de ferro. De acordo com Ashok e Kawi (2013), os dois primeiros picos que aparecem na região que vai até 400°C correspondem a redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. O terceiro pico em temperaturas mais altas, refere-se a redução do NiO que interagiu com as espécies de Fe. De acordo com a literatura, a temperatura máxima de redução do níquel se desloca para temperaturas mais altas conforme aumenta a interação com as

espécies de ferro. Para o catalisador 8Ni-5Fe, o último pico corresponde a redução do níquel que interagiu fracamente com o ferro.

Figura 12 - Perfis de Redução a Temperatura Programada dos Catalisadores

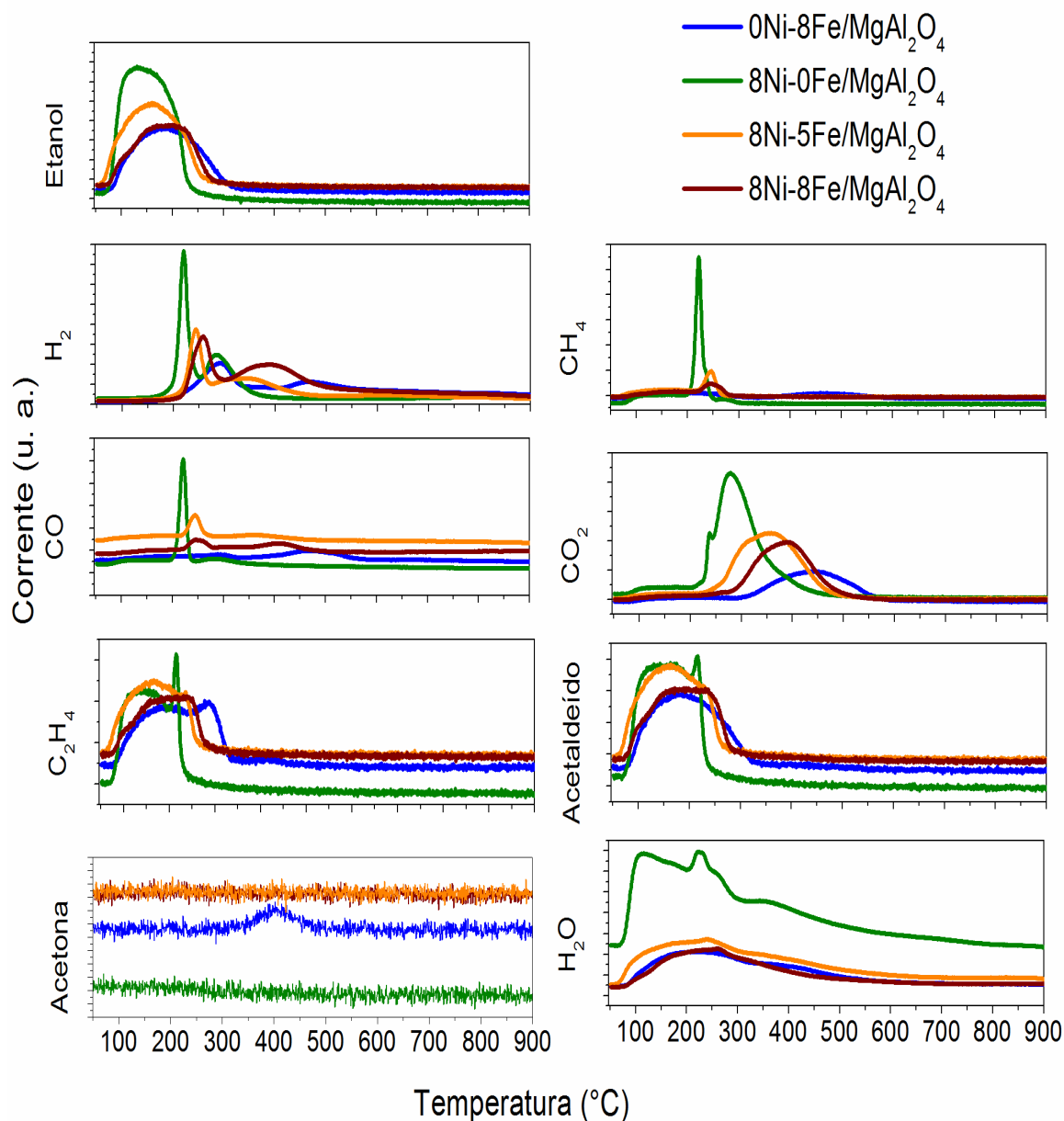


#### 4.4 Dessorção de Etanol a temperatura programada

Foram realizados os TPDs de Etanol para os catalisadores 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe e 0Ni-8Fe (Figura 13). A ausência de água nesta análise, permite avaliar melhor como o etanol é decomposto nos sítios dos catalisadores pois estes estão mais reduzidos do que nos testes catalíticos.

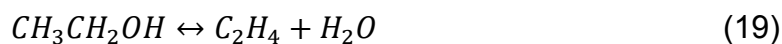


Figura 13 - Perfis de TPD para os catalisadores 8Ni-0Fe, 0Ni-8Fe, 8Ni-5Fe e 8Ni-8Fe.



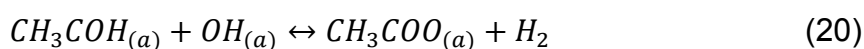
A dessorção do etanol fracamente adsorvido ocorreu em 125°C para 8Ni-0Fe e em 186°C para o 0Ni-8Fe.

A desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído e hidrogênio aconteceu em torno de 150 °C para 8Ni-0Fe e em 190 °C para 0Ni-8Fe (Equação 9). Mesma temperatura em que houve em menor extensão a desidratação do etanol, com formação de etileno e água (Equação 19).

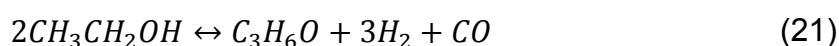


Para o catalisador 8Ni-0Fe em 220 °C ocorre a quebra das ligações C-C gerando metano, monóxido de carbono e hidrogênio. Já para o catalisador 0Ni-8Fe esta etapa aconteceu em menor extensão, próximo aos 300 °C. Braga (2016) observou que no catalisador 0Ni-8Co a temperatura em que esta etapa acontecia era 50 °C maior do que ela ocorria no 8Ni-0Co. Além disto, assim como no catalisador monometálico de ferro, ela também foi menos intensa no monometálico de Co do que foi no monometálico de níquel. Ele atribui esse efeito a redução incompleta do catalisador de cobalto durante o tratamento, que levou a presença de óxidos durante a dessorção. A menor densidade eletrônica, resultou na menor atividade do 0Ni-8Fe em relação a 8Ni-0Fe.

Em 285 °C ocorreu a quebra das ligações C-H dos radicais  $CH_x$  produzindo  $H_2$ , CO e  $CO_2$  no catalisador monometálico de níquel. No 0Ni-8Fe esta etapa ocorreu em 440°C. A grande produção de  $CO_2$  na ausência da água nos reagentes é explicada pela oxidação do acetaldeído a acetato que ocorre em superfícies hidroxiladas (Equação (20)). Em seguida, ocorre a quebra da ligação C-C do acetato, formando  $CH_x$  e  $CO_2$  (SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2010).



Somente para 0Ni-8Fe, parte do etanol se recombina produzindo acetona, monóxido de carbono e hidrogênio em torno de 400°C (Equação (21)).



Braga (2016) realizou o TPD-etanol do suporte. Ele observou que o perfil de dessorção do suporte foi diferente dos catalisadores impregnados com níquel e cobalto. No suporte a reação de desidratação do etanol era favorecida em detrimento da decomposição do etanol. A presença de sítios ácidos facilitam a reação de desidratação do etanol, evidenciando que os tipos de sítios presentes no suporte e nos catalisadores são diferentes, o que explica a diferença nos perfis. A adição de metal modificou as propriedades ácido-base do suporte e que a reação ocorreu predominantemente sobre o metal.

Os catalisadores bimetálicos apresentaram comportamento intermediário aos catalisadores monometálicos de níquel e de ferro. Observou-se que com o aumento do teor de ferro, a temperatura em que as reações aconteciam no 8Ni-0Fe se

deslocavam para temperaturas maiores. A adição de ferro aos catalisadores reduziu a formação de metano porque o ferro é mais suscetível a ser oxidado pela água do que a formar metano.

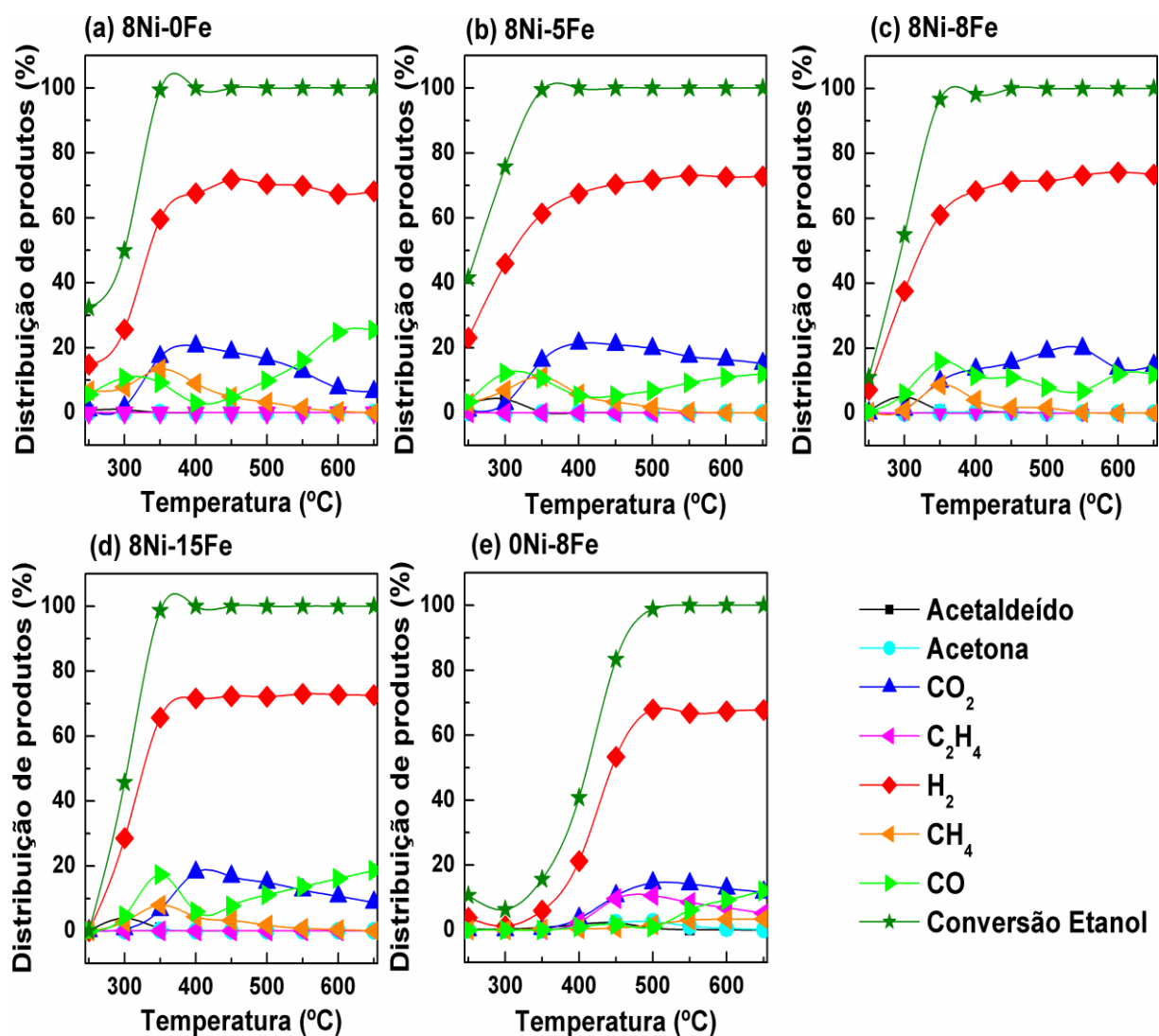
#### **4.5 Testes Catalíticos**

A intenção do processo de reforma é fazer  $H_2$  e  $CO_2$ , tanto como possível por craqueamento do  $C_2H_5OH$ , na presença de vapor ao longo de um leito catalítico. Deve-se evitar as reações que levam a formação das espécies  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  e coque. A presença de  $C_2H_4$  impede, especialmente, a reação global de produção  $H_2$ , induzindo as vias para a produção de carbono e causando assim a deposição de coque nos catalisadores (SANTOS et al., 2005).

A distribuição de produtos e a conversão do Etanol para os diferentes catalisadores é diretamente influenciada pela temperatura. Na

Figura 14 tem-se a distribuição de produtos e conversão do etanol durante a RVE dos catalisadores 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe, 8Ni-15Fe e 0Ni-8Fe.

Figura 14 - Distribuição de produtos e conversão do etanol durante a RVE dos catalisadores: 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe, 8Ni-15Fe e 0Ni-8Fe.



Para o catalisador 8Ni-0Fe em 250°C ocorre a desidrogenação de etanol com formação de acetaldeído. Em 350°C ocorre o aumento na formação de dióxido de carbono, com o desaparecimento do acetaldeído, indicando que nesta temperatura ocorreram a hidrogenólise do acetaldeído produzido e a reação de deslocamento gás-água. A seletividade máxima de CO<sub>2</sub> ocorre em 400°C, diminuindo com o aumento de temperatura a partir deste ponto enquanto aumenta a formação de CO.

A decomposição dos radicais CH<sub>x</sub> leva a formação de hidrogênio e carbono pirolítico, que é oxidado a CO na presença de água. Isto explica a diminuição sucessiva da seletividade para o CH<sub>4</sub> e aumento de CO.

No catalisador 0Ni-8Fe a produção de acetaldeído começa em 300°C. Em 400°C inicia-se a hidrogenólise do acetaldeído e a formação de acetona, assim como foi visto no TPD-etanol. Isto foi de encontro aos resultados obtidos por Chiou et al.

(2014) ao estudarem o mecanismo de RVE do catalisador Ni-Fe/CeZr. Em baixas temperaturas ocorria a produção de acetona que era reformada em temperaturas mais altas.

Diferentemente do catalisador monometálico de níquel, o catalisador de ferro não foi capaz de reduzir totalmente o etanol em CO, CO<sub>2</sub> e hidrogênio. Isto mostra que o ferro tem menor habilidade na quebra de ligações C-C do que o níquel. A quantidade de metano formado foi inferior a de CO, indicando que os radicais CH<sub>x</sub> oriundos da hidrogenólise do acetaldeído são reformados. A quantidade produzida de CO<sub>2</sub> foi maior que a de CO durante todo o teste. Isso é explicado pela maior afinidade do oxigênio com a vizinhança do ferro, facilitando a oxidação do carbono formado. Este catalisador foi o que obteve menor seletividade a hidrogênio e o único que não atingiu a conversão máxima de etanol entre 350 e 550°C.

A distribuição de produtos nos catalisadores bimetálicos seguiu um perfil parecido com 8Ni-0Fe, diminuindo a quantidade de metano formado em baixas temperaturas e aumentando a seletividade a hidrogênio. A menor formação de metano deve-se ao desfavorecimento da reação de desidrogenação, que pode estar relacionado com a maior oxidação da superfície pela presença do ferro ou com a maior afinidade da liga Ni-Fe pelos intermediários. A atividade em baixas temperaturas era inversamente proporcional a quantidade de ferro no catalisador.

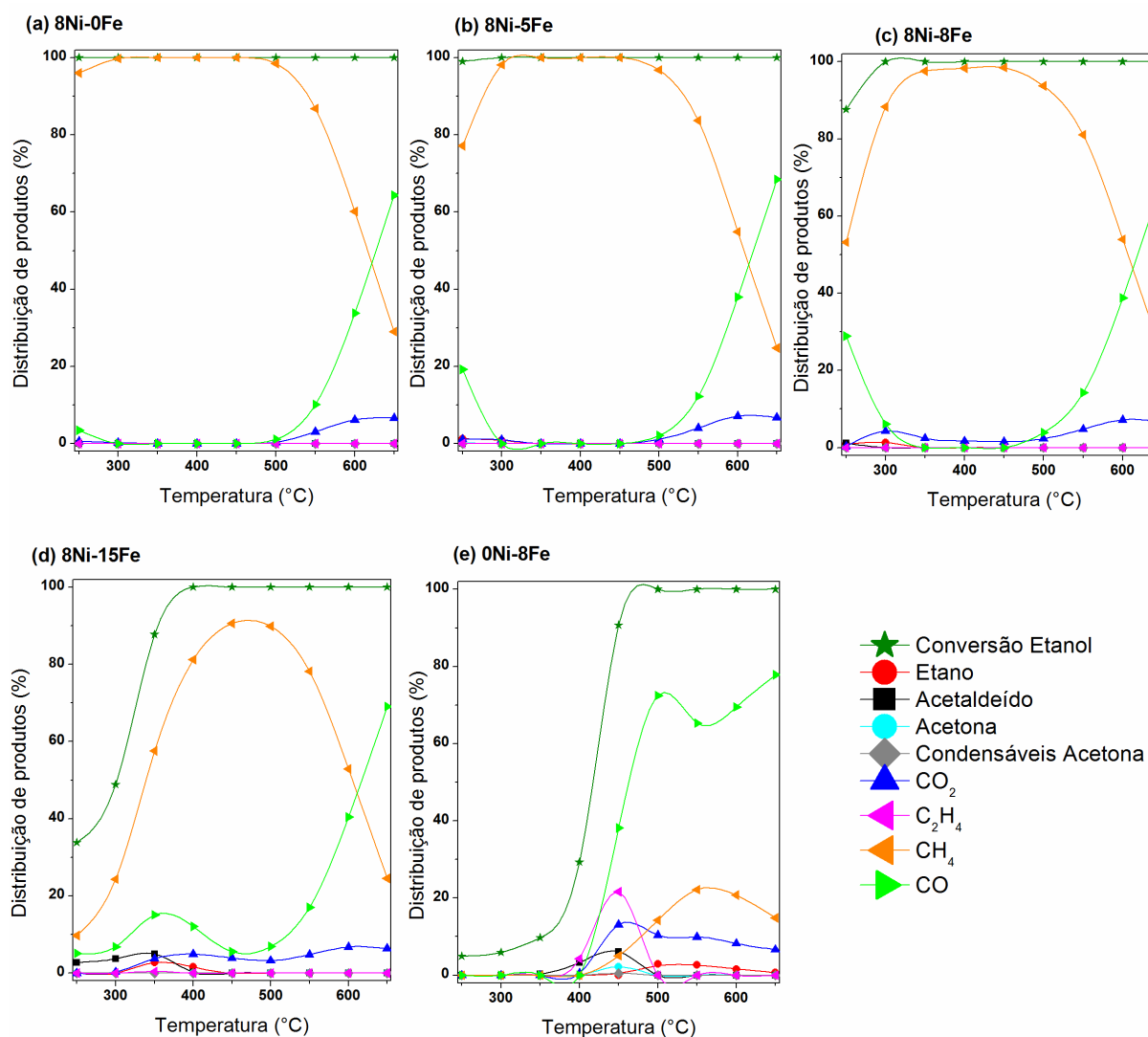
Além dos testes catalíticos com He como gás de arraste, também foram realizados testes com H<sub>2</sub>, para aumentar o grau de redução das amostras e entender melhor o mecanismo reacional. A distribuição de produtos e a conversão destes teste, são apresentados na Figura 15. Essa distribuição foi calculada sem considerar a concentração de H<sub>2</sub>, como este composto faz parte da alimentação é difícil calcular sua formação na RVE.

A modificação no meio reacional provocou diferenças nos produtos intermediários dos catalisadores estudados. O metano foi o principal produto formado em todos os catalisadores. Ele foi formado a partir da hidrogenação dos fragmentos de carbono provenientes da quebra do etanol. A maior produção de metano resultou na redução significativa na quantidade de CO e CO<sub>2</sub> formada em baixas temperaturas. Estes produtos foram surgindo com a decomposição do metano em temperaturas mais elevadas.

Para o catalisador 8Ni-0Fe a conversão foi máxima durante toda rampa de temperatura, formando CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. Estes são produtos da reação de decomposição do etanol e da reação de deslocamento gás-água. Em baixas

temperaturas a reação de decomposição era predominante. Com o aumento de temperatura, a quantidade de metano formada diminuiu enquanto a quantidade de  $\text{CO}_x$  aumentou, assim como ocorre no mecanismo de Zanchet et al. (2015).

Figura 15 - Distribuição de produtos e conversão do etanol durante a RVE em  $\text{H}_2$  dos catalisadores: 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe, 8Ni-15Fe e 0Ni-8Fe.



No catalisador monometálico de ferro a formação de acetaldeído começa em  $350^\circ\text{C}$ . Em  $400^\circ\text{C}$  acontece a transformação em etileno e acetona. Em  $450^\circ\text{C}$  tem início a formação de metano, etano,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . O ferro apresenta mais afinidade com a água, produzindo menos metano.

Nos bimetálicos, formação de metano diminuía com o aumento do teor de ferro, assim como foi visto no meio sem  $\text{H}_2$ . A formação de etano e acetaldeído seguia o perfil do catalisador monometálico de ferro, se deslocando para temperaturas

menores. Esse deslocamento era inversamente proporcional ao teor de ferro nestas amostras.

Comparando-se os testes com e sem  $H_2$ , observou-se um aumento na atividade em baixas temperaturas em todas as amostras. Com a diminuição das espécies óxidas nas superfícies dos catalisadores, ocorreu o aumento da quantidade de sítios disponíveis, que explicam o aumento da atividade. Estes resultados mostram a influência do meio reacional no desempenho do catalisador.

#### **4.6 Testes de estabilidade e Análise Termogravimétrica (ATG)**

Os testes de estabilidade foram realizados durante 6 h a 550 °C. Esta foi a menor temperatura com máxima conversão para todos os catalisadores, sendo a melhor temperatura para a realização dos testes de estabilidade. A distribuição de produtos é apresentada na Figura 16.

Os catalisadores utilizados nos testes de estabilidade passaram por análise termogravimétrica a fim de avaliar a formação de carbono. Na Tabela 4 são apresentadas as perdas de massas calculadas pelo termogramas das amostras e Figura 17 tem-se os termogramas dessas amostras.

Figura 16 - Distribuição de produtos e conversão do etanol durante o teste de estabilidade dos catalisadores: 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe e 8Ni-15Fe.

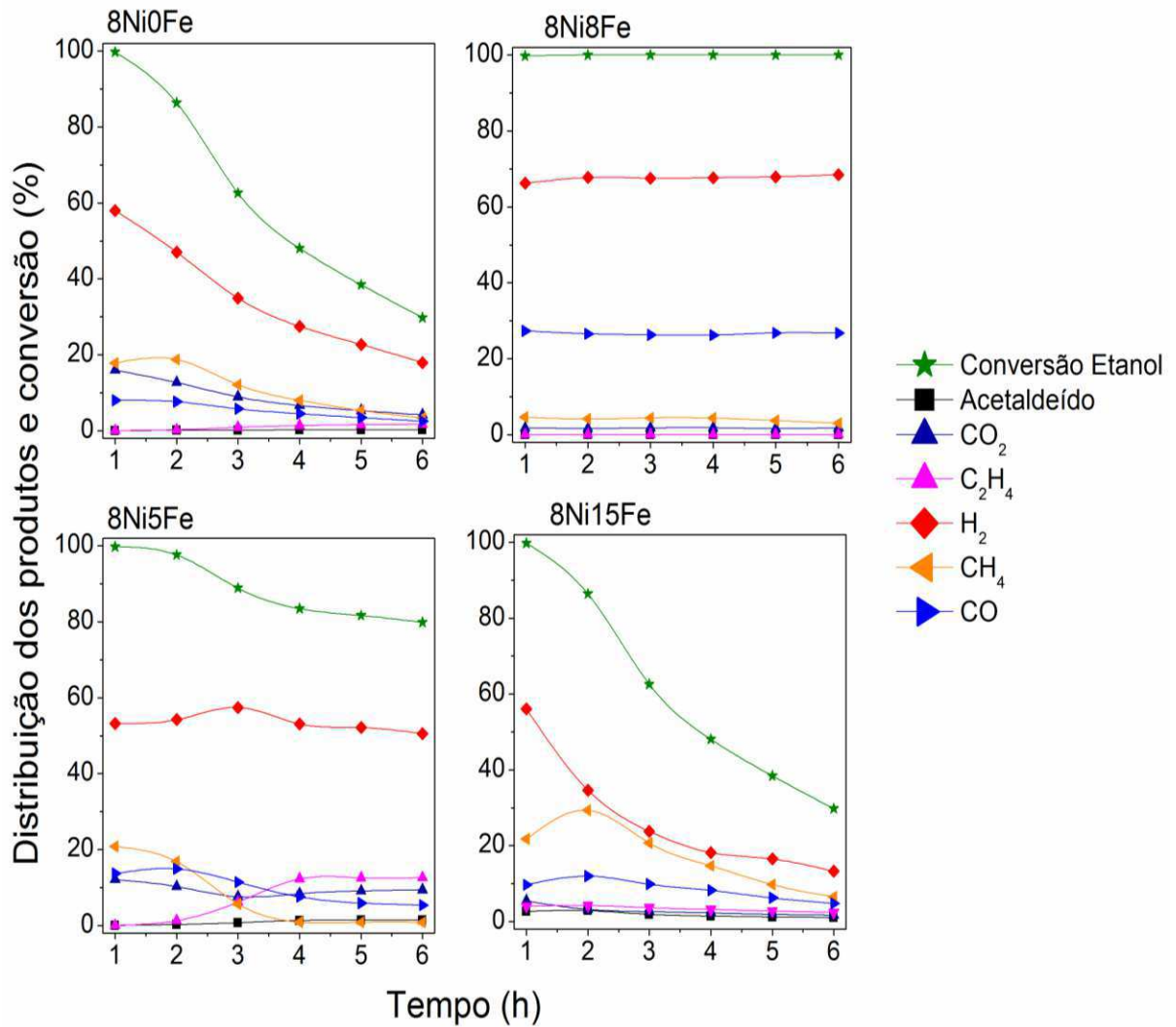
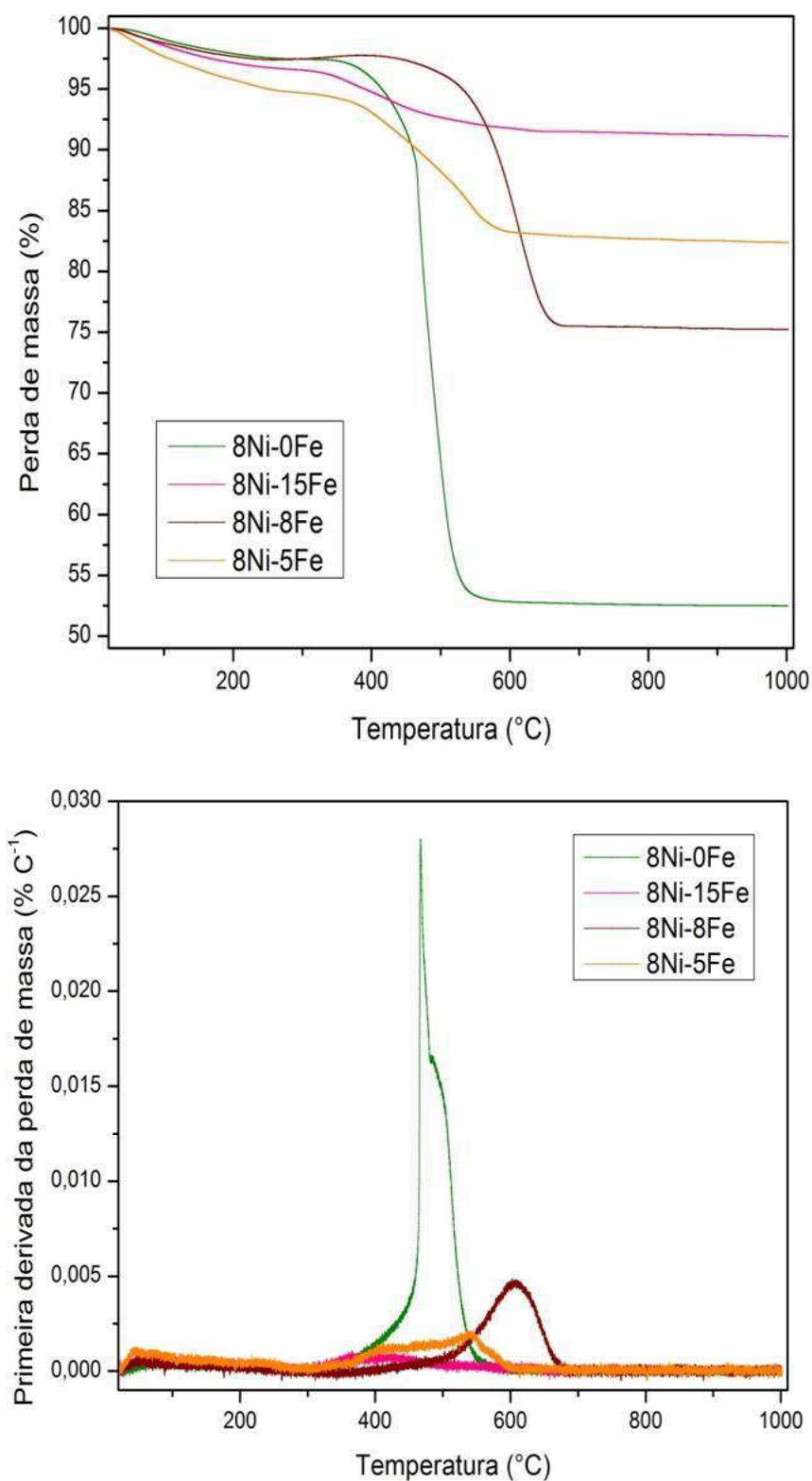


Tabela 4 - Perda de massas calculadas pelos termogramas das amostras

Amostra	Perda de Massa (%)
8Ni-0Fe	44,7
8Ni-5Fe	12,1
8Ni-8Fe	22,3
8Ni-15Fe	5,5



Figura 17 - Termogramas dos catalisadores 8Ni-0Fe, 8Ni-5Fe, 8Ni-8Fe e 8Ni-15Fe usados no teste de estabilidade.



A conversão do catalisador 8Ni-0Fe diminui em 70% até o final do teste. Esta foi a amostra que apresentou maior perda de massa dentre todas amostras analisadas. Com o decorrer do teste, foram surgindo acetaldeído e etileno. A presença de  $C_2H_4$

induz a produção de carbono, que se deposita na superfície dos catalisadores, inativando os sítios de níquel metálico.

O catalisador 8Ni-15Fe foi o menos ativo durante o teste, apresentando menor formação de carbono. A maior quantidade de ferro nesta amostra deixa sua superfície mais oxidada, reduzindo a quantidade de sítios disponíveis.

A adição de ferro aos catalisadores reduziu a formação de carbono, assim como era esperado. O ferro tem maior afinidade com a água, que oxida o carbono formado, liberando mais CO e CO<sub>2</sub>. Esperava-se que quanto maior o teor de ferro, menor a quantidade de carbono formado, mas o catalisador 8Ni-8Fe não seguiu esta tendência. Esta amostra foi a mais ativa e estável durante todo o teste dentre os catalisadores bimetálicos, o que a fez formar mais carbono.

## 4.7 XPS

As reações de reforma a vapor acontecem na superfície do catalisador por isso é importante investigá-las. Para a caracterização dos catalisadores de níquel e de ferro, comparam-se as energias de ligação do nível 2p. Nas Figuras 18 e 19 são apresentados os espectros de XPS dos catalisadores frescos e reduzidos nas regiões do Ni<sub>2p</sub> e do Fe<sub>2p</sub>.

Após a redução do catalisador monometálico de níquel, o espectro se deslocou para regiões de energias mais baixas. Já o catalisador de 8Ni-8Fe se deslocou para regiões de maior energia.

Na região Fe<sub>2p</sub> tanto o catalisador monometálico de ferro quanto o 8Ni-8Fe se deslocaram para regiões de maior energia após a redução. O ferro pode assumir diferentes formas oxidadas, o que dificulta a sua caracterização.

Ashok e Kawi (2013) observaram que a região Ni<sub>2p</sub> dos catalisadores bimetálicos reduzidos é composta principalmente das espécies Ni<sup>0</sup> (852.2 eV) e Ni<sup>2+</sup> (855 eV) que interagem com as espécies de ferro presentes nestes catalisadores. O deslocamento da energia do Ni é atribuído a forte interação entre as Ni possuía forte interação com o Fe. Quanto maior o número de cátions, maior a atração dos elétrons restante pelo núcleo e maior a energia de ligação.

Os espectros das amostras calcinadas na região do Ni<sub>2p</sub> e Fe<sub>2p</sub> foram mais intensos, indicando que ocorreu recobrimento das partículas após redução,

impossibilitando a quantificação dos diferentes estados de oxidação do níquel e do ferro.

Figura 18 - Deslocamento de energia dos catalisadores reduzidos na região Ni2p

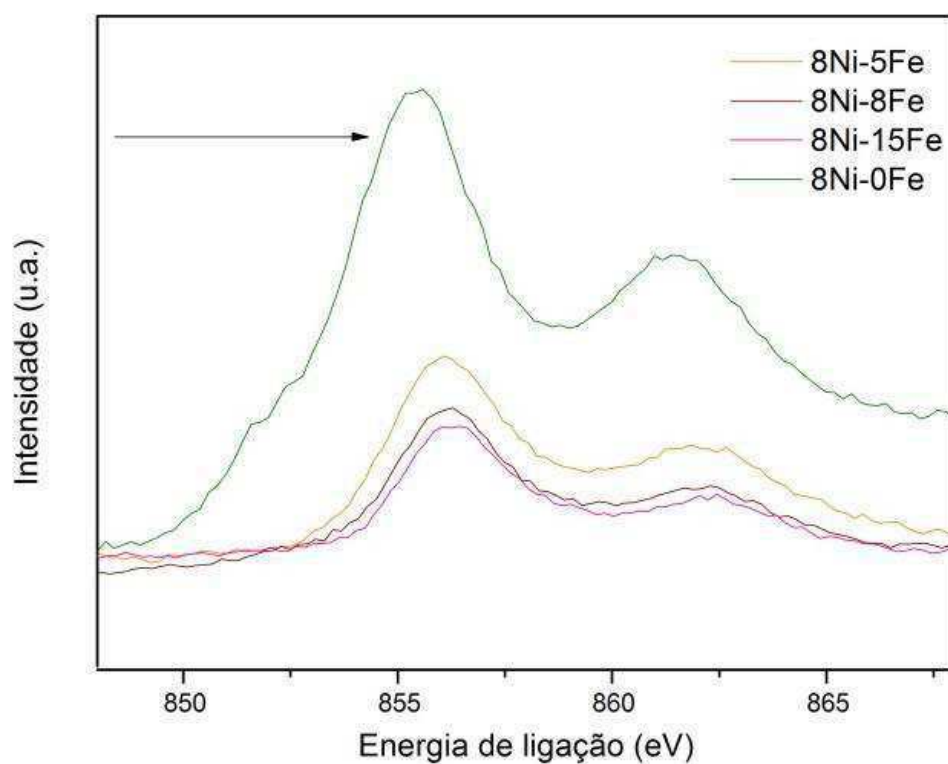
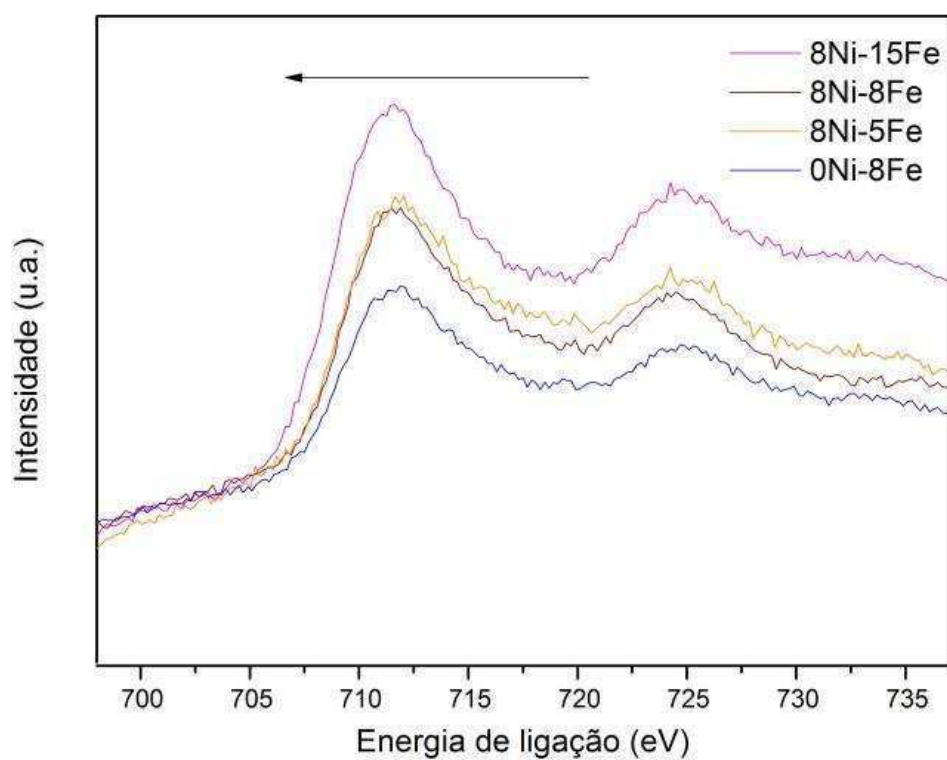


Figura 19 - Deslocamento de energia dos catalisadores reduzidos na região Fe2p



Comparando-se os espectros de XPS dos catalisadores reduzidos, observou-se que ocorreu o deslocamento da energia de ligação nas amostras bimetálicas em relação as monometálicas. Na região do  $Ni_{2p}$  o deslocamento foi em direção a valores de maior energia enquanto na região do  $Fe_{2p}$  foi para valores de menor energia. Quanto maior o teor de ferro do catalisador, maior o deslocamento observado. Comparando-se esses resultados com a literatura, evidencia-se que houve a formação de liga após redução a  $750^{\circ}C$ .

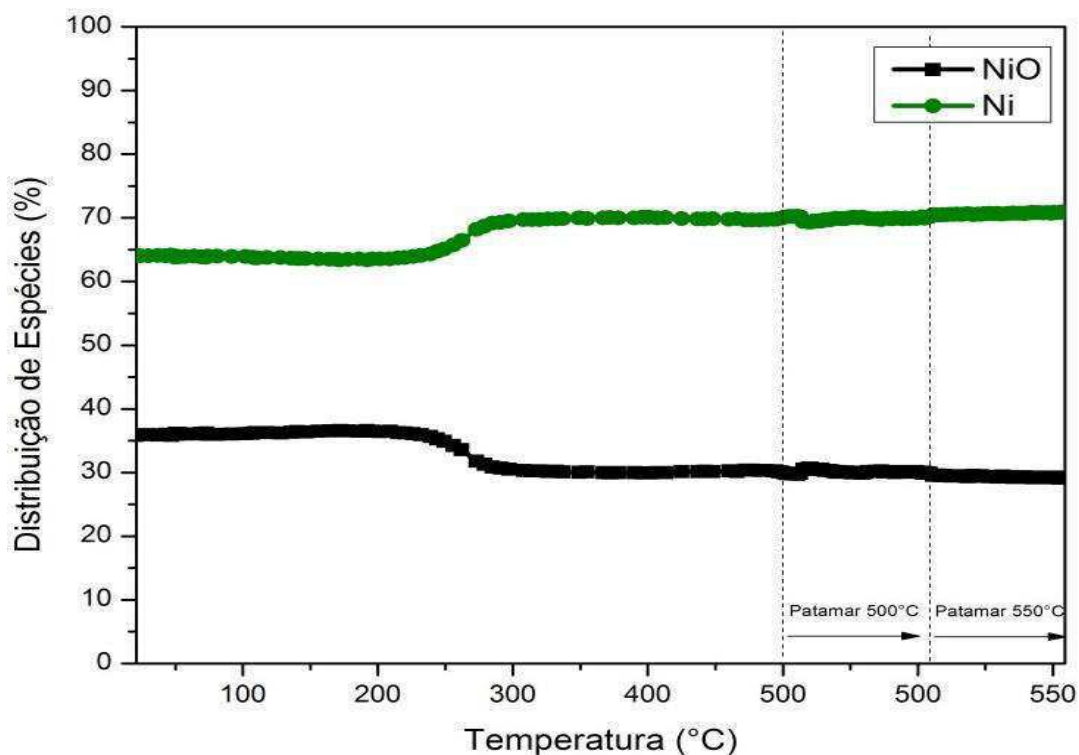
Ao comparar os catalisadores monometálicos de Co e Ni com os bimetálicos, Fan et al. (2010) observaram o deslocamento da energia de ligação da região  $Co_{2p}$  para menores valores de energia enquanto a região  $Ni_{2p}$  se deslocou para valores maiores. A migração do Co para estados de oxidação menores implicou no aumento da densidade eletrônica do Co no catalisador bimetálico. Alguns autores observaram esse comportamento após a redução e o atribuem a formação de liga Ni-Fe. (DA PAZ FIUZA et al. 2010; HUANG et al., 2008; HUANG et al, 2010).

#### 4.8 XANES

As análises de XANES foram realizadas nos catalisadores em condições similares aos testes catalíticos realizados. Os espectros medidos foram tratados no software Athena e comparados por combinação linear com os padrões Ni, NiO e  $NiAl_2O_4$  para a borda do níquel e com o padrões Fe, FeO,  $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$  para a borda do ferro.

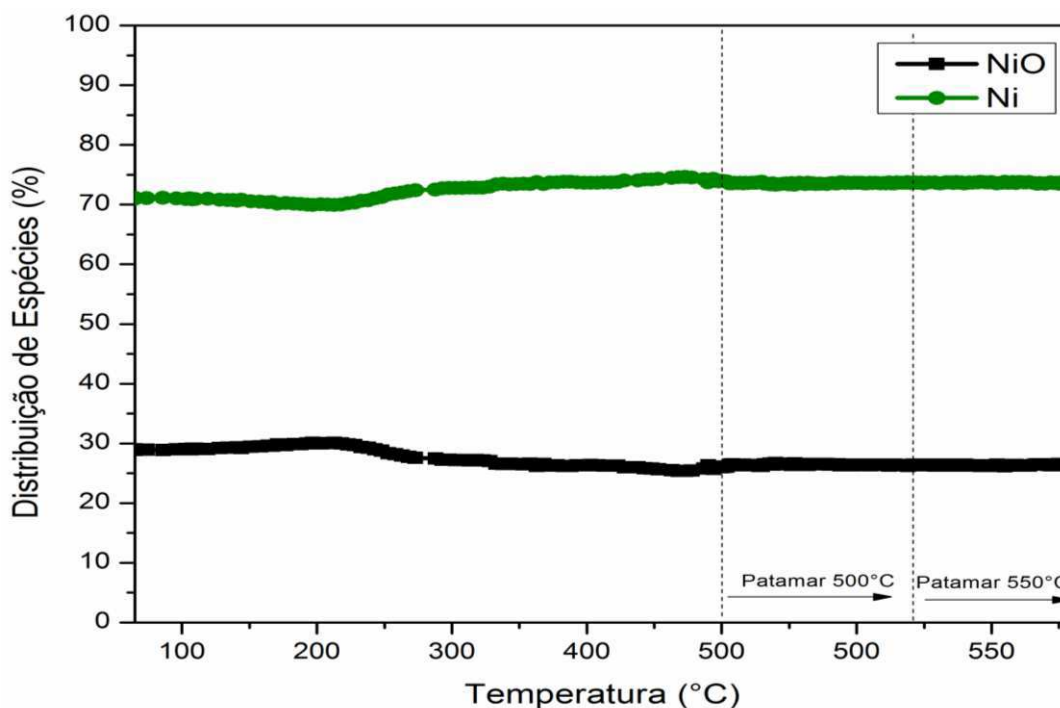
Na Figura 20 está representado o perfil de distribuição de espécies durante a reforma a vapor em He do catalisador 8Ni-0Fe. A distribuição de espécies durante a reforma a vapor em  $H_2$  do mesmo catalisador é apresentado na Figura 21.

Figura 20 - Distribuição das espécies durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-0Fe.



Ao entrar em contato com o meio reacional, as partículas de Ni sofrem uma pequena oxidação. Com o aumento de temperatura as partículas voltam a se reduzir. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos testes catalíticos. A atividade era menor em baixas temperaturas devido a menor disponibilidade de sítios metálicos disponíveis. Com o aumento de temperatura, aumenta a quantidade de níquel reduzido e conseqüentemente, o catalisador se torna mais ativo.

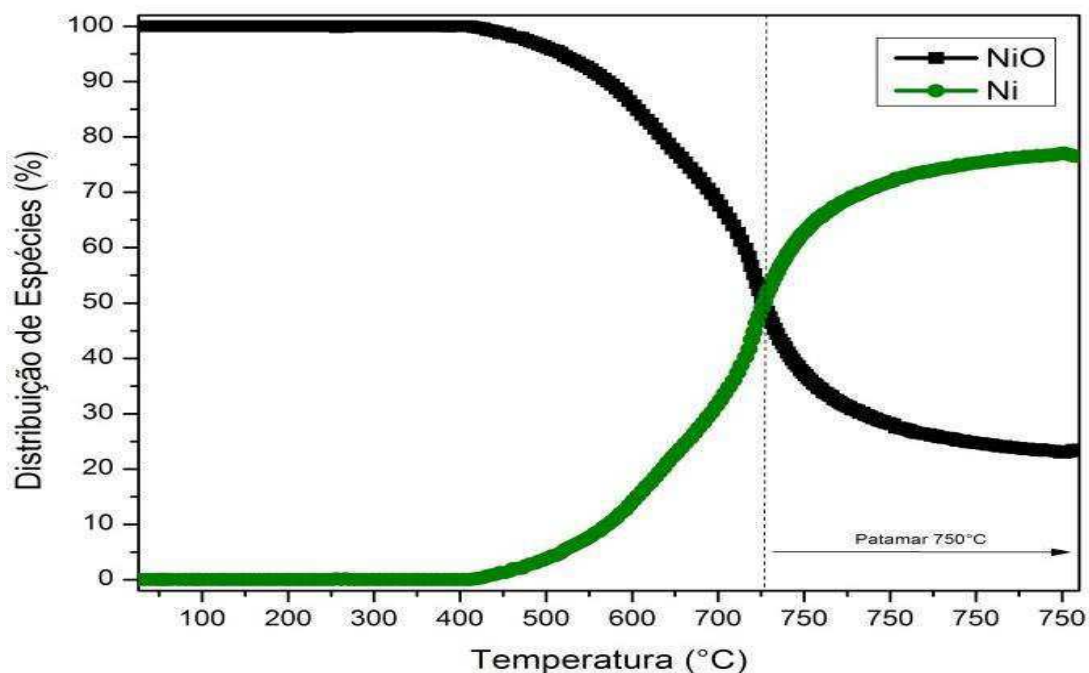
Figura 21 - Distribuição das espécies durante a reforma a vapor em  $H_2$  no catalisador 8Ni-0Fe.



Apesar da etapa preliminar de redução, no início da reação ainda há uma quantidade considerável de níquel não reduzido. A água presente na alimentação oxida as partículas metálicas. Com o aumento de temperatura, essas partículas são reduzidas novamente. No caso do catalisador 8Ni-0Fe a redução em reação se inicia em 230°C para o meio sem  $H_2$  e em 203°C para o meio com  $H_2$ . Além da temperatura, o meio também interferiu no grau de redução. Enquanto na presença de  $H_2$  a reação terminou com 73,5% de partículas metálicas, na ausência de  $H_2$  o grau foi menor, atingindo 70,8%. Estes resultados ratificam os dados dos testes catalíticos, em que a atividade era maior nos catalisadores que estavam em atmosfera fortemente redutora, obtendo maiores conversões em temperaturas mais baixas.

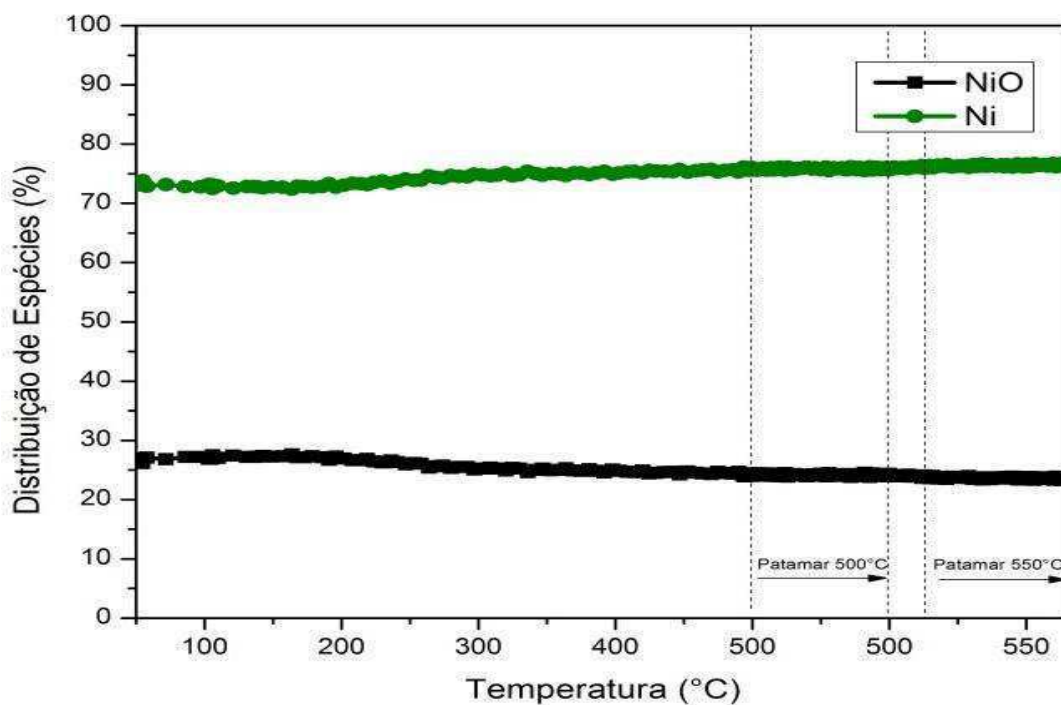
Na Figura 22 é apresentado o perfil de redução do catalisador 8Ni-5Fe na borda do níquel. Já a reforma a vapor em He é apresentada na Figura 23 enquanto a reforma a vapor em  $H_2$  é apresentada na Figura 24.

Figura 22 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a redução no catalisador 8Ni-5Fe.



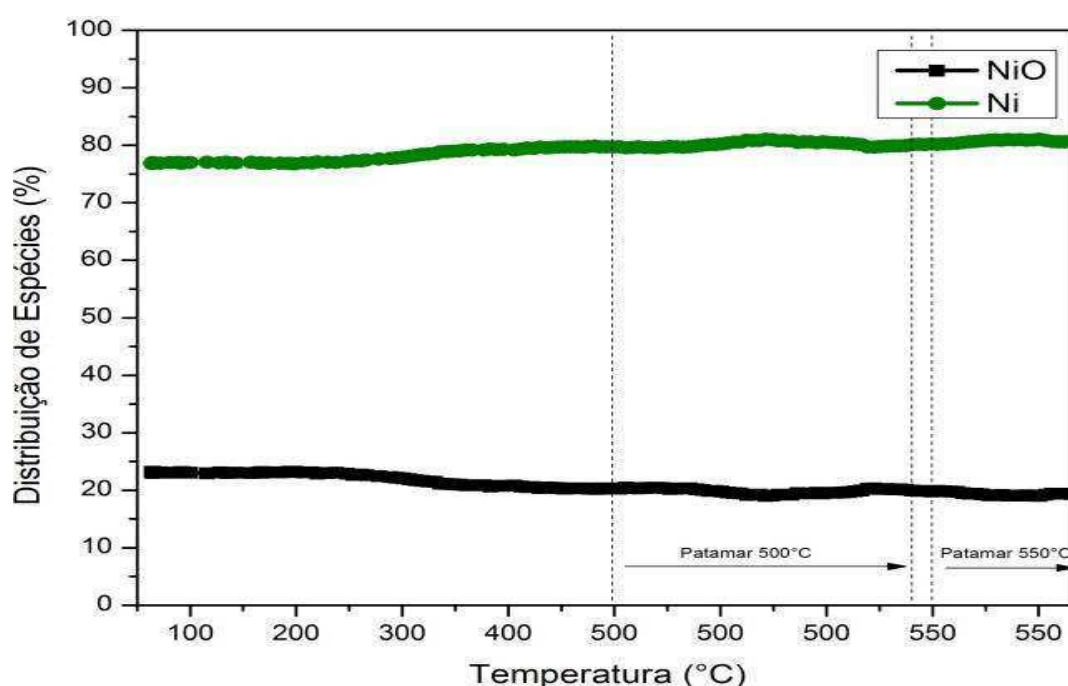
O processo de redução do catalisador 8Ni-5Fe inicia-se em 412 °C. Ao final deste processo cerca de 77% das partículas de níquel se encontram na forma reduzida.

Figura 23 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-5Fe.



Assim como ocorre no catalisador monometálico, também ocorreu uma pequena oxidação das partículas de níquel no início da rampa de temperatura que foi seguido pela redução destas partículas com o aumento de temperatura. Comparando-se os catalisadores 8Ni-0Fe e 8Ni-5Fe, observa-se que o catalisador bimetálico está mais reduzido durante a reforma a vapor, concordando com o resultado dos testes catalíticos onde o catalisador bimetálico foi mais ativo do que o monometálico em baixas temperaturas.

Figura 24 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em H<sub>2</sub> no catalisador 8Ni-5Fe.

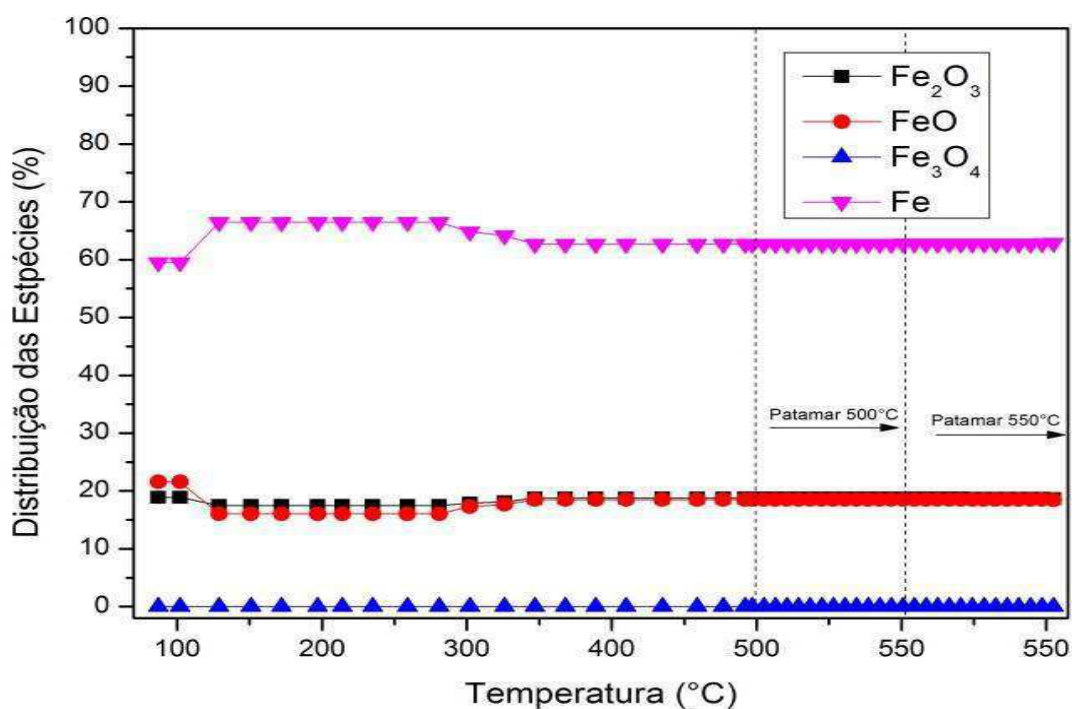


O catalisador 8Ni-5Fe apresentou comportamento similar ao monometálico de níquel, onde a adição hidrogênio ao meio diminuiu a temperatura de redução durante a reação e aumentou a quantidade de sítios Ni<sup>0</sup> disponíveis

Na Figura 25 tem-se o perfil de distribuição de espécies na borda do Fe para o catalisador 8Ni-5Fe durante a reforma a vapor em He.



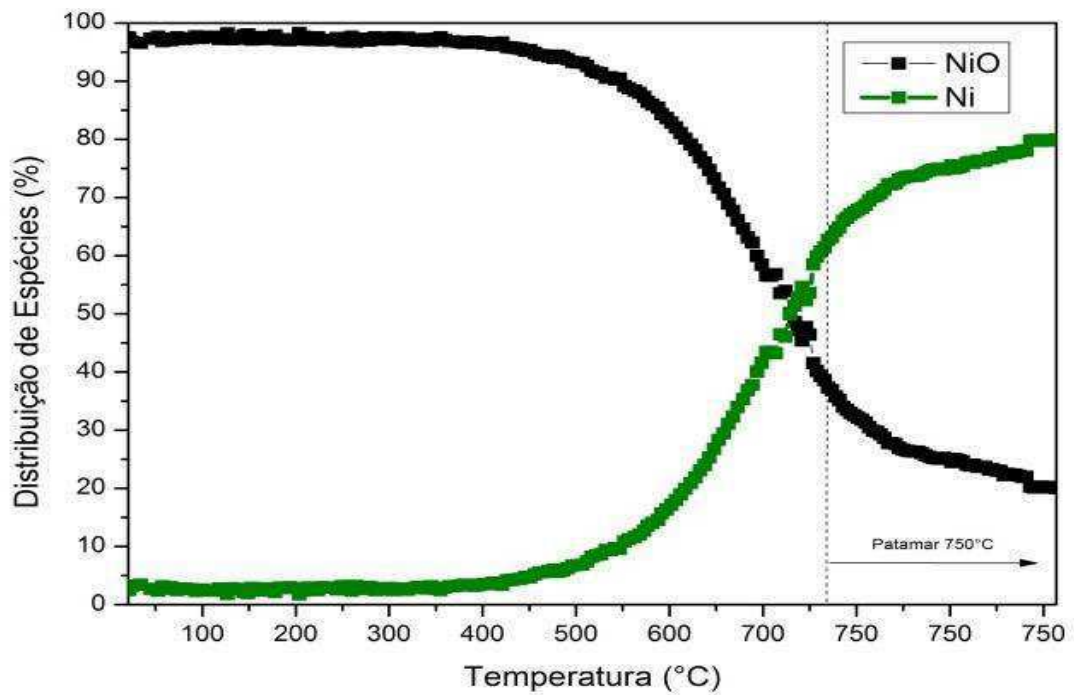
Figura 25 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-5Fe.



No início da rampa as partículas de ferro se encontram mais oxidadas. Com o aumento de temperatura aumenta o grau de redução até que em 300 °C ocorre uma nova oxidação destas partículas. Essa segunda oxidação pode ser explicada pela interação do ferro com a água. O ferro é mais suscetível a oxidação do que o níquel e também é mais seletivo a reação de deslocamento gás-água do que à quebra das moléculas de etanol. Os resultados de ATG mostraram que o catalisador 8Ni-5Fe teve menor deposição de carbono do que o monometálico de níquel. Estes resultados vão de encontro aos observados na literatura, onde a parte do ferro que se oxida, interage com os depósitos de carbono, gerando CO<sub>x</sub> e reduzindo o acúmulo de coque (THEOFANIDIS et al., 2015).

O perfil de distribuição de espécies durante a redução do catalisador 8Ni-8Fe na borda do níquel é apresentado na Figura 26. O perfil de distribuição de espécies durante a reforma a vapor em He na borda do níquel está representado na Figura 27 e na Figura 29 para a borda do ferro. A Figura 28 apresenta o perfil de distribuição durante a reforma a vapor em hidrogênio na borda do níquel e a Figura 30 mostra a distribuição para a borda do ferro.

Figura 26 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a redução no catalisador 8Ni-8Fe.



Para 8Ni-8Fe a redução se inicia em 405°C, com valor máximo de 74% de níquel metálico.

Figura 27 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-8Fe.

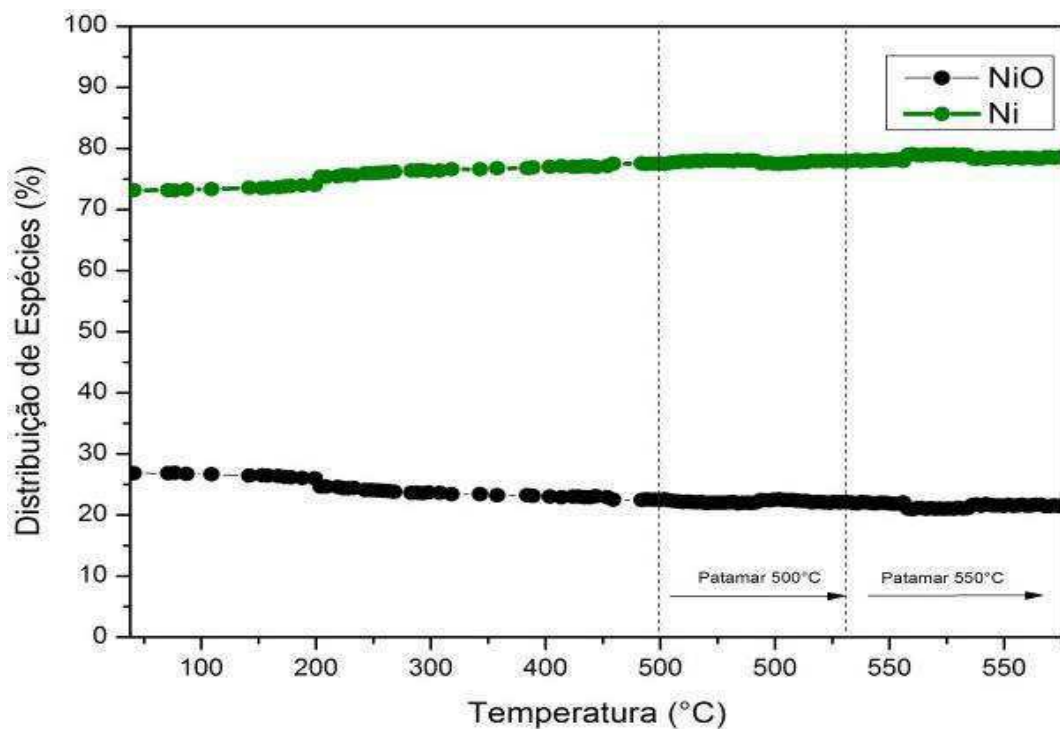
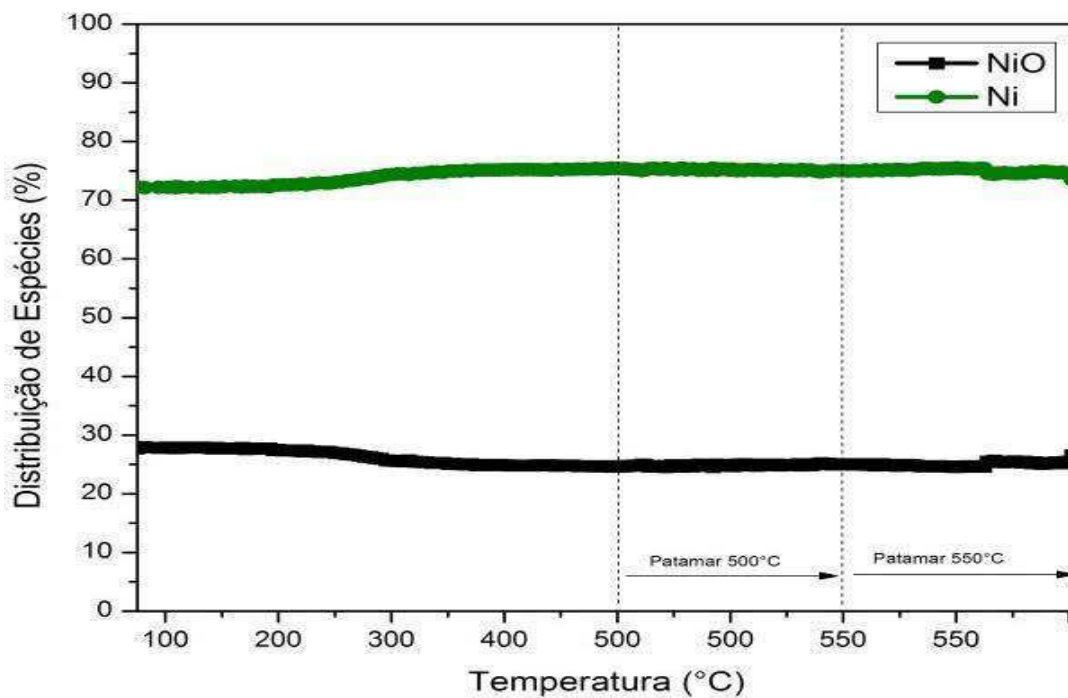
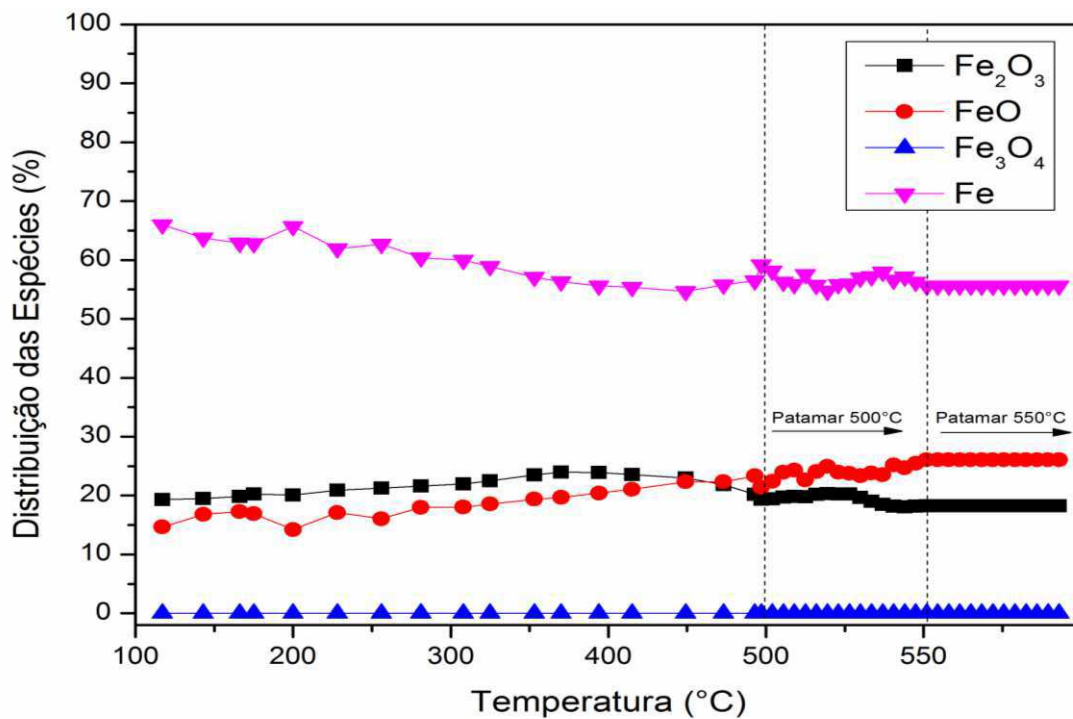


Figura 28 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em  $H_2$  no catalisador 8Ni-8Fe.



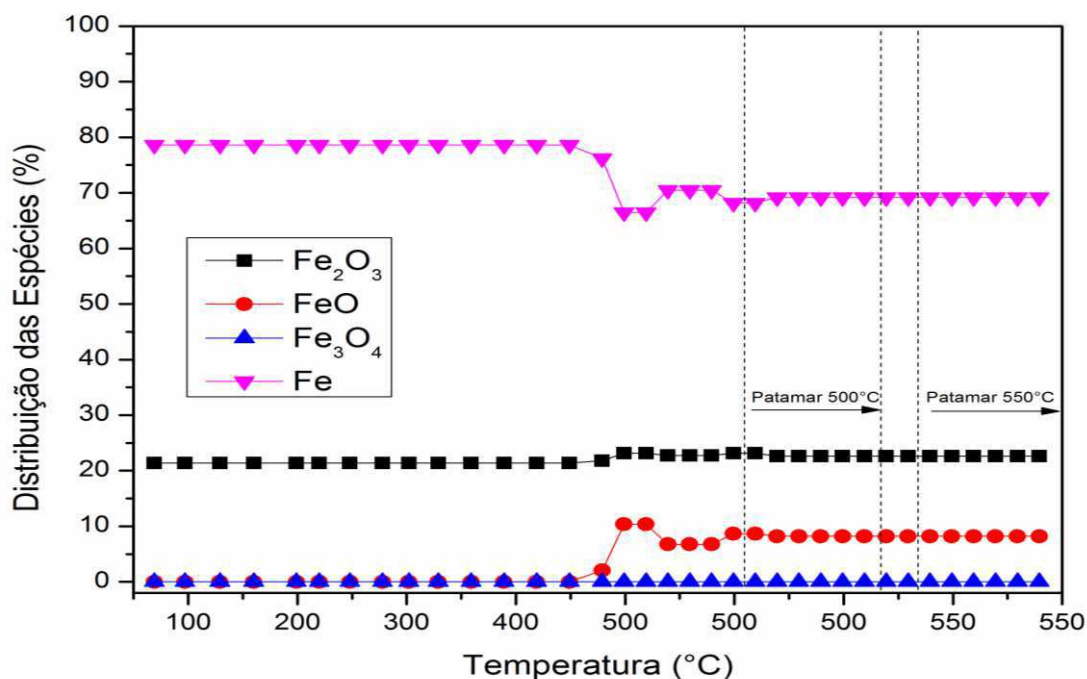
Comparando-se o comportamento do catalisador 8Ni-8Fe na reforma a vapor sem e com hidrogênio, observou-se uma pequena diferença no grau de redução, assim como foi observado nos catalisadores 8Ni-0Fe e 8Ni-5Fe.

Figura 29 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-8Fe.



O catalisador 8Ni-8Fe apresentou um perfil de distribuição de espécies durante a reforma a vapor em He na borda do ferro um pouco diferente ao apresentado pelo catalisador 8Ni-5Fe. Durante a reação as partículas de ferro se oxidaram cada vez mais, sendo justificado pela maior quantidade de ferro nessa amostra.

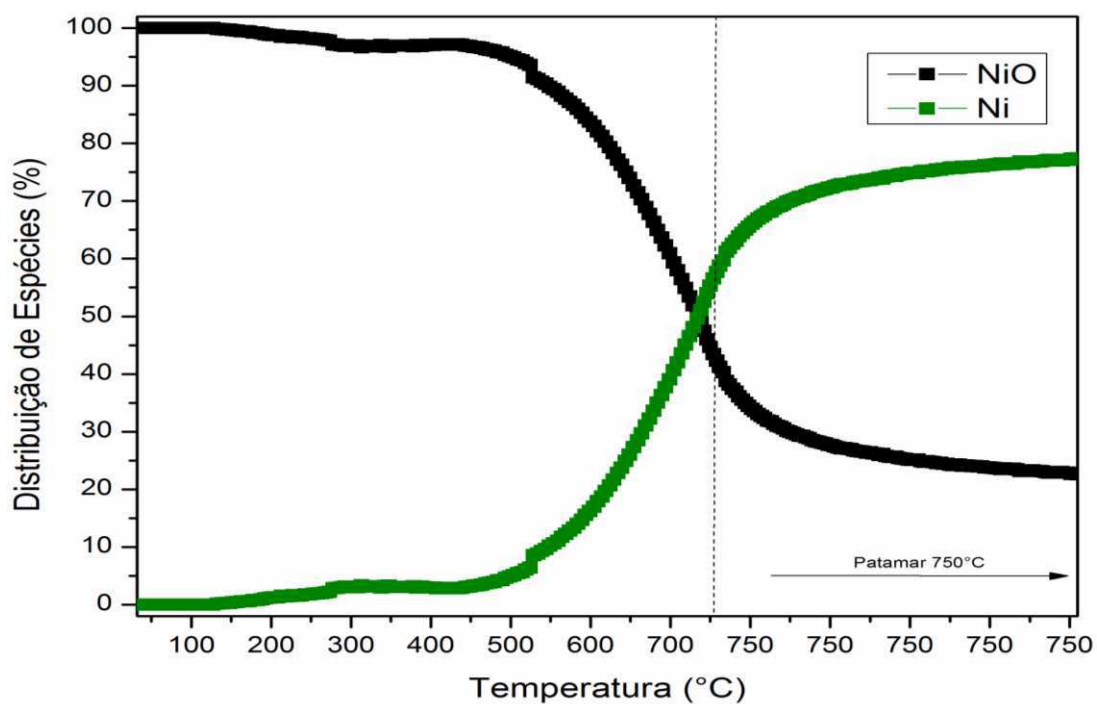
Figura 30 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em  $H_2$  no catalisador 8Ni-8Fe.



Assim como foi observado na borda do níquel, a adição de hidrogênio aumentou o grau de redução das partículas de ferro. No caso do catalisador 8Ni8Fe, esta adição diminuiu a formação de óxidos de ferro e tornou o catalisador mais estável.

A Figura 31 apresenta o perfil de distribuição durante a redução na borda do níquel para o catalisador 8Ni-15Fe. Os perfis de distribuição do catalisador 8Ni-15Fe durante a reforma a vapor em He estão apresentados na Figura 32 para a borda do níquel e Figura 34 para a borda do ferro. A Figura 33 apresenta o perfil de distribuição na borda do níquel durante a reforma em hidrogênio enquanto o perfil para a borda do ferro está na Figura 35 .

Figura 31 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a redução no catalisador 8Ni-15Fe.



A amostra 8Ni-15Fe começou a reduzir em 404°C chegando a 77,4% de amostra reduzida ao final. Ao se comparar a redução de todos os catalisadores observou-se que a adição de ferro facilitou a redução do níquel, aumentando a quantidade reduzida e deslocando o início da redução para temperaturas mais baixas. Quanto maior a quantidade de ferro adicionada, menor a temperatura de redução do níquel no catalisador.

Figura 32 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-15Fe.

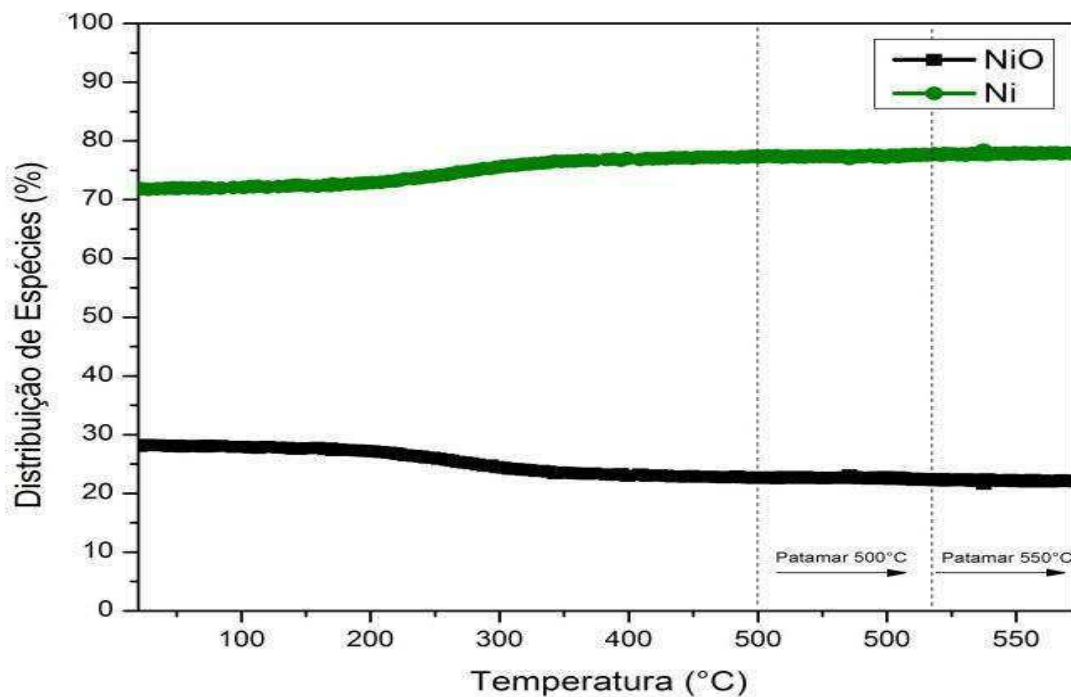
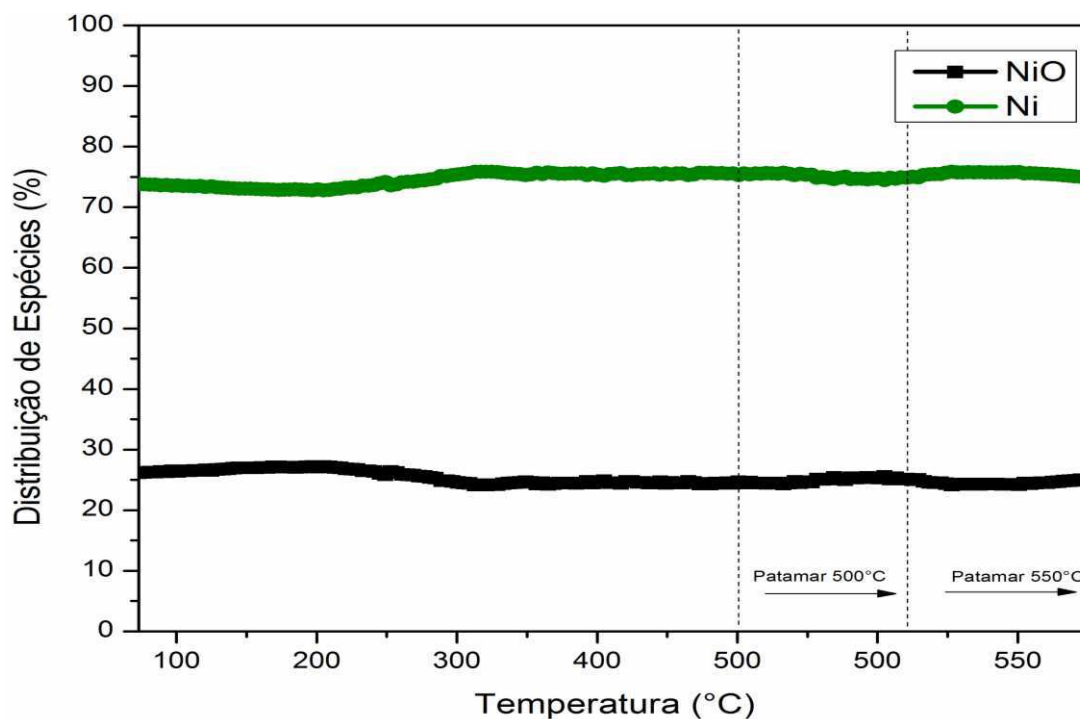
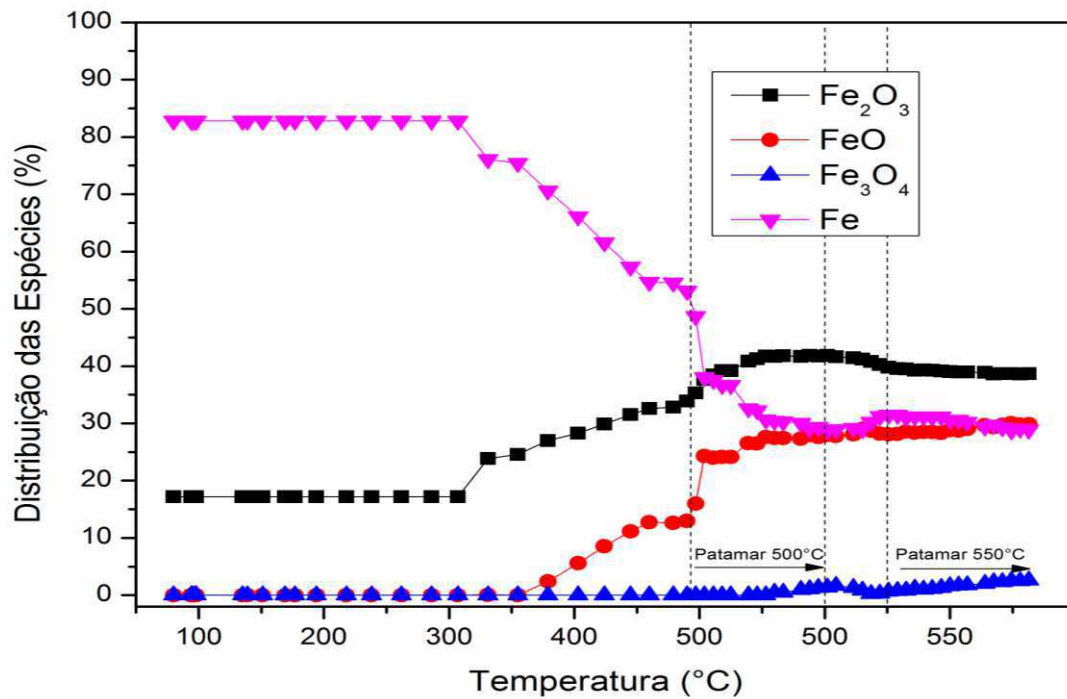


Figura 33 - Distribuição das espécies na borda do Ni durante a reforma a vapor em H<sub>2</sub> no catalisador 8Ni-15Fe.



O catalisador 8Ni-15Fe apresentou comportamento semelhante aos demais catalisadores durante as reações de reforma em He e em hidrogênio na borda do Ni.

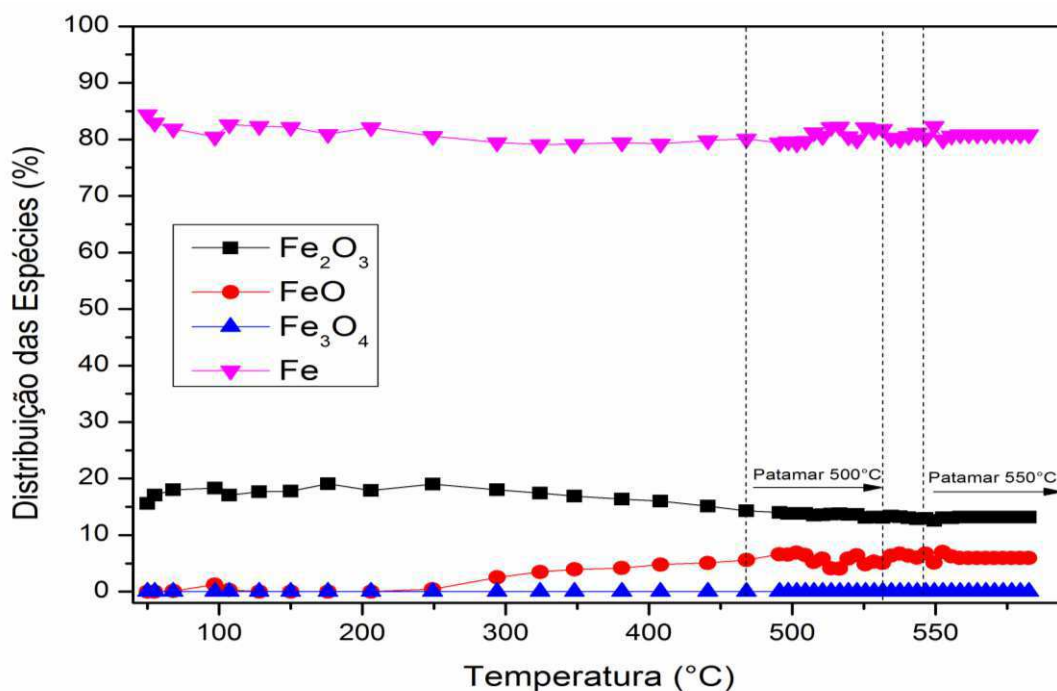
Figura 34 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em He no catalisador 8Ni-15Fe.



O catalisador 8Ni-15Fe apresentou maior oxidação das partículas de ferro com o decorrer da reação de reforma do que os catalisadores 8Ni-5Fe e 8Ni-8Fe. Isto ocorre devido a maior quantidade de ferro presente nesta amostra.



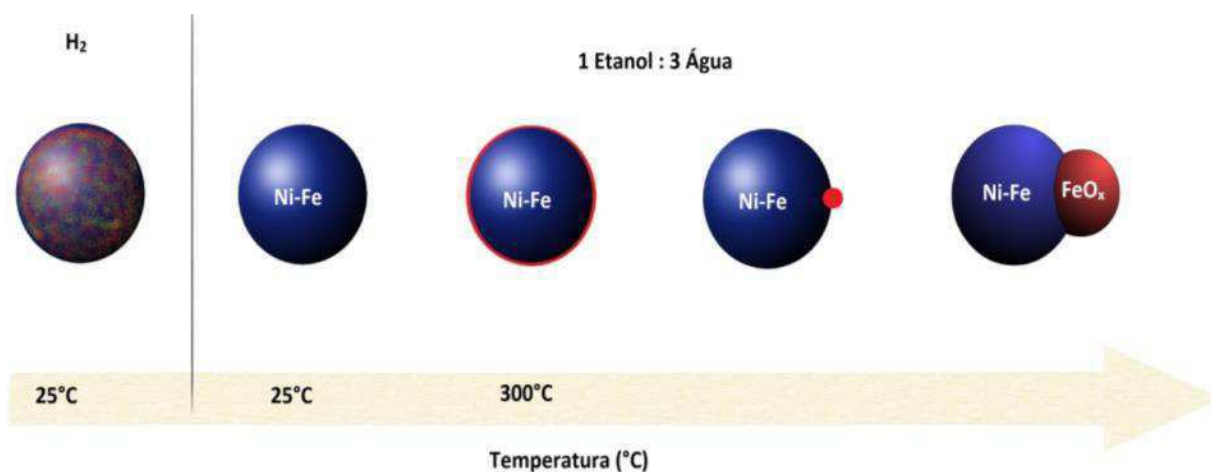
Figura 35 - Distribuição das espécies na borda do Fe durante a reforma a vapor em  $H_2$  no catalisador 8Ni-15Fe.



A adição de hidrogênio no meio reacional aumentou a estabilidade das partículas de ferro, assim como ocorreu para o catalisador 8Ni-15Fe.

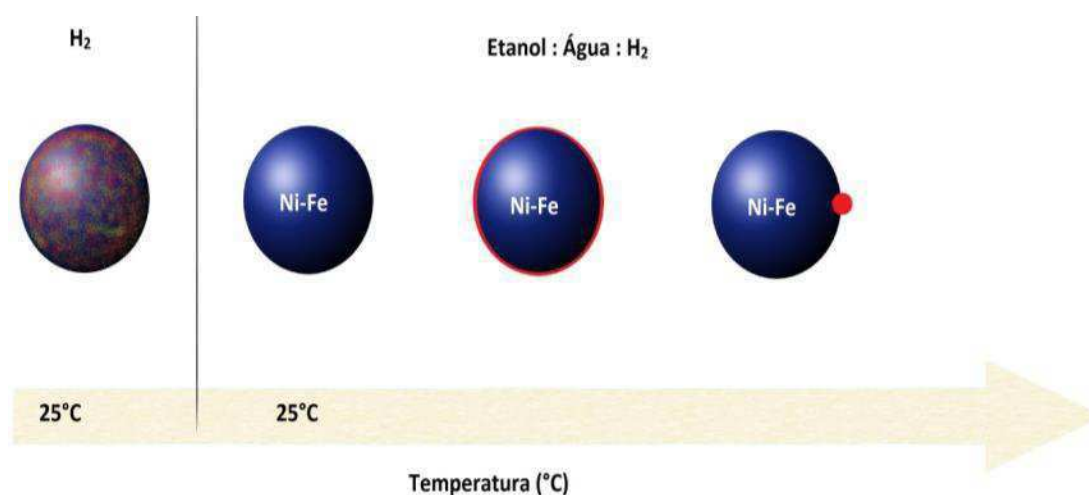
Na Figura 36 tem-se a representação das modificações que acontecem na partícula de catalisador Ni-Fe durante a reforma a vapor do etanol em He. Na Figura 37 é apresentado o esquema das modificações que ocorrem na partícula do catalisador em  $H_2$ .

Figura 36 - Modificação estrutural de partícula Ni-Fe em reforma a vapor do etanol em He.



Os resultados de XANES indicam que inicialmente o catalisador é uma liga Ni-Fe com óxidos de níquel e de ferro em sua superfície. Com o aumento de temperatura, a superfície se enriquece em Ni<sup>0</sup> e parte do ferro se segrega da liga na forma de óxidos. A literatura indica que esta segregação parcial do ferro é benéfica, pois estes óxidos de ferro interagem com os depósitos de carbono na superfície do catalisador, reduzindo o acúmulo de coque, tornando o catalisador mais estável.

Figura 37 - Modificação estrutural de partícula Ni-Fe em reforma a vapor do etanol em H<sub>2</sub>.



O meio reacional influencia muito nesse processo. Na presença de H<sub>2</sub>, a segregação dos óxidos de ferro é reduzida e a estrutura do catalisador se torna mais estável.

Ao entrar em contato com a água, o níquel sofre uma pequena oxidação, voltando a se reduzir com o aumento de temperatura. A presença do H<sub>2</sub> no meio reacional faz com que o catalisador se reduza em temperaturas menores, quando comparado ao meio sem hidrogênio.

No caso do ferro, o aumento de temperatura provoca uma intensa oxidação durante a reforma a vapor de etanol, indicando que o ferro está segregando da liga. Quando se adiciona H<sub>2</sub> na alimentação, essa oxidação é menos intensa, e a estrutura do catalisador mais estável.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho abordou o estudo de catalisadores Ni-Fe/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com diferentes razões molares de Fe/Ni, avaliando o efeito da adição de ferro nas propriedades estruturais e catalíticas na reforma vapor do etanol.

Os difratogramas de raios X permitiram verificar a formação da fase espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> do suporte, a presença das fases NiO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores monometálicos de níquel e ferro, respectivamente. Nos catalisadores bimetalícos tem-se formação da fase do tipo espinélio de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

O deslocamento da temperatura de redução dos catalisadores monometálicos para os bimetalícos evidenciou que a adição de Fe alterou as espécies de NiO.

Os testes catalíticos com água:etanol, razão molar 3:1 mostram que os catalisadores de 8Ni-0Fe e 8Ni-5Fe já apresentaram atividade em 250 °C, enquanto que os catalisadores 8Ni-8Fe e 8Ni-15Fe a atividade catalítica inicia a temperatura acima de 250 °C. Considerando-se que a densidade eletrônica na superfície da liga Ni-Fe deve aumentar com o aumento do teor de Fe e favorecer a ativação do etanol com quebras das ligações C-H, C-C. Os resultados de atividade catalítica demonstram que a superfície do catalisador encontra-se oxidada em contato com os reagentes (etanol-H<sub>2</sub>O) a baixa temperatura e a temperatura de ativação do catalisador aumenta com o teor de Fe.

Os dados de XANES de 8Ni-0Fe em água:etanol indicaram que com o aumento da temperatura próximo a 230 °C há uma pequena redução a Ni<sup>0</sup>, sugerindo que ocorre uma oxidação da superfície das partículas de Ni<sup>0</sup>. Para as amostras bimetalícas de Ni-Fe a redução com o aumento da temperatura foi praticamente imperceptível, sugerindo que a superfície não se encontra rica em Ni e possivelmente o Fe é a espécie oxidada na superfície. Nas mesmas condições, o Fe<sup>0</sup> se oxida com o aumento de temperatura na maioria dos catalisadores, com exceção do 8Ni-5Fe, onde ocorre uma pequena redução do ferro entre 100 °C e 150 °C seguida por uma leve oxidação próximo aos 230 °C, mantendo-se praticamente estável acima de 350 °C. Assim, as partículas de Ni-Fe apresenta um modificação da estrutura nas condições reacionais com a migração do Fe para superfície seguido da oxidação para FeO.

Nos testes catalíticos em água:etanol:H<sub>2</sub> observa-se que a atividade dos catalisadores inicia em temperaturas inferiores em relação aos ensaios sem H<sub>2</sub> na

alimentação do reator. A adição de  $H_2$  aumentou o grau de redução das amostras em relação aos ensaios sem  $H_2$ , aumentando a quantidade de sítios disponíveis e consequentemente, a atividade em baixas temperaturas. As curvas de conversão em função da temperatura mostram que a atividade em baixa temperatura diminui com o aumento do teor de Fe.

Os dados de XANES na presença da mistura etanol- $H_2O$ - $H_2$  mostra que ocorre uma diminuição na oxidação do Fe com o aumento da temperatura de reação em relação dos ensaios sem  $H_2$  na alimentação. Indicando que a estrutura das partículas de Fe-Ni é extremamente sensível a composição dos reagentes e sofrem uma intensa reestruturação em mistura reacional de etanol- $H_2O$ . A presença de  $H_2$  evita a forte reestruturação com a migração do Fe para superfície e as partículas rica em Ni se reduz em baixa temperatura e torna os catalisadores ativos em baixa temperatura.

Os resultados do XANES indicaram que os catalisadores bimetálicos quando reduzidos em alta temperatura ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) as partículas metálicas são constituídas de liga Ni-Fe, a qual é oxidada quando em contato com a mistura reacional em baixas temperaturas. O aumento de temperatura provoca uma reconstrução da partícula de metal que depende da composição dos reagentes e composição da Ni-Fe.

O catalisador 8Ni-5Fe foi o mais ativo, estável e seletivo a  $H_2$  durante o teste de 6h. Além disto, entre os bimetálicos foi o que apresentou menor razão de formação de carbono e maior estabilidade estrutural durante a reforma a vapor.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo mostra a importância que a razão molar Fe/Ni e da composição do meio reacional na atividade e estabilidade estrutural dos catalisadores nas condições de reforma a vapor do etanol.

Como sugestões de trabalhos futuros pode-se alterar a composição Fe/Ni e o tamanho da partícula metálica e estudar a estabilidade estrutural destas partículas em função do potencial de oxidação da mistura reacional obtido através de mudança da molécula de reagente. As caracterizações estruturais através de EXAFS deverão demonstrar melhor as modificações estruturais in situ.

## 7. REFERÊNCIAS

ABOUDHEIR, A., AKANDE, A., IDEM, R., DALAI, A. Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 752 – 761, 2006.

AKANDE, A., ABOUDHEIR, A., IDEM, R., DALAI, A.. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor.. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1707 – 1715, 2006.

AKDIM, O., CAI, W., FIERRO, V., PROVENDIER, H., VAN VEEN, A., SHEN, W., MIRODATOS, C., Oxidative Steam Reforming of Ethanol over Ni–Cu/SiO<sub>2</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir/CeO<sub>2</sub>: Effect of Metal and Support on Reaction Mechanism. **Top Catal** v. 51, p.22–38, 2008.

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.

ASHOK, J.; KAWI, S. Nickel – Iron Alloy Supported over Iron – Alumina Catalysts for Steam Reforming of Biomass Tar Model Compound. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 289–301, 2013.

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

BOLSHAK, E.; ABELLÓ, S.; MONTANÉ, D. Ethanol steam reforming over Ni–Fe-based hydrotalcites: Effect of iron content and reaction temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 5594–5604, 2013. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84876730947&partnerID=tZOtx3y1>>. Acesso em: 18/9/2015.

BOND, G. C. Catálise Heterogênea. **Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS)**, v. procurar, p. 3–23, 1987.

BRAGA, A. H. CATALISADORES BIMETÁLICOS DE Co E Ni APLICADOS À REFORMA À VAPOR DO ETANOL: PROPRIEDADES DE OXI- REDUÇÃO NA RESISTÊNCIA À DEPOSIÇÃO DE CARBONO. **Dissertação de Mestrado**, v. UFSCar, 2012.

BUELENS, L. C.; GALVITA, V. V.; POELMAN, H.; DETAVERNIER, C.; MARIN, G. B. Super-dry reforming of methane intensifies CO<sub>2</sub> utilization via Le Chatelier ' s principle. **Science Reports**, v. 7161, 2016.

CHIOU, J. Y. Z.; LAI, C. L.; YU, S.; et al. Effect of Co , Fe and Rh addition on coke

deposition of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 35, p. 20689–20699, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.141>>. .

CRUZ, I. O.; RIBEIRO, N. F. P.; ARANDA, D. A. G.; SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 15, p. 2606–2611, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736708003105>>. .

DENG, D.; YU, L.; CHEN, X.; et al. Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 1, p. 371–375, 2013.

FAN, M.-S.; ABDULLAH, A. Z.; BHATIA, S. Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni–Co/MgO–ZrO<sub>2</sub>: Preparation, characterization and activity studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 365–377, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.013>>. .

GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; CHAI, D.; ZHENG, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1–2, p. 75–82, 2004.

HUANG, L.; XIE, J.; CHEN, R.; et al. Effect of iron on durability of nickel-based



catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 24, p. 7448–7456, 2008. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.062>>. .

KIM, S. M.; ABDALA, P. M.; MARGOSSIAN, T.; et al. Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 5, p. 1937–1949, 2017.

LASURFACE, disponível em <<http://www.lasurface.com/accueil/index.php>>, Acesso em dezembro de 2016.

LI, K.; JIA, L.; WANG, X.; et al. Methane on-cell reforming in nickel-iron alloy supported solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 446–451, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315004784>>. .

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.

LIU, H.; CHEN, T.; CHANG, D.; et al. Catalytic cracking of tar derived from rice hull gasification over palygorskite-supported Fe and Ni. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363–364, p. 304–310, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.005>>. .

MENDES, ALYNE CRISTINA LAMY . Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (rtp) e dessorção a temperatura programada de amônia (dtp – nh<sub>3</sub>) em catalisadores de níquel. **Monografia UTFPR**, 2012

MONTEIRO, A. P. DE M. Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado. **Dissertação de Mestrado**, v. UFBA, p. 88, 2005.

MUNSTER, P.; GRABKE, H. J. Kinetics of the steam reforming of methane with iron, nickel, and iron-nickel alloys as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 72, n. 2, p. 279–287, 1981. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951781900105>>. .

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 641–645, 2006.

DA PAZ FIUZA, R.; AURÉLIO DA SILVA, M.; BOAVENTURA, J. S. Development of Fe-Ni/YSZ-GDC electrocatalysts for application as SOFC anodes: XRD and TPR characterization and evaluation in the ethanol steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11216–11228, 2010.

QI, J.; ZHANG, W.; XIANG, R.; et al. Porous Nickel-Iron Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Science**, v. 2, n. 10, p. 1–8, 2015.

RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, 2003.

SAHOO, D. R.; VAJPAI, S.; PATEL, S.; PANT, K. K. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 125, n. 3, p. 139–147, 2007.

SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/MxO<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10–11, p. 1462–1471, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906005052>>. .

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of lanthanum loading. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3–4, p. 336–345, 2007.

SANGWICHIAN, C.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, n. 1–3, p. 313–320, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702000481>>. .

DOS SANTOS, F. M. S. M.; DOS SANTOS, F. A. C. M. O Combustível “Hidrogênio”.

**Educação, Ciência e Tecnologia**, v. 31, p.252–270, 2005.

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 587–590, 2005.

SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS -X EM CRISTAIS. **UFC**, p. 1–20, 2000.

SILVA, A. M.; COSTA, L. O. O.; BARANDAS, A. P. M. G.; et al. Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO<sub>2</sub>-supported Pt and Rh catalysts. **Catalysis Today**, v. 133–135, n. 1–4, p. 755–761, 2008.

SILVA, M. E. DA; SOUZA, A. C. DE; SILVEIRA, J. L. Análises termodinâmica e físico-química da reforma a vapor do etanol: produção de hidrogênio para uso em PEMFC. **Revista Ciência Exatas**, v. 11, p. 81–87, 2005.

TABAKOVA, T.; AVGOUROPOULOS, G.; PAPAVALIIOU, J.; et al. CO-free hydrogen production over Au/CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Part 1. Impact of the support composition on the performance for the preferential CO oxidation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 256–265, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.016>>. .

THEOFANIDIS, S. A.; GALVITA, V. V.; POELMAN, H.; MARIN, G. B. Enhanced Carbon-Resistant Dry Reforming Fe-Ni Catalyst: Role of Fe. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 3028–3039, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.5b00357>>. .

VASCONCELOS, N. DE. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. **Dissertação de Mestrado**, v. UFF, p. 94, 2006.

WANG, L.; LI, D.; KOIKE, M.; et al. Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1–2, p. 248–255, 2011.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.

ZANCHET, D.; SANTOS, J. B. O.; DAMYANOVA, S.; GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3841–3863, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs5020755>>. .

**APENDICE A****PADRÕES DE XANES UTILIZADOS NA COMBINAÇÃO LINEAR**