



Universidade Federal de São Carlos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Laboratório de Catálise

Reforma a vapor do etanol
sobre catalisadores de
 $Co - Ni/MgAl_2O_4$:
propriedades estruturais e
catalíticas em função da
temperatura de reação

Adriano Henrique Braga

Orientadores:

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos, Agosto de 2016

Universidade Federal de São Carlos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Laboratório de Catálise

Adriano Henrique Braga

**Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de $Co - Ni/MgAl_2O_4$:
propriedades estruturais e catalíticas em função da temperatura de reação**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
Co-orientador Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos, Agosto de 2016.

Braga, Adriano Henrique

Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Co-Ni/MgAl₂O₄:
propriedades estruturais e catalíticas em função da temperatura de reação /
Adriano Henrique Braga. -- 2016.
165 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,
São Carlos

Orientador: José Maria Corrêa Bueno

Banca examinadora: José Maria Corrêa Bueno, João Batista Oliveira dos
Santos, Fabiano Bernardi, Tulio Costa Rizuti da Rocha, Jean Marcel Ribeiro
Gallo, Francisco Guilherme Esteves Nogueira

Bibliografia

1. Etanol. 2. Bimetálicos. 3. In-situ. I. Orientador. II. Universidade
Federal de São Carlos. III. Título.

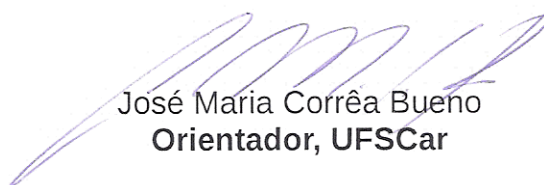
Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

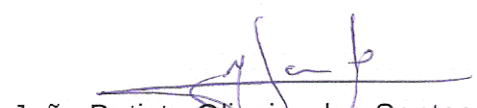
Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE ADRIANO HENRIQUE BRAGA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 05 DE AGOSTO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos
Coorientador, UFSCar



Fabiano Bernardi
UFRGS



Tulio Costa Rizuti da Rocha
LNLS



Jean Marcel Ribeiro Gallo
UFSCar



Francisco Guilherme Esteves Nogueira
UFSCar

Convicções profundas só as tem as criaturas superficiais. Os que não reparam para as coisas quase que as veem apenas para não esbarrar com elas, esses são sempre da mesma opinião, são os íntegros e os coerentes. A política e a religião gastam dessa lenha, e é por isso que ardem tão mal ante a Verdade e a Vida.
— Fernando Pessoa

Dedico esta tese à minha Mãe, que sempre me apoiou em toda esta trajetória, mesmo sem entender bem o que estava apoiando;
dedico à minha Madrinha, que não pode ver este texto mas a quem devo muito de quem sou e de minha personalidade;
dedico aos meus amigos, que são minha família;
dedico à minha família de Nkisi, que me deram o maior crescimento pessoal neste período;
dedico aos meus mestres, em quem me espelho para ser cada dia melhor.

Agradecimentos

Nas páginas que se seguem tem muito riso, muito choro, muito sono, muito café, muita gastrite, muito "Ahhnnn Adriano... Adriano ! Se vira ! OK !?" Espero ter me virado bem !!

Gostaria de agradecer imensamente ao meu orientador, prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno, por ter me aceitado em seu grupo e sido meu mentor durante seis anos, nos quais tive a maior evolução profissional e científica de minha vida. Obrigado pela paciência, ensinamentos, e confiança no meu trabalho.

Agradeço pelos mesmos motivos o Prof. Dr. João Batista dos Santos, pela co-orientação neste trabalho. Principalmente pela confiança em me convidar a colaborar em seus trabalhos.

Agradeço à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo por apoio financeiro em diferentes modalidades ao longo da tese, e principalmente pela bolsa de doutorado concedida (processo 2013/10858-2). Este apoio permitiu não só a alta qualidade da tese alcançada, como meu próprio crescimento científico.

Agradeço à Prof. Dra. Clélia Marques, e mais recentemente ao prof. Jean Gallo, por ter aberto as portas de seu Laboratório de Preparação de Catalisadores Heterogêneos, e ao Departamento de Química da UFSCar, para que a síntese dos materiais aqui descritos fosse realizada.

Gostaria de agradecer a todos os colegas de grupo: Paula, Laís, Stefanie, Alan, Taynara, Diego, Murillo, Alexandre, André, Taís; e aos que passaram pelo grupo: Renata, Cícero, Sato, Isabel. Obrigado por toda ajuda durante mestrado e doutorado, paciência no dia-a-dia - já que não sou lá muito fácil de lidar.

Quero agradecer aos amigos que fiz em São Carlos e que ficaram para vida: Cadu, Wesley, Renan, Rachide, Márcio, Paulo, Ronaldo, Tiago, Renata Beraldo, Janete. Agradeço também aos amigos antigos: Anderson, Thiago.

Agradeço também aos Drs. Douglas Galante (LNLS) e Fabio Rodrigues (IQ-USP) por toda ajuda e amizade, discussões científicas regadas a vinho, por colaborarem com meu trabalho e confiarem em mim para colaborar no seu trabalho. Agradeço também aos Drs. Fred Lima, Daniela Oliveira, também do LNLS, pela colaboração e amizade; e aos amigos de síncrotron Tamires, Lara, Verônica, Chico.

Agradeço a equipe de absorção de raios X, difração de raios e raios-X "moles" do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, onde grande parte desta tese foi desenvolvida. Também agradeço aos pesquisadores do Laboratório Nacional de Nanotecnologia por toda ajuda e treinamento em microscopia eletrônica de transmissão. Este trabalho não seria possível sem a disponibilidade destes técnicos e cientistas que empenharam tempo em me ajudar.

Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo Mossanek, do Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná pelos cálculos de multipletos; e ao Dr. Tulio Rocha, do LNLS, por toda discussão envolvendo técnicas de XAS e XPS.

Agradeço aos estudantes que tive oportunidade de co-orientar durante Iniciação Científica,

Mariana Nagahara, Vinicius Kuramoto e Aline Botega.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pela ajuda nas análises de microscopia, principalmente à mãe Helena.

Agradeço ao pessoal de oficina mecânica do DEQ-UFSCar, Oscar, Adilson; oficina de vidraria do DQ-UFSCar, Ademir, por sempre nos socorrerem.

Peço aqui a licença de agradecer ao Nzo Musambu Hongolo Menha, casa que me acolheu com muito carinho. Agradeço à toda minha família de Santo, Nengua de Nkisi Mãe Dango, Mametu Ndenge Kaya Mujeuin, Mama Kusasa Ndambe, meus Umbangis Tata Kiambu e Nanki, que fizeram nascer Apongojá Navikuaté. A todos os meus irmãos de Santo, especialmente Okilandala. E principalmente aos Minkisi que regem meu Kamutuê. Nzambi ua Kuatesa !!!

À todos citados aqui, meu muito obrigado, e tenham a certeza de que uma parte de vocês está nestas páginas.

Resumo

Esta tese estudou o efeito da adição de Co a catalisadores a base de Ni, focando principalmente nas modificações estruturais e eletrônicas, além de como estas mudanças interferem nas propriedades catalíticas, como rota de reação e acúmulo de carbono frente à reforma a vapor do etanol (RVE), investigada por métodos *in-situ* e *ex-situ*. Duas séries de catalisadores bimetálicos CoNi com diferentes cargas metálicas de 8 e 15% foram preparadas por impregnação de suporte $MgAl_2O_4$ com solução aquosa de sais de Co e Ni. Diferentes técnicas foram utilizadas para caracterização das amostras, baseadas em métodos de raios X e microscopia eletrônica. Testes catalíticos de reforma a vapor do etanol foram realizados em uma ampla faixa de temperatura de 300 à 650 °C. A dependência da conversão de etanol e distribuição de produtos com carga metálica e temperatura de reação foi avaliada. Foi mostrado que a formação de indesejáveis produtos, como metano, é diminuída pela adição de Co. A caracterização por raios X do sistema bimetálico sugeriu que: (i) uma fase espinélio é formada, $NiCo_2O_4$, que uma vez reduzida origina uma liga e (ii) o parâmetro de rede e distância de ligação são variados comparados aos sistemas monometálicos. Espectroscopia de raios X mostrou a presença de Ni com estado de oxidação +3, e que esta espécie de valência mais alta é aumentada quando o tamanho de partícula diminui a partir da diminuição da carga metálica. Resultados de caracterização *in-situ* mostraram a dinâmica dos catalisadores frente a reforma do etanol. Com adição de Co, o nível de óxido de superfície conduzido pela atmosfera reacional aumenta sensivelmente, modificando as propriedades catalíticas. A liga Co-Ni tem comportamento redox diferente, sendo mais facilmente oxidada do que Ni monometálico, e por outro lado, controlando melhor a oxidação do que Co monometálico. Assim, a liga é um fator importante no comportamento dos catalisadores com respeito ao acúmulo de carbono e seletividade para metano durante RVE, ambos diminuídos com relação a Ni. Com relação ao tamanho de partícula metálica dos catalisadores bimetálicos, as partículas maiores (9,9 nm) são mais insensíveis à atmosfera reacional, enquanto em menores nanopartículas (4,2 nm), a composição de superfície é variada pelo potencial redox de reagentes e produtos. Consequentemente, uma rota reacional distinta é causada pela mudança na estrutura do catalisador bimetálico, melhorando a estabilidade frente à RVE. Estes dados apontam para importantes aspectos que influenciam na performance de catalisadores clássicos para reação de reforma do etanol, sendo portanto de fundamental importância para o desenvolvimento de novos materiais.

Abstract

This thesis studied the effect of Co addition to Ni-based catalysts, focused on electronic and structural modification, as well as how these changes interfere on the catalytic properties, like reaction pathway and carbon accumulation towards steam reforming of ethanol (SRE), addressed by *in-situ* and *ex-situ* methods. Two series of bimetallic CoNi catalysts with different total metal loading of 8 and 15 wt% were prepared by impregnation of $MgAl_2O_4$ support with aqueous solution of Co and Ni salts. Different techniques were used for physicochemical characterization of the samples based on X-ray methods and electron microscopy. Catalytic tests of ethanol steam reforming were carried out in a wide temperature region from 300 to 650 °C. The dependence of ethanol conversion and product distribution as a function of metal loading and temperature reaction were evaluated. It was shown that the undesirable methane formation over Ni catalyst is hindered by Co addition. X-ray based characterization of bimetallic CoNi system suggested that: (i) a spinel-like phase $NiCo_2O_4$ is formed, which once reduced originates an alloy and (ii) the lattice parameters and bond distance are changed compared to those of parent metals. X-ray spectroscopy showed a presence of Ni in oxidation state of +3, and that this high valence specie is enhanced when the particle size is decreased by the decrease of metal loading. Results of *in-situ* characterization showed the dynamics of the catalysts towards ethanol reforming. With Co addition, the level of surface oxide driven by reaction stream increases sensibly, modifying the catalytic properties. The alloy has different redox behavior with respect to the monometallic catalysts, being easily oxidized than monometallic Ni, and on the other hand it controls the oxidation better than monometallic Co. Thus, the alloy is an important factor in the behavior of the catalysts with respect to carbon accumulation and the selectivity to methane during SRE, both diminished compared to Ni. Regarding metal particle size of bimetallic catalysts, the large particles (9,9 nm) are more insensible to reaction atmosphere, whereas at smaller nanoparticles (4,2 nm), the surface composition is tuned by the redox potential of reactants and products. Consequently, a distinct reaction pathway is caused by the change in structure of the bimetallic catalyst, improving the stability towards SRE. These data point to important features that influence the performance of classical catalysts for ethanol reforming reaction, thus playing a key role for the development of novel materials.

Sumário

Sumário	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xxi
1 Introdução	1
2 Estado da Arte	5
2.1 Rota reacional da reforma do etanol	5
2.2 Propriedades Redox dos Catalisadores para Reforma do Etanol	8
2.3 Catalisadores bimetálicos para RVE	13
2.4 Espécies de carbono formadas na reforma do etanol	14
3 Metodologia Experimental	17
3.1 Síntese dos catalisadores	17
3.1.1 Preparação do suporte	18
3.1.2 Impregnação de Ni e Co	19
3.2 Caracterização	20
3.2.1 Propriedades texturais	20
3.2.2 Difração de Raios X	20
3.2.3 Propriedades Eletrônicas de Superfície	21
3.2.4 Ativação dos Catalisadores	23
3.2.5 Microscopia Eletrônica	24
3.3 Avaliação catalítica	29
3.3.1 Reforma a Vapor do Etanol	29
3.3.2 Reforma Oxidativa do Etanol	31
3.4 Estudo <i>in-situ</i> da Reforma do Etanol	32
4 Estrutura e Natureza de Sítio Catalítico	33
4.1 Características físico-químicas dos precursores calcinados	33

4.1.1	Propriedades texturais	33
4.1.2	Difração de raios X	35
4.1.3	Espectroscopia de fotoemissão por raios X	38
4.1.4	Espectroscopia de absorção de raios X próximo da borda	40
4.2	Características físico-químicas dos catalisadores reduzidos	45
4.2.1	Difração de raios X	45
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	48
4.2.3	Espectroscopia de absorção de raios X estendida de estrutura fina	52
4.2.4	Espectroscopia de fotoemissão por raios X	57
4.3	Etapa de ativação dos precursores	61
4.3.1	Redução à temperatura programada	61
4.3.2	Ativação dos catalisadores estudada por métodos <i>in-situ</i>	63
5	Reações de Reforma do Etanol	69
5.1	Propriedades Catalíticas	69
5.1.1	Efeito da carga e composição metálicas	69
5.2	Efeito da composição Co:Ni	74
5.3	Estabilidade dos Catalisadores na Reforma do Etanol	79
5.3.1	Reforma a Vapor do Etanol	79
5.3.2	Reforma Oxidativa do Etanol	80
5.4	Caracterização pós reação	86
6	Estudo da Reforma do Etanol em Condições de Operação	93
6.1	Reforma oxidativa do etanol <i>in-situ</i>	103
	Referências Bibliográficas	109
	Appendix	123
A	Difratogramas Padrão	123
B	Referências de XAS	125
C	Ajustes de Combinação Linear	129
D	Abundância de fragmentos utilizados no TPD-Etanol	131
E	Termogramas dos catalisadores usados na reforma do etanol	139
E.1	Reforma Oxidativa do Etanol	139
F	EF-TEM de catalisador usado em reação RVE	141

Lista de Figuras

1.1	Representação da rota reacional para a RVE em função da temperatura para diferentes superfícies metálicas. Adaptado de [1], com permissão da American Chemical Society.	2
2.1	Ilustração esquemática do processo pelo qual filamentos de carbono são formados na partícula de níquel durante reforma a vapor. Reproduzido de [2] com permissão da American Chemical Society.	6
2.2	Dados de reação para RVE sobre Ni/Al_2O_3 (A) [3] e Co/SiO_2 (B) [4], após redução com H_2 a 450 °C. Seletividades (S): ★ S_{CO} , × S_{CH_4} , <i>estrela vazia</i> S_{CO_2} , ▼ $S_{acetaldeido}$, □ S_{H_2} , * Conversão Etanol. Adaptado de [3] e [4] com permissão da Elsevier.	8
2.3	Região de estabilidade de nanocristais esféricos $\beta - Co$ (fcc) e CoO em atmosfera de H_2O/H_2 a 220 °C em função do diâmetro de partícula de Co metálico. Retirado de [5], com permissão da American Chemical Society.	9
2.4	Energia livre das espécies de superfície mais importantes envolvidas na reforma a vapor, referenciadas como $CO(g)$, $H_2O(g)$ e $H_2(g)$ para reforma a vapor em 500 °C, conversão de 10% e pressão total de 1 bar, assumindo que a reação WGS está em equilíbrio. Os dados foram calculados utilizando relações de escala para determinar a energia total de espécies hydrogenadas, e DFT para as demais espécies. Retirado de [6], com permissão da Elsevier.	10
2.5	Esquema comparando a atividade de catalisador de Rh sem efeito SMSI, com SMSI convencional, e SMSI induzido por adsorbatos (A-SMSI). As partículas de Rh hydrogenam completamente o CO_2 a CH_4 . Partículas recobertas com sobrecamada tradicional de SMSI (abaixo) não são reativas, enquanto partículas cobertas com sobrecamada A-SMSI reduzem parcialmente o CO_2 (acima). Retirado de [7], com permissão de Nature Publishing Group.	11
2.6	Representação gráfica de sistemas bimetálicos com estrutura de liga, <i>core-shell</i> e nanopartículas monometálicas ligadas. Neste caso, Pt é preto e Ru vermelho. Retirado de [8], com permissão de Nature Publishing Group.	13

2.7	Ilustração esquemática de camadas de grafeno crescidas sobre partículas de Pt de tamanho crescente: (a e b) grafeno crescido da superfície de Pt (111); (c e d) envoltório de partículas de Pt pelo grafeno para partículas maiores do que c.a. 6 nm de diâmetro; (e e f) formação de nanotubos de grafeno sobre partículas de Pt de 2-6 nm; (g e h) formação de folhas de grafeno e sua migração para suporte em partículas menores que 2 nm de diâmetro. Retirado de [9], com permissão de Elsevier.	15
3.1	Influência do número de átomos em um cluster (tamanho) e sua morfologia no número de coordenação médio da primeira esfera para estruturas cúbicas de face centrada. As barras de erro indicam um erro típico de 10% na determinação do número de coordenação. Adaptado de [10] com permissão da Royal Society of Chemistry.	25
3.2	Histogramas de tamanho de partícula de <i>Ni/Fe</i> obtido por TEM. Cristalitos com eixo maior menores que aproximadamente 3 nm não tem intensidade difratada suficiente para serem resolvidas, limite indicado pela linha tracejada. O tamanho obtido por EXAFS e por DRX é identificado na figura, e EXAFS é menor que o limite de 3 nm. A determinação por DRX e EXAFS compreendem o intervalo medido por TEM. Adaptado de [11], com permissão da American Institute of Physics.	25
3.3	Para nanopartículas de vários tamanhos, a fração do diâmetro de partícula que é representada por um único pixel dentro de uma imagem de BF de 1024 x 1024 pixels como função da magnificação nominal. Adaptado de [12], com permissão da American Chemical Society.	27
4.1	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para suporte e amostras 15Ni e 8Ni calcinados.	34
4.2	Padrões de difração do suporte (a) e catalisadores calcinados: (b) 15Ni, (c) 4Co11Ni, (d) 7.5Co7.5Ni, (e) 11Co4Ni, (f) 15Co, (g) 8Ni, (h) 2.5Co5.5Ni, (i) 4Co4Ni, (j) 5.5Co2.5Ni e (l) 8Co. As reflexões do NiO <i>fcc</i> foram marcadas na figura.	35
4.3	Resultado da subtração entre os padrões de difração dos catalisadores calcinados e suporte. (a) 8Ni, (b) 2.5Co5.5Ni, (c) 4Co4Ni, (d) 5.5Co2.5Ni, (e) 8Co, (f) 15Ni, (g) 7.5Co7.5Ni e (h) 15Co. Os difratogramas padrão das espécies de óxido mais prováveis foram incluídas para melhor entendimento.	37
4.4	Espectros de XPS dos catalisadores calcinados de Co, Ni e bimetálico com teor metálico de 15% e 8% nas regiões do Ni $2p_{3/2}$ e Co $2p_{3/2}$	39
4.5	Espectros de absorção nos níveis 2p de Co e Ni obtidos para os catalisadores calcinados com teor metálico de 15% e 8%.	41

4.6	Espectros de XAS calculados para Ni 2p com contribuições de Co^{2+} e Co^{3+} (a) e Ni^{2+} e Ni^{3+} (a), no painel de cima. O painel de baixo apresenta as espécies calculadas para Co^{2+} octaédrica (O_h), Co^{2+} tetraédrica (T) e Co^{3+} octaédrica em (a) e no painel de baixo em (b) são apresentados os espectros calculados de Ni^{2+} octaédrico e tetraédrico e Ni^{3+} octaédrico species.	42
4.7	Espectros de XAS de O1s para suporte e catalisadores calcinados 15Ni, 7.5Co7.5Ni e 15Co (A) e cálculos de O 1s considerando estruturas eletrônicas óxidos de Co (B) e de Ni (C).	44
4.8	Padrões de difração dos catalisadores (a) 8Ni, (b) 2.5Co5.5Ni, (c) 4Co4Ni, (d) 5.5Co2.5Ni, (e) 8Co, (f) 15Ni, (g) 7.5Co7.5Ni e (h) 15Co, após redução à 750 °C. As reflexões devidas às espécies metálicas estão destacadas, além de um pico representando CoO remanescente na amostra 8Co (e).	46
4.9	Variação do parâmetro de rede, com base na reflexão (200), de espécies metálicas em função da adição de Co, para os catalisadores reduzidos a 750 °C com teor metálico de 15% e 8%.	47
4.10	Imagens de TEM dos catalisadores 15Ni (a), 7.5Co7.5Ni (b) e 15Co (c) reduzidos a 750 °C e histogramas correspondentes (d-f)	48
4.11	Imagens de TEM dos catalisadores 8Ni (a), 4Co4Ni (b) e 8Co (c) reduzidos a 750 °C e histogramas correspondentes (d-f)	49
4.12	Imagens de HR-TEM para os catalisadores reduzidos a 750 °C (a) 15Ni, (b) 8Ni, (c) 8Co.	50
4.13	Imagens de TEM representativa do catalisador 4Co4Ni (a), e espectros de EELS para duas partículas (b) e (c)	51
4.14	Espectros de EXAFS no espaço k com peso de k de 3 dos catalisadores pós-redução, medidos a temperatura ambiente, nas bordas K de Co (direita) e Ni (esquerda); (a) 15Ni e 8Ni, (b) 15Co e 8Co, (c) 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni na borda K do Ni e (d) 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni na borda K do Co.	54
4.15	Magnitude das transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS com peso de k de 3 coletados para os catalisadores reduzidos a 750 °C (espectros medidos em temperatura ambiente); (a) 15Ni e 8Ni, (b) 15Co e 8Co, (c) 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni na borda K do Ni e (d) 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni na borda K do Co. Estão assinalados os espalhamentos referentes as ligações metal-metal e metal-oxigênio na primeira esfera de coordenação.	55
4.16	Espectros de XPS dos catalisadores de Co, Ni e bimetálico com teor metálico de 15% e 8% após redução a 750 °C, nas regiões do Ni e Co $2p_{3/2}$	58
4.17	Modelo das nanopartículas após redução à 750 °C construído com base nos dados obtidos de caracterização por raios X e microscopia de transmissão.	60

4.18	Perfil de redução à temperatura programada do suporte (a) e dos catalisadores calcinados 15Ni (b), 4Co11Ni (c), 7.5Co7.5Ni (d), 11Co4Ni (e), 15Co (f), 8Ni (g), 2.5Co5.5Ni (h), 4Co4Ni (i), 5.5Co2.5Ni (j) e 8Co (l).	61
4.19	Perfil de redução obtido a partir dos espectros de XANES nas bordas K do Co e Ni para os catalisadores durante redução a 750 °C, sob fluxo de H_2	64
4.20	Perfil de redução obtido a partir dos espectros de XANES nas bordas K do Co e Ni para os catalisadores durante redução a 750 °C, sob fluxo de H_2	66
4.21	Perfil de redução obtido a partir dos espectros de XANES nas bordas K do Co e Ni para os catalisadores durante redução a 750 °C, sob fluxo de H_2	67
5.1	RVE em função da temperatura para os catalisadores reduzidos a 750 °C; (a) 15Ni, (b) 7.5Co7.5Ni, (c) 15Co, (d) 8Ni, (e) 4Co4Ni e (f) 8Co. $W_{cat}=120$ mg, razão $H_2O/EtOH$ de 3 (mol), $P_{EtOH}=2.75$ kPa	70
5.2	RVE em função da temperatura para o suporte $MgAl_2O_4$, e distribuição de produtos H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , etileno (C_2H_4), acetaldeído (AcH) e acetona (AcO). $W_{cat}=120$ mg, razão $H_2O/EtOH$ de 3 (mol), $P_{EtOH}=2.75$ kPa	72
5.3	Perfil de dessorção de CO_2 adsorvido sobre o suporte $MgAl_2O_4$	74
5.4	RVE em função da temperatura para os catalisadores com teor metálico total de 8%, reduzidos a 750 °C; (a) conversão de etanol (χ), frações molares de (b) H_2 , (c) CH_4 , (d) CO , (e) CH_3CHO e (f) CO_2 . $W_{cat}=120$ mg, razão $H_2O/EtOH$ de 3 (mol), $P_{EtOH}=2.75$ kPa	76
5.5	Perfis de TPD de etanol adsorvido sobre os catalisadores 8Ni, 4Co4Ni, 8Co e o suporte.	77
5.6	Relação da taxa de formação de carbono em RVE com a concentração de espécies metálicas em reação (medidas por XANES em RVE) e teor de Ni.	81
5.7	Distribuição de produtos na saída do reator e conversão de etanol como função do tempo em reação ROE, a 500 °C para os catalisadores: (a) 15Ni, (b) 4Co11Ni, (c) 7.5Co7.5Ni, (d) 11Co4Ni, (e) 15Co, and (f) 4Co4Ni. ($W_{cat} = 20$ mg; $H_2O:EtOH:O_2 = 3:1:0.5$).	82
5.8	Distribuição de produtos na saída do reator e conversão de etanol como função do tempo em reação ROE, a 500 °C para os catalisadores: (a) 8Ni, (b) 4Co4Ni, (c) 8Co. ($W_{cat} = 40$ mg; $H_2O:EtOH:O_2 = 3:1:0.5$).	83
5.9	Padrões de difração dos catalisadores 8Ni, 4Co4Ni e 8Co pós 6h sob RVE a 550 °C; as estrelas representam reflexões de Ni^0 , Co^0 ou $(CoNi)^0$ fcc.	87
5.10	Imagens do TEM dos catalisadores após 6h em RVE a 550 °C. (a) 7.5Co7.5Ni, (b) 15Co, (c) 8Ni e (d) HR-TEM do catalisador 8Ni; em (e) 4Co4Ni e (f) HR-TEM do catalisador 4Co4Ni.	88
5.11	Imagens do SEM dos catalisadores (a) 15Ni, (b) 8Ni, (c) 7.5Co7.5Ni e (d) 4Co4Ni após 6h em RVE a 550 °C.	89

5.12	Imagens do catalisador 4Co4Ni pós 6h em RVE a 550 °C. HR-TEM (a) mostrando uma partícula removida do suporte pelo crescimento de um filamento de carbono; STEM-HAADF (b) de uma partícula suportada envolvida por filamentos de carbono; mapas de composição obtidas para a imagem em (b), onde (d) é o mapa de Co, (e) de Ni, (f) de O e (g) de C; (c) é a sobreposição dos mapas onde vermelho é oxigênio, verde Co e azul Ni, carbono foi excluído da mistura.	90
6.1	Composição de espécies metálicas e óxido durante RVE, a partir dos espectros de XANES nas bordas K do Co e Ni para os catalisadores reduzidos a 750 °C; $H_2O/EtOH=3$; $W_{cat}/F_{EtOH}=114.7 \text{ g}_{cat} \text{ min g}_{EtOH}^{-1}$; $P_{EtOH}=2.75 \text{ kPa}$	94
6.2	Espectros de EXAFS no espaço k com peso de k de 3 dos catalisadores com teor metálico de 8%, em atmosfera de RVE, nas bordas K de Co (direita) e Ni (esquerda); (a) 8Ni, (b) 8Co, (c) 4Co4Ni na borda K do Ni e (d) 4Co4Ni na borda K do Co.	97
6.3	Magnitude das transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS com peso de k de 3 coletados para os catalisadores com teor metálico de 8% durante RVE; (a) 8Ni, (b) 8Co, (c) 4Co4Ni na borda K do Ni e (d) 4Co4Ni na borda K do Co. Estão assinalados os espalhamentos referentes as ligações metal-metal e metal-oxigênio na primeira esfera de coordenação. $H_2O/EtOH=3$; $W_{cat}/F_{EtOH}=114.7 \text{ g}_{cat} \text{ min g}_{EtOH}^{-1}$; $P_{EtOH}=2.75 \text{ kPa}$	98
6.4	Evolução de produtos (a) etanol, (b) acetaldeído, (c) CO, (d) CH_4 , (e) H_2 e (f) CO_2 , analisados por espectrometria de massas, em função da temperatura, durante medidas de EXAFS em atmosfera de RVE para os catalisadores com teor metálico de 8%: (—) 8Ni, (—) 4Co4Ni e (—) 8Co. $H_2O/EtOH=3$; $W_{cat}/F_{EtOH}=114.7 \text{ g}_{cat} \text{ min g}_{EtOH}^{-1}$; $P_{EtOH}=2.75 \text{ kPa}$	100
6.5	Modelo construído com base nos dados de TEM, XPS e XAS in situ, e atividade catalítica.	103
6.6	Espectros de XANES-ROE resolvidos na temperatura (esquerda) e respectiva distribuição de espécies (direita) para: (a) 15Ni, (b) 7.5Co7.5Ni na borda K do Ni, (c) 7.5Co7.5Ni na borda K do Co, e (d) 15Co.	104
6.7	Espectros de XANES-ROE resolvidos na temperatura (esquerda) e respectiva distribuição de espécies (direita) para: (a) 8Ni, (b) 4Co4Ni na borda K do Ni, (c) 4Co4Ni na borda K do Co, e (d) 8Co.	105
A.1	Difratogramas padrão de (A) espécies tipo espinélio: suporte $MgAl_2O_4$, Co_3O_4 , $NiCo_2O_4$; (B) espécies tipo <i>rock-salt</i> : CoO e NiO; e (C) espécies metálicas: Ni <i>fcc</i> , Co <i>fcc</i> e Co <i>hcp</i>	124

LISTA DE FIGURAS

B.1	Espectros de XAS na borda K-Ni para as referências de Ni metálico, NiO e $NiAl_2O_4$: (A) região de XANES; (B) espectros de EXAFS no espaço k com peso k^3 ; e (C) transformada de Fourier de (B) com peso k^3 . Em (B) e (C) os círculos são os espectros experimentais e as linhas os ajustes.	126
B.2	Espectros de XAS na borda K-Co para as referências de Co metálico, CoO, Co_3O_4 e $NiAl_2O_4$: (A) região de XANES; (B) espectros de EXAFS no espaço k com peso k^3 ; e (C) transformada de Fourier de (B) com peso k^3 . Em (B) e (C) os círculos são os espectros experimentais e as linhas os ajustes.	127
C.1	Espectros de XANES, componentes pesadas e ajuste, geradas por combinação linear com referências de metal e óxido de Co e Ni.	130
D.1	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do metano.	132
D.2	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do monóxido de carbono.	133
D.3	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do dióxido de carbono.	133
D.4	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do etano.	134
D.5	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do etileno.	134
D.6	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do etanol.	135
D.7	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do acetaldeído.	135
D.8	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do ácido acético.	136
D.9	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do propileno.	136
D.10	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do propano.	137
D.11	Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons da acetona.	137
E.1	Termograma obtido para os catalisadores utilizados na ROE durante 28h a 500 °C.	140
E.2	Primeira derivada dos termogramas dos catalisadores usados na ROE durante 28h a 500 °C.	140
F.1	Imagem de EF-TEM do catalisador 4Co4Ni utilizado em reação RVE durante 6h a 550 °C.	142
F.2	Imagem de EF-TEM do catalisador 4Co4Ni utilizado em reação RVE durante 6h a 550 °C.	143

Lista de Tabelas

3.1	Relação de amostras preparadas e o teores mássicos nominais de Ni e Co correspondentes.	19
4.1	Propriedades texturais dos catalisadores calcinados. S_{BET} , área superficial, V_{poro} o diâmetro médio de poros e d_{poro} o diâmetro médio de poros.	34
4.2	Energias de ligação de Ni e Co $2p_{3/2}$, composição na superfície e relação Ni superfície/bulk para os catalisadores calcinados	40
4.3	Propriedades estruturais dos catalisadores reduzidos a 750 °C. Parâmetro de rede (a), número médio de átomos, tamanho médio de partícula (d_{metal}) e dispersão aparente ($D_{aparente}$).	45
4.4	Parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste de EXAFS, variação de energia da borda (E_0), número de coordenação (NC), distância de ligação (R), fator Debye-Waller (σ^2), e a estatística do ajuste (χ^2 reduzido)	53
4.5	Energias de ligação, composição na superfície e relação metal/suporte para os catalisadores reduzidos a 750 °C.	58
5.1	Taxa média de formação de carbono para os catalisadores utilizados na RVE, grau de redução durante RVE a 550 °C, tamanho de partícula (d_{metal}) e dispersão aparente ($D_{aparente}$) após RVE a 550 °C.	80
5.2	Taxa média de formação de carbono para os catalisadores utilizados na ROE 500 °C por 28h.	85
6.1	Parâmetros estruturais obtidos nos ajustes dos espectros de EXAFS em RVE em diferentes temperaturas.	96
D.1	Abundância dos fragmentos para etanol e produtos de decomposição, utilizados nos dados de TPD de etanol adsorvido ^a	132

Capítulo 1

Introdução

A produção de hidrogênio (H_2) é de extrema importância para a indústria química, já que este é usado como matéria prima em vários processos químicos, como síntese da amônia, refino do petróleo, hidrogenação de olefinas [1, 13]. Além disso, seu alto potencial energético (120.7 kJ g^{-1}) o torna um importante vetor na geração de energia elétrica por meio de células a combustível, uma questão que tem sido amplamente estudada, ao ponto de se propor uma economia energética baseada no hidrogênio, em vez da atual economia energética baseada em hidrocarbonetos [14].

Tradicionalmente, H_2 tem sido obtido em larga escala por meio da reforma de hidrocarbonetos, especialmente gás natural, a partir de reações de reforma do metano (principal componente do gás natural), utilizando catalisadores baseados em níquel. Neste processo, a molécula relativamente estável de metano sofre decomposição em carbono e hidrogênio, e então o carbono deve ser oxidado, formando monóxido e dióxido de carbono. Para este fim, são necessárias condições de temperatura elevadas e catalisadores com alta performance. Extensivas abordagens teóricas e fenomenológicas sobre as reações de reforma do metano fizeram do processo uma tecnologia madura para produção de H_2 .

No entanto, as atuais demandas ambientais de redução de emissões de gases de efeito estufa tem deslocado a atenção para o desenvolvimento de tecnologias para produção de H_2 a partir de fontes renováveis, em detrimento dos processos utilizando hidrocarbonetos. O conhecimento obtido a partir da reforma de metano pode ser parcialmente aplicado na conversão de fontes renováveis, como o Etanol, em hidrogênio. Porém, as moléculas derivadas de biomassa que podem ser utilizadas para este fim são funcionalizadas e, portanto, mais reativas. Deste modo, catalisadores que tem se demonstrado bons para a reforma do metano podem não ser aplicáveis no caso de moléculas da biomassa.

O etanol é um importante candidato para suprir as demandas de H_2 . Além de ter toxicidade baixa, pode ser produzido com certa facilidade a partir de uma série de fontes de biomassa. Especialmente no contexto brasileiro, etanol é produzido em larga escala por meio da fermentação da cana-de-açúcar, sendo um processo maduro. Na produção de H_2 a partir de etanol,

da decomposição do etanol; este carbono ao se acumular pode levar a desativação pelo recobrimento da superfície ativa, formação de carbetos de metal, filamentos, por exemplo. Várias estratégias são buscadas para evitar este problema como por exemplo a adição de O_2 na reação, chamada reforma oxidativa do etanol (ROE). Embora tenha demonstrado sucesso na supressão do acúmulo de carbono, a presença de O_2 diminui o rendimento total de H_2 e também pode levar à desativação por forte oxidação do sítio ativo metálico. Outras estratégias compõem a utilização de suportes que tenham propriedades de facilitar a oxidação de carbono, como o uso de terras raras (La, Ce); e a variação de propriedades do próprio metal ativo pela adição de promotores, formando espécies bimetálicas de diferentes estruturas.

Especificamente sobre o uso de catalisadores bimetálicos, a adição de Co ao Ni tem sido relatada em literatura na última década para reforma do gás natural, e mais recentemente para reforma de compostos derivados de biomassa. A estrutura eletrônica do Co permite que a reação siga um caminho diferente do Ni, devido à mais forte energia de ligação de espécies adsorvidas sobre o Co e devido à sua elevada afinidade por oxigênio. Desta maneira, procura-se melhorar as propriedades redox do Ni.

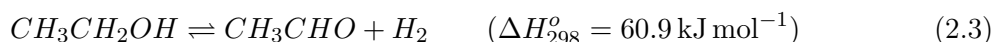
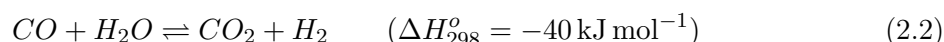
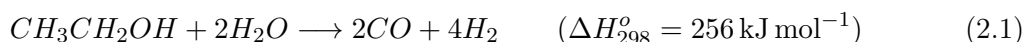
O entendimento da estrutura dos catalisadores em condições de reação e correlação com a atividade e estabilidade catalíticas é a chave para o desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes, sendo por isso objeto de profunda investigação. Com o surgimento de técnicas *in-situ*, muitas delas baseadas na luz síncrotron, a catálise deu um salto significativo tanto em propriedade intelectual quanto em aplicações práticas. Especificamente na reforma do etanol, os catalisadores passam por uma série de modificações estruturais dirigidas pela atmosfera reacional. Este trabalho buscou, em princípio, o melhoramento de catalisadores clássicos de Ni a partir da adição de Co na conversão do etanol em hidrogênio. Este objetivo passa pelo entendimento da estrutura do catalisador desde sua preparação, até o estágio final. Para isso lançou-se mão de diversas técnicas de caracterização com a intenção de sondar o efeito das características estruturais, como tamanho de partícula, e eletrônicas, como as propriedades redox, correlacionadas com a seletividade para H_2 e com a supressão do acúmulo de carbono, em uma tentativa de se alcançar catalisadores estáveis para uso na reforma do etanol.

Capítulo 2

Estado da Arte

2.1 Rota reacional da reforma do etanol

A Reforma a Vapor do Etanol (RVE), Equação 2.1, envolve a ativação de etanol e água na superfície de uma partícula metálica suportada em um óxido [1]. As rotas observadas experimentalmente sobre superfícies de Ni propõem que ocorre adsorção dissociativa da ligação O-H formando uma espécie etóxi, com sucessiva desidrogenação gerando acetaldeído como intermediário, CH_3CHO^* (Equação 2.3) [3, 4, 15, 16, 17, 18, 1]. O aumento da temperatura leva à quebra da ligação C-C, gerando CH_x^* e CO^* ; este último é dessorvido ou pode ser oxidado a CO_2 por meio da reação de deslocamento água-gás (reação de *shift*, WGS, Equação 2.2). A espécie CH_x sofre sucessiva desidrogenação ou pode ser hidrogenada a CH_4 se a concentração de H adsorvido for alta [19, 3, 20].



O progressivo aumento da temperatura promove a ativação da água, a reforma destas espécies e oxidação do C adsorvido. No caso do Ni, em temperaturas médias (em torno de 400 °C), a atividade para hidrogenação é elevada, e altas quantidades de metano são formadas. Em temperaturas de reforma (550 °C) a oxidação do C ocorre porém em menor extensão do que a ativação do etanol, levando ao acúmulo de carbono sobre a superfície. O Ni promove ainda a cristalização e formação de nanotubos ou nanofibras de C [2, 1]. A Figura 1.1, elaborada por Zanchet e colaboradores [1], foi proposta baseada em resultados experimentais [3, 4, 16] e teóricos encontrados em literatura [20, 21, 22].

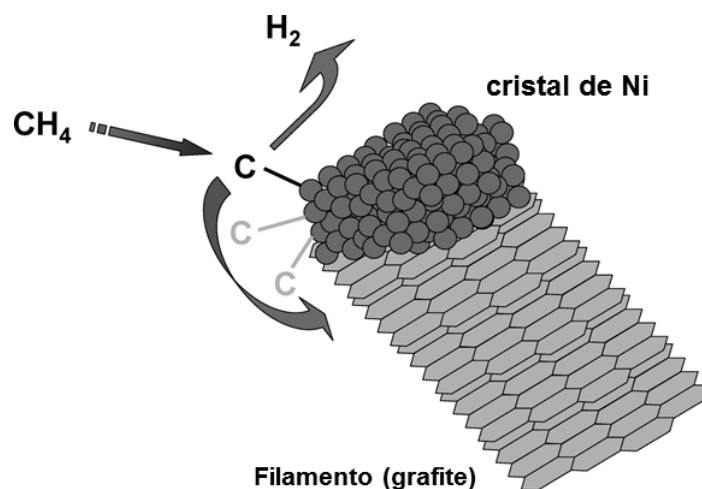


Figura 2.1: Ilustração esquemática do processo pelo qual filamentos de carbono são formados na partícula de níquel durante reforma a vapor. Reproduzido de [2] com permissão da American Chemical Society.

Os catalisadores empregados na RVE devem possuir a habilidade de quebrar a ligação C-C, C-H e O-H, e posteriormente recombinar os fragmentos formando CO , CO_2 e H_2 . Assim, os trabalhos tem relatado o uso de metais nobres, principalmente Rh [23, 24]; mas devido a seu alto custo, metais como Ni e Co recebem muita atenção, já que possuem habilidades semelhantes a preços consideravelmente mais baratos. O principal inconveniente das reações de reforma é o acúmulo de carbono, que ocorre devido à quebra das ligações da molécula orgânica e à dificuldade em oxidar o C remanescente na superfície. Isto leva a desativação do catalisador com o tempo e também, se houver cristalização do carbono e formação de estruturas filamentosas (Figura 2.1), pode levar ao bloqueio do reator. No caso da RVE, um problema associado é a formação de CH_4 , que diminui o rendimento de H_2 . O uso de catalisadores de Ni para RVE apresenta o acúmulo de carbono e formação de metano em alta extensão. Assim o estudo da RVE por meios experimentais e teóricos deve ajudar no desenho de catalisadores mais eficientes para este processo, considerando alta atividade, estabilidade e rendimento de H_2 .

Os trabalhos teóricos que discutem mecanismos da RVE trouxeram luz aos aspectos e rotas propostas experimentalmente. De modo geral, sobre superfícies de Ni, os trabalhos provam que a formação de etóxi ocorre e a molécula sofre a desidrogenação, formando uma espécie acetil [21, 25]. Após, ainda sobre Ni a quebra da ligação C-C é favorável. As sucessivas desidrogenações do radical CH_x formando C^* são fortemente dependentes da temperatura [6]; enquanto o aumento da temperatura promove o passo $CH^* \rightarrow C^* + H^*$, baixas temperaturas favorecem a hidrogenação do CH_x .

Os estudos mostram que a hidrogenação/desidrogenação também depende da estrutura do metal [26, ?], sendo que a relativa estabilidade do radical metilideno, CH^* é maior em sítios

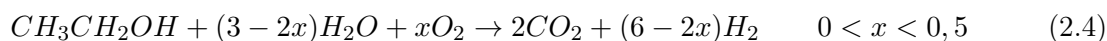
de maior coordenação, Ni(111), sítios terraço, enquanto a estabilidade do C^* é maior em sítios de baixa coordenação, ou defeitos, Ni(211). Deste modo, as reações de hidrogenação são mais favoráveis no primeiro caso, enquanto as desidrogenações no segundo. Posteriormente, o C^* é oxidado.

Catalisadores a base de Co também vem sendo estudados para RVE [15, 16, 4, 27, 28, 18, 29]. Zanchet e colaboradores [1] demonstraram que a reação de reforma sobre catalisadores a base de Co segue uma rota reacional próxima a esquematizada na Figura 1.1, caminhos 1-10. Contudo a etapa de hidrogenação dos radicais tipo CH_x^* em baixa temperatura é muito menos intensa para os catalisadores de Co em relação ao Ni. Isto se deve à estrutura eletrônica do Co, em comparação à do Ni. A menor densidade eletrônica do Co o torna um metal mais reativo. O Co tem uma melhor habilidade de oxidar o carbono acumulado durante reforma que o Ni. Apesar disso, devido à sua alta reatividade, as partículas facilmente se oxidam [6] e pode ocorrer perda dos sítios ativos para RVE, os sítios metálicos [15].

Os trabalhos teóricos para o Co mostram que as etapas de decomposição do etanol são próximas às do Ni. No entanto, a desidrogenação do radical acetil se mostra mais favorável do que a quebra da ligação C-C, oposto ao Ni [30]. O caminho proposto é $CH_3CHO^* \rightarrow^* CH_2C^*O \rightarrow^* CHC^*O$ e é favorecido pela estrutura eletrônica do Co, comparado ao do Ni, que tem a banda d mais ocupada.

É interessante notar que a habilidade para hidrogenar/desidrogenar as espécies CH_x^* é determinante na seletividade a CH_4 . A formação de metano em baixas temperaturas é indesejável, já que a reforma deste produto em alta conversão só ocorre em temperaturas mais elevadas (tipicamente acima de 800 °C). No caso do Ni, o metano é formado em altas quantidades em baixas temperaturas (Figura 2.2) [19, 3, 31]. Para o Co, no entanto, CH_4 é formado principalmente em temperaturas mais altas, quando a reação reversa da reforma a vapor do CH_4 pode ser favorecida [15].

Em trabalhos anteriores, Ávila-Neto e colaboradores mostraram que a formação de carbono é menor na reação de reforma do etanol com co-alimentação de O_2 (reforma oxidativa do etanol, (ROE) [15], Equação 2.4. Os resultados de caracterização *in situ* através de espectroscopia de absorção de raios X sugerem que a razão Co^{2+}/Co^0 governa as taxas de ativação do etanol e de oxidação do carbono, levando a um equilíbrio que torna o sistema mais estável.



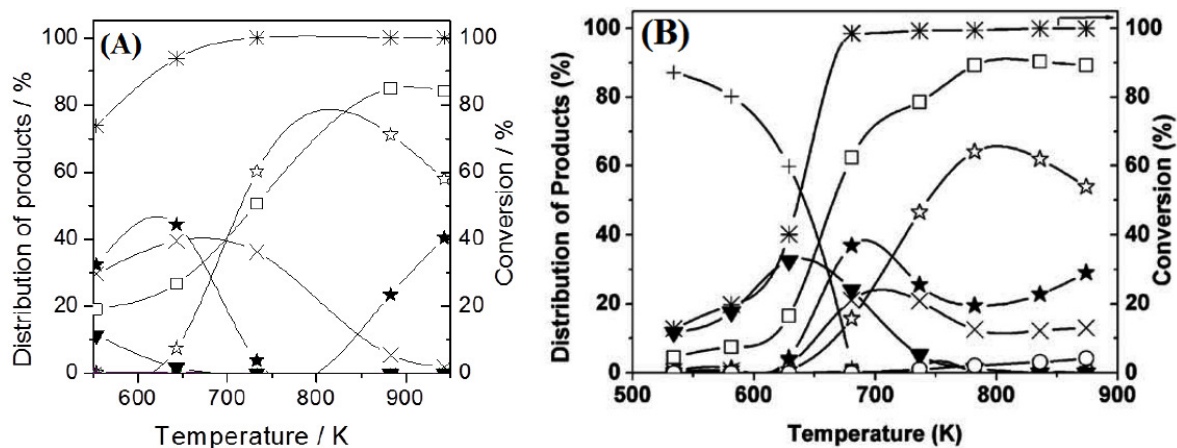


Figura 2.2: Dados de reação para RVE sobre Ni/Al_2O_3 (A) [3] e Co/SiO_2 (B) [4], após redução com H_2 a $450^\circ C$. Seletividades (S): $\star S_{CO}$, $\times S_{CH_4}$, estrela vazia S_{CO_2} , $\blacktriangledown S_{acetaldeido}$, $\square S_{H_2}$, * Conversão Etanol. Adaptado de [3] e [4] com permissão da Elsevier.

2.2 Propriedades Redox dos Catalisadores para Reforma do Etanol

Segundo van Steen e colaboradores [5] e Luo e Asthagiri [32], baseado em cálculos termodinâmicos, Co pode existir em diferentes fases cristalográficas quase isoenergéticas, sendo que majoritariamente é encontrada a fase $\beta-Co$ cúbica de face centrada (fcc) em atmosfera reacional. No entanto podem ser encontradas fases metaestáveis $\alpha-Co$ hexagonal compacta (hcp) e $\epsilon-Co$ (estrutura cúbica primitiva complexa análoga ao $\beta-Mn$). Os autores mostram ainda que com a diminuição do tamanho de partícula de Co aumenta a contribuição da energia livre superficial, vide Figura 2.3. Assim, nanopartículas de Co metálico menores que 4,4 nm podem ser instáveis e se oxidarem na presença de baixas pressões parciais de vapor de H_2O . O efeito do aumento da temperatura de reação é muito pequeno segundo os autores, embora aumente a estabilidade de partículas de Co^0 .

Law e colaboradores tem mostrado com base em espectroscopia de fotoemissão por raios X, que em superfícies de Ni-Co submetidas a tratamentos térmicos sob vácuo, atmosfera oxidante, e de etanol, a distribuição dos átomos de Ni e Co na superfície varia de acordo com a atmosfera [33, 34]. Segundo os autores, na superfície depositada a concentração de Ni e Co é a mesma; e ao submeter a superfície a tratamento com O_2 , ocorre segregação de Co para a superfície [35]. Com o tratamento sob etanol o mesmo ocorreu e foi observada a formação de CoO em superfície em temperaturas de c.a. $300^\circ C$. Para superfícies e nanopartículas de PtCo, perfil semelhante foi obtido [36]. Em atmosfera redutora (H_2), existe uma maior concentração de Pt na superfície, enquanto que sob atmosfera oxidante (O_2) átomos de Co tendem a migrar para superfície com a formação de CoO. Estas observações demonstram a alta afinidade de Co por oxigênio.

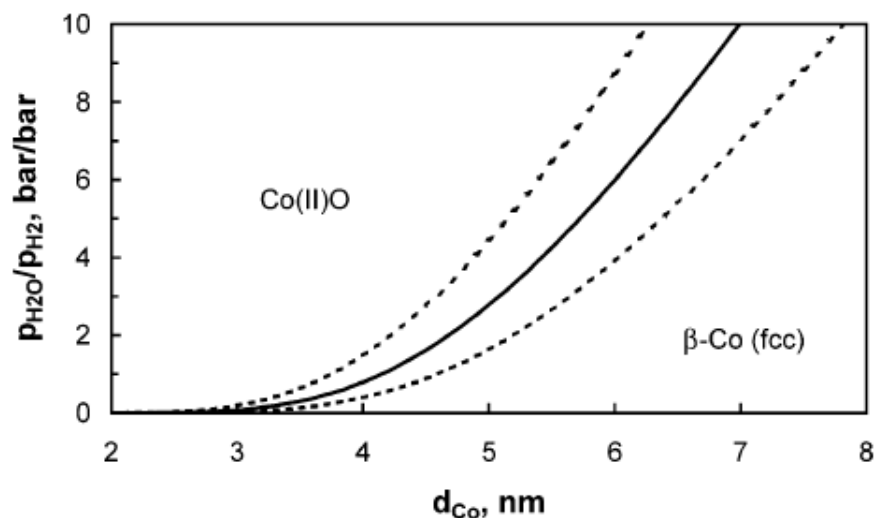


Figura 2.3: Região de estabilidade de nanocristais esféricos β -Co (fcc) e CoO em atmosfera de H_2O/H_2 a $220^\circ C$ em função do diâmetro de partícula de Co metálico. Retirado de [5], com permissão da American Chemical Society.

Jones e colaboradores calcularam a energia de ligação de diversos intermediários da reforma do metano em várias superfícies metálicas [6], exibidas na Figura 2.4. Segundo os dados teóricos, as espécies de OH^* e O^* sobre Co tem energias livres negativas, enquanto que para as outras superfícies metálicas calculadas, a energia é significativamente mais alta. Isto indica a estabilidade de OH^* e O^* sobre Co, que pode levar possivelmente à oxidação do Co.

Outro processo importante de reestruturação de nanopartículas em sistemas redox é com relação a mobilidade do suporte. Os catalisadores constituídos a partir de nanopartículas metálicas têm sido explorado, inclusive industrialmente, desde que os métodos de síntese destas nanopartículas se tornou abrangente, nos anos 1980. Uma das consequências da obtenção destes materiais, é que as nanopartículas, em gera, tem propriedades distintas com relação ao material massivo, exibindo, por exemplo, uma maior densidade eletrônica em superfície. Isto tornou estes materiais extremamente interessantes para aplicações em catálise. As nanopartículas, no entanto, comumente podem sofrer modificações variadas quando colocadas em reações em fase gasosa em temperaturas elevadas.

Uma das propriedades dos catalisadores constituídos de nanoagregados (nanoclusters), é uma maior área de contato com o suporte óxido. Isto pode levar, muitas vezes, a uma reação em estado sólido, entre metal, oxigênio e cátion, formando espécies mistas. Isto tem sido observado na literatura em catalisadores a base de Ni ou Co suportado em alumina. A formação de aluminatos de Ni ou Co, em um processo de troca de cátions entre suporte e nanoclusters de metal de transição, pode levar a espécies de difícil redução, ou que são comumente referidas como inativas para catálise.

Tipicamente, quando se tem um metal nobre, e um suporte redutível, como os constituídos

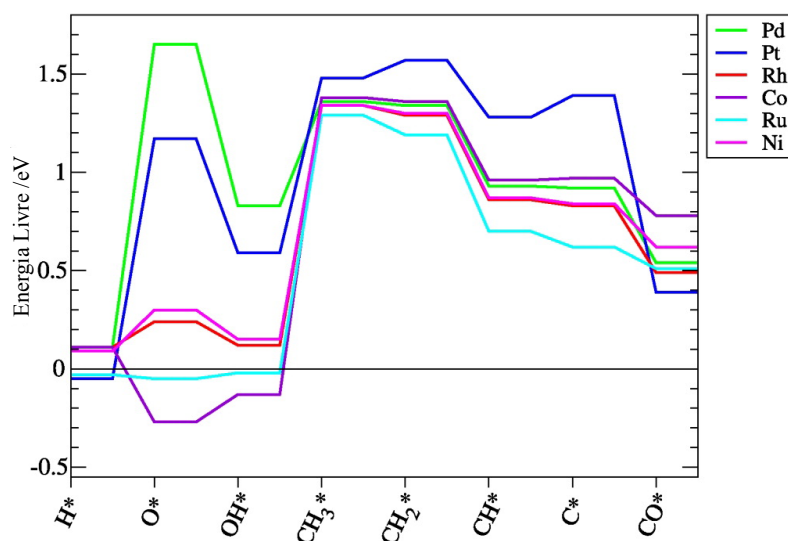


Figura 2.4: Energia livre das espécies de superfície mais importantes envolvidas na reforma a vapor, referenciadas como $\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ para reforma a vapor em 500°C , conversão de 10% e pressão total de 1 bar, assumindo que a reação WGS está em equilíbrio. Os dados foram calculados utilizando relações de escala para determinar a energia total de espécies hidrogenadas, e DFT para as demais espécies. Retirado de [6], com permissão da Elsevier.

por metais terras-raras, como Ce, La, ou outros metais como Zn, Ti, ao se proceder com um procedimento de redução, para obtenção das nanopartículas de metal nobre, a redução parcial do suporte pode ocorrer, o que pode ocasionar um certo recobrimento das nanopartículas metálicas pelo suporte parcialmente reduzido. Isto tem sido comumente descrito em literatura, e um caso clássico é o catalisador $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizado para reação de deslocamento água-gás [37]. Este efeito de reconfiguração é chamado de forte interação metal-suporte (sigla em inglês SMSI), e é responsável pela estabilização de nanopartículas durante reação, bem como pela perda de atividade em alguns casos [7]. Mais recentemente, Matsubu e colaboradores definiram a chamada forte interação metal-suporte mediada por adsorbatos [?]. Neste caso, após um tratamento térmico sob mistura reacional, a seletividade mudou significativamente para o produto desejado, na redução de CO_2 a CO , para produção de gás de síntese. Os autores observaram que o tratamento levou a formação de uma fina camada de óxido, desde que usados óxidos redutíveis, como TiO_2 e Nb_2O_4 ; a sobrecamada tinha a espessura de algumas camadas atômicas, mas permeável o bastante para que moléculas pequenas tivessem acesso às nanopartículas metálicas [?, 7]. A Figura 2.5 resume o efeito de SMSI e A-SMSI ocorrendo em um catalisador de ródio suportado em TiO_2 .

Em catalisadores de Ni e Co sobre MgAl_2O_4 , no entanto, este efeito de recobrimento raramente tem sido reportado como um importante fator na manutenção da atividade destes catalisadores, e mesmo quando reportado, há carência de dados experimentais que comprovem a associação da camada de óxido sobre as nanopartículas com a dinâmica do catalisador.

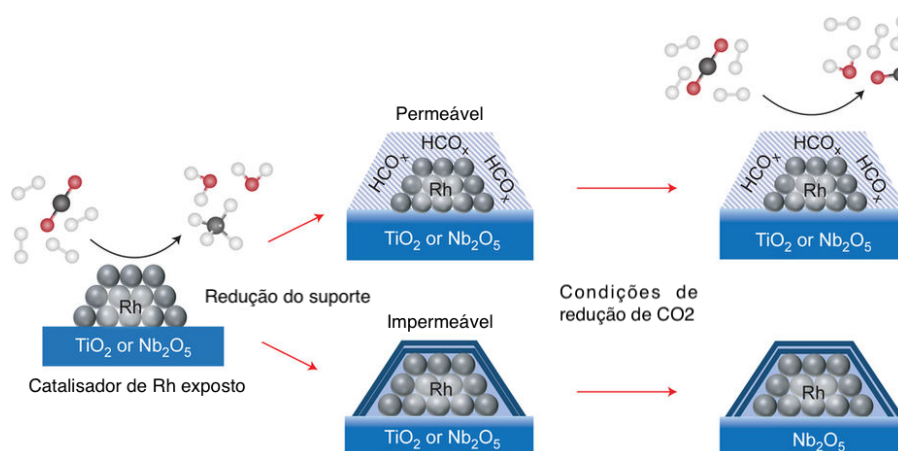


Figura 2.5: Esquema comparando a atividade de catalisador de Rh sem efeito SMSI, com SMSI convencional, e SMSI induzido por adsorbatos (A-SMSI). As partículas de Rh hidrogenam completamente o CO_2 a CH_4 . Partículas recobertas com sobrecamada tradicional de SMSI (abaixo) não são reativas, enquanto partículas cobertas com sobrecamada A-SMSI reduzem parcialmente o CO_2 (acima). Retirado de [7], com permissão de Nature Publishing Group.

Discutiremos no Capítulo 4, que este efeito ocorre nos catalisadores aqui preparados, e que pode ser responsável pelas propriedades catalíticas frente à reforma a vapor do etanol.

Os resultados de RVE sobre catalisadores de nanopartículas de Co de diferentes tamanhos médios suportados em sílica mostram um decréscimo da velocidade de deposição de carbono com a diminuição do tamanho de partícula [4]. Já Braga e colaboradores demonstraram para reforma da acetona [38] que em catalisadores de Co, a atividade para decomposição de acetona é consideravelmente mais baixa do que em catalisadores de Ni, e que isto estava associado com a concentração de óxido de superfície nos catalisadores. Assim, os resultados da literatura mostram que o acúmulo de carbono em catalisadores a base de Co pode ser controlado por meio de: i) o aumento do grau de oxidação do catalisador, e ii) a diminuição do tamanho de partícula. Com Ni esta tendência deve se manter, embora não com mesma intensidade.

Recentemente diversos trabalhos têm surgido na literatura com respeito a RVE realizada em baixas temperaturas (denominada *low temperature steam reforming* (LTSR), entre 300 e 400 °C [39, 40, 41, 42]. Na maioria deles os catalisadores são a base de Pt ou modificados com este metal, e com co-alimentação de oxigênio, a chamada reforma oxidativa do etanol [43]. Segundo os autores, um bom catalisador para RVE nestas condições deve ser muito ativo para a quebra da ligação C-C e para a reação WGS. A RVE realizada em altas temperaturas,

embora tenha um maior rendimento de H_2 , desloca o equilíbrio da reação WGS para a reação reversa aumentando o teor de CO, segundo os autores que defendem a LTSR. Logo, o efluente do reator vai necessitar de sucessivas etapas de purificação para diminuir a concentração de CO a nível de traço. Em alguns casos, inclusive, o acúmulo de carbono relatado é mais baixo do que o relatado em condições de RVE em alta temperatura [42, 39].

No entanto, quando se analisa os resultados, percebe-se que em LTSR os produtos formados, em sua maioria, são H_2 , CO_2/CO , e grandes quantidades de CH_4 . O metano formado neste caso pode ser resultado da hidrogenação dos radicais CH_x na superfície, uma vez que metais como Pt e Ni são muito ativos para este tipo de reação. A modificação de metais de transição com Pt aumenta ainda mais a capacidade de hidrogenação, devido ao deslocamento do centro da banda d dos metais envolvidos para mais longe do nível de Fermi [20, 44]. Isto leva à diminuição da energia de ligação dos radicais CH_x e H adsorvidos, que consequentemente ficam mais livres para reagirem entre si [45, 46, 47]. A adição de Pt também aumenta o grau de redução do catalisador de Ni [48, 15], melhorando a ativação do etanol em condições de temperatura mais elevada. Além disso, quando a Pt segrega à superfície, a capacidade de oxidação do material diminui [49]. Estes fatores levam a uma maior deposição de carbono em RVE a altas temperaturas [15].

Uma visão crítica sobre o problema é de que as reações de reforma em si não são favoráveis em baixa temperatura. Em catalisadores bem reduzidos, a velocidade para a hidrogenação é maior, levando à alta seletividade para formação de metano. Isto diminui o acúmulo de carbono por um lado, mas por outro, diminui consideravelmente o rendimento para hidrogênio. Oposto a isso, nos catalisadores que podem estar oxidados nestas condições, a atividade tanto para hidrogenação quanto para decomposição dos radicais em superfície é baixa. Deste modo a desidrogenação oxidativa do etanol (Equação 2.5) pode ocorrer em alta extensão; portanto, a taxa de acúmulo de carbono também será baixa. Este é o caso de materiais promovidos com metais como o Rh, e/ou que utilizam suportes como o CeO_2 com capacidade de armazenamento de oxigênio. Quando a temperatura é aumentada, tem-se uma progressiva redução do catalisador pelo aumento da concentração de redutores em superfície, quando finalmente o catalisador se torna ativo para RVE. Para que a produção de H_2 via LTSR fosse possível, um outro caminho reacional, que não o pirolítico, deveria ocorrer.



As propriedades redox são, portanto, de extrema importância para a reforma do etanol, para o controle da taxa de acúmulo de carbono e também para evitar reações indesejadas, como a hidrogenação e formação de metano.

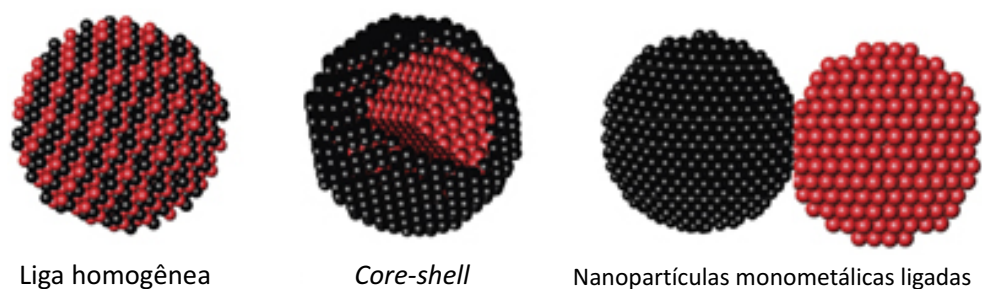


Figura 2.6: Representação gráfica de sistemas bimetálicos com estrutura de liga, *core-shell* e nanopartículas monometálicas ligadas. Neste caso, Pt é preto e Ru vermelho. Retirado de [8], com permissão de Nature Publishing Group.

2.3 Catalisadores bimetálicos para RVE

A modificação de catalisadores de Ni pela adição de outros metais, com a intenção de formar compostos bimetálicos de diversas estruturas, como ligas homogêneas, heteroestruturas, ligas *core-shell* (Figura 2.6), é recorrente nas reações de reforma. Na maioria dos casos Pt é adicionada a estes catalisadores [42, 50, 51, 52, 53]. A adição de Cu também é relatada [54, 52, 55], e leva a uma maior produção de acetaldeído pela desidrogenação do etanol [16]. Alguns trabalhos em ligas com Cu-Ni reportam a diminuição da deposição de carbono [54], mas pode-se dizer que isso seja resultado da menor atividade para reforma em comparação com os catalisadores de Ni.

Sistemas bimetálicos a base de Co e Ni têm sido investigados nas reações de reforma do metano. A literatura relata que durante a calcinação é formado um espinélio, $NiCo_2O_4$, que quando reduzido dá origem a uma liga NiCo [56, 57, 58, 59, 60, 52]. Takanabe e colaboradores relatam que a distribuição de produtos e deposição de carbono são bastante dependentes da composição Co/Ni, sendo que a maior estabilidade (menor desativação em condições de reação em longo tempo) foi encontrada para os catalisadores bimetálicos [60]. Embora estes sejam resultados bastante interessantes, as condições de reação de reforma do metano são muito diferentes que as do etanol e os fundamentos para reforma do metano não se aplicam totalmente ao etanol, que é uma molécula muito mais reativa. Por exemplo, a adição de pequenas quantidades de Au ou Ag sobre um catalisador a base de Ni pode suprimir o crescimento de filamentos de carbono com sucesso na reforma do metano [61, 62], no entanto não é efetivo no caso da RVE [3].

Em materiais bimetálicos, a interação de dois metais pode mudar as propriedades eletrônicas e estruturais do sistema, em relação aos componentes puros [63]. Em consequência, estas propriedades podem influenciar na atividade e seletividade em reações catalíticas. Assim, uma estrutura bimetálica deve ser tratada como um novo material diferente dos que a originaram [64, 65]. Segundo Larsen e Chorkendorff [66], a adição de um metal sobre outro pode atuar na variação do centro de energia de uma banda eletrônica, com relação ao nível de Fermi. Isto

pode aumentar ou diminuir a reatividade dos materiais bimetálicos. Especificamente para Co e Ni, a adição de um ao outro deve equilibrar o centro energético da banda d para mais longe do nível de Fermi com relação ao Co, e aproximar este centro do nível de Fermi com relação ao Ni [66]. Assim, espera-se que a interação da superfície bimetálica Co-Ni com intermediários das reações de reforma deva ser maior em comparação ao Ni, e menor em comparação ao Co. Assim, na prática, uma liga Co-Ni deveria se oxidar mais facilmente que Ni, e menos do que Co; por outro lado, espécies como C^* e CH_x^* deveriam estar mais fortemente ligados à superfície com relação ao Ni, e menos em comparação com Co. A estabilidade destas espécies pode levar ao controle da oxidação do carbono formado em reação, atuando na diminuição da taxa de acúmulo observada experimentalmente. O estudo de sistemas bimetálicos Co-Ni, no entanto, é difícil de ser realizado, já que os elementos são vizinhos na tabela periódica e possuem estruturas eletrônicas muito semelhantes [25].

2.4 Espécies de carbono formadas na reforma do etanol

Os efeitos do acúmulo de carbono e espécies de carbono formadas em reações de reforma tem sido extensivamente estudados durante pelo menos cinco décadas [67]. A deposição de carbono e formação de carbono até então tem sido associada a desativação do catalisador, por uma série de fatores. A formação de nanotubos, filamentos, estruturas mais organizadas têm sido relacionadas ao bloqueio do leito catalítico, gerando um problema operacional nas reações de reforma [1, 68]. As espécies de carbono também tem sido relacionadas à estrutura das nanopartículas, i.e. tamanho de partícula. Segundo Peng e colaboradores [9], nanopartículas de grandes de Pt são comumente encapsuladas por carbono em condições de reforma; já nanopartículas médias exibem a formação de filamentos bem estruturados, e por último nanopartículas pequenas formam estruturas bastante desordenadas de carbono [9, 68], conforme mostra a Figura 2.7.

O recobrimento por carbono formando espécies como carbetos de metais (Ni_3C , Co_2C , entre outros) e mesmo a formação de camadas de carbono amorfo ou na forma de grafite, mas que não sofrem a estruturação em filamentos, também tem sido relatados à desativação, mas pela perda de sítios catalíticos na superfície [68].

Mais recentemente, uma série de trabalhos têm discutido que as espécies de carbono filamentoso podem não causar a desativação severa quanto as espécies do tipo de carbono recobrando nanopartículas metálicas [69, 67]. Isto é possível já que, em geral, a nanopartícula é levada pelo crescimento do filamento, ficando localizada na ponta do tubo em crescimento [62]. Assim, os sítios ativos da superfície da nanopartícula podem permanecer ativos para as reações de reforma, até que a amostra perca estabilidade tanto pela perda de sítios, obstrução de poros, e bloqueio do reator com o longo tempo sob corrente de reação.

Abordagens mais recentes mostram que a deposição de carbono, ou coque, pode ter efeito

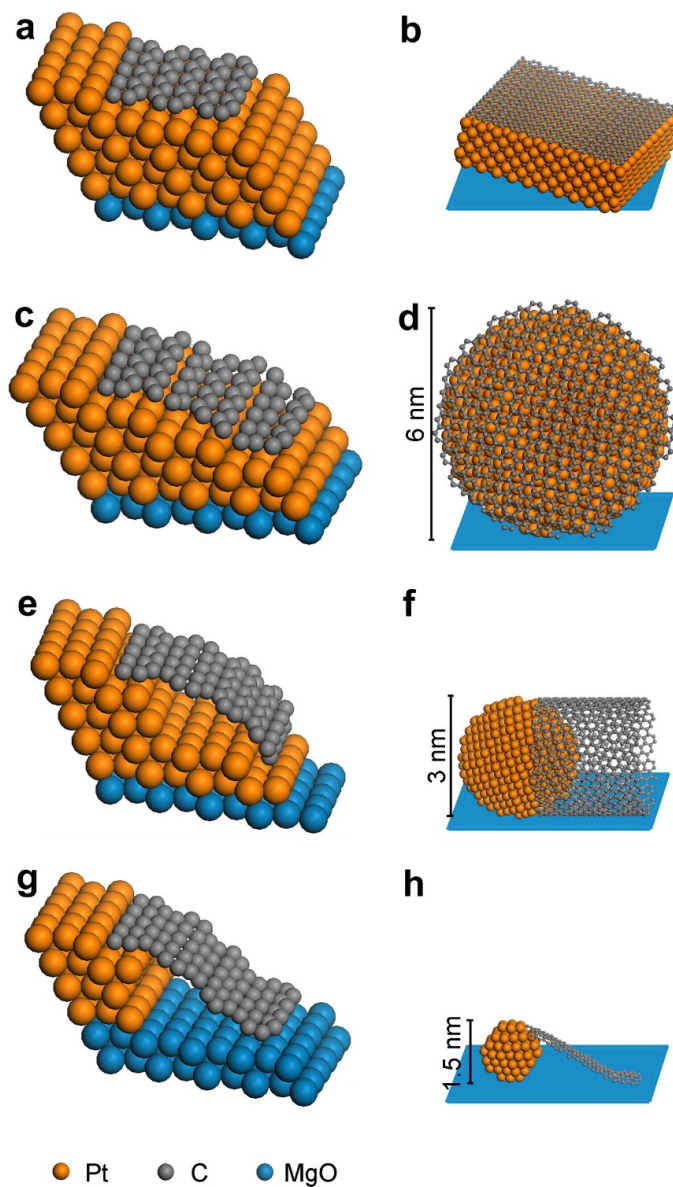


Figura 2.7: Ilustração esquemática de camadas de grafeno crescidas sobre partículas de Pt de tamanho crescente: (*a e b*) grafeno crescido da superfície de Pt (111); (*c e d*) envoltório de partículas de Pt pelo grafeno para partículas maiores do que c.a. 6 nm de diâmetro; (*e e f*) formação de nanotubos de grafeno sobre partículas de Pt de 2-6 nm; (*g e h*) formação de folhas de grafeno e sua migração para suporte em partículas menores que 2 nm de diâmetro. Retirado de [9], com permissão de Elsevier.

benéfico na performance do catalisador. Segundo Collet e McGregor [67], a formação de coque pode, por exemplo, aumentar a seletividade do catalisador por meio do envenenamento de sítios ativos que promovam reações paralelas. Além disso, efeitos térmicos associados podem ajudar a prevenir processos exotérmicos, e conseqüentemente, efeitos como sinterização, ou ainda prevenir sinterização de nanopartículas pelo isolamento destas na estrutura da nanofibra, ou nanoestrutura, como propõem Glasson e colaboradores [70].

Capítulo 3

Metodologia Experimental

Os ensaios planejados para atingir o objetivo desta tese compreenderam a preparação de catalisadores suportados a base de níquel, compostos de nanopartículas metálicas; a modificação de parâmetros estruturais e de configuração eletrônica das nanopartículas de níquel, a partir da adição de Co, de forma a obter ligas com diferentes composições e estruturas. Compreenderam também o estudo destes materiais por técnicas de caracterização ex-situ, antes e após o uso na reação de reforma a vapor do etanol (RVE); e o estudo dos materiais em condições operacionais, correlacionando com a atividade catalítica.

Neste capítulo são descritas as rotas de síntese dos materiais, os diversos métodos de caracterização térmicos, espectroscópicos, de espalhamento, e de microscopias, além da configuração e parâmetros para medidas de atividade e estabilidade catalíticas. São descritas em cada caso as diversas limitações experimentais e condições de contorno em cada etapa, com a finalidade de se obter dados confiáveis, passíveis de reprodução, e que permitissem uma completa análise e discussão do sistema para atingir os objetivos do trabalho.

3.1 Síntese dos catalisadores

A impregnação está dentre os métodos mais simples para obtenção de catalisadores heterogêneos. Os passos de preparação de catalisadores por este métodos podem ser descritos como [71]:

1. Contato de eletrólitos e suporte levando à adsorção de precursores catalíticos;
2. decomposição do precursor seco, por meio de tratamento térmico sob atmosfera gasosa;
3. ativação do precursor para produzir o catalisador final.

A variação de propriedades como estrutura cristalina, área superficial final, porosidade, acidez-basicidade, tamanho de partícula de fase ativa, dispersão de sítios ativos, são parâmetros que podem ser alcançados, e variados, por meio das condições de síntese iniciais [72].

Assim, é de extrema importância avaliar e escolher bem estes parâmetros para a obtenção das características desejadas em determinado catalisador.

A ligação entre as espécies do sal precursor e sítios do suporte deve ser induzida durante a impregnação. Para solução de impregnação aquosa, a concentração de eletrólitos, pH, e força iônica são consideradas fatores importantes para introduzir estes efeitos. Relatos da literatura mostram que o aumento da força iônica da solução de impregnação controla a quantidade adsorvida pela diminuição da dupla camada elétrica [73, 74]. Variação do pH da solução altera a carga superficial do suporte na solução de impregnação e o grau de dissolução de suporte. Kester e Falconer mostraram nos anos 1980 que as propriedades catalíticas de catalisadores de Ni/Al_2O_3 com baixo teor metálico diferem com os de alto teor metálico [75]. Segundo os autores, a interação entre as espécies Ni^{2+} impregnadas e alumina durante preparação e redução dos catalisadores produz dois diferentes sítios de reação, e sua distribuição variou conforme o teor de Ni.

O suporte $MgAl_2O_4$ tem sido utilizado em reações de reforma de forma a diminuir as conhecidas reações entre partículas de óxidos de Ni e Co com a $\gamma - Al_2O_3$, o que forma aluminatos de Co e Ni de baixa reatividade [75, 74, 57, 15, 76]. Além disso tem exibido uma maior dispersão de partículas metálicas e portanto maior atividade inicial e menor acúmulo de carbono [77, 78, 79]. Por estas razões foi escolhido como suporte neste trabalho. Com base nos trabalhos citados anteriormente [75, 73, 74], o teor metálico foi diminuído de 15% para 8% como maneira para tentar variar a dispersão metálica.

3.1.1 Preparação do suporte

O suporte $MgAl_2O_4$ foi preparado a partir da hidrólise parcial em meio alcalino do tri-sec-butilato de Al (TSBA) e do sal nitrato de Mg. As quantidades de TSBA, $Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$ da Merck Millipore, pureza 97%, CAS 2269-22-9, e nitrato de Mg, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ da Sigma-Aldrich, pureza 98%, foram calculadas para obter a relação estequiométrica no óxido (1 Mg : 2 Al). Os precursores foram utilizados como recebidos. Uma massa de 13 g de TSBA (53 mmol) foi dissolvida em 69 mL de etanol, 1.2 mol, (grau HPLC, J. T. Baker) - solução 1, e o nitrato de Mg, 6.8 mg (27 mmol), dissolvido em 7.5 mL de água ultrapura, solução 2. A solução 1 foi aquecida à 70 °C em balão de fundo redondo acoplado a sistema de refluxo e sob agitação magnética. Ao início do refluxo, a solução 2 foi adicionada ao balão de síntese. Imediatamente ocorre precipitação da dispersão. A dispersão foi agitada à 70 °C por 1 h. Após, um volume de 7.5 mL de NH_4OH , da Sigma-Aldrich, 28.0-30.0 % de NH_3 (0.19 mol) foi adicionado ao meio, como catalisador para reação de condensação. A solução resultante permaneceu em agitação vigorosa, sob refluxo, por 14 h.

Após, procedeu-se com secagem por 48 h à temperatura ambiente sem atmosfera controlada, e por fim o sólido obtido, de coloração branca e na forma de flocos, foi calcinado em atmosfera de ar sintético, da White Martins, com vazão contínua de c.a. 150 mL min⁻¹ à

Tabela 3.1: Relação de amostras preparadas e o teores mássicos nominais de Ni e Co correspondentes.

Catalisador	Teor Ni (%)	Teor Co (%)
15Ni	15	
4Co11Ni	11	4
7.5Co7.5Ni	7,5	7,5
11Co4Ni	4	11
15Co		15
8Ni	8	
2.5Co5.5Ni	5,5	2,5
4Co4Ni	4	4
5.5Co2.5Ni	5,5	2,5
8Co		8

800 °C por 4h, com taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

3.1.2 Impregnação de Ni e Co

As amostras deste trabalho foram impregnadas por impregnação via úmida, na qual a solução contendo os cátions de metal é colocada em contato direto com o suporte e agitada por determinado tempo, com posterior secagem.

Os sais $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich 98%, e $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigmal-Aldrich 99%, foram utilizados como recebidos. Os sais foram dissolvidos em etanol, J. T. Baker grau HPLC, na quantidade de 2 mL para cada grama de suporte utilizado na impregnação. A concentração foi ajustada para fornecer um teor metálico total de 15% e 8%, com variações na relação Co/Ni. A solução foi agitada previamente em balão de fundo redondo até dissolução dos sais; em seguida o suporte foi adicionado. A dispersão foi agitada à temperatura ambiente por 2 h. Após, o solvente foi seco completamente em rotaevaporador, à 40 °C. O sólido resultante foi mantido em dessecador por 1 dia e sequencialmente calcinado sob fluxo contínuo de ar sintético, da White Martins, com vazão de c.a. 150 mL min⁻¹, à 550 °C, por 6 h, com taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

Finalmente, os precursores oxidados foram nomeados como xCoyNi, onde x e y são os teores em massa de cada um dos metais. A Tabela 3.1 exhibe a relação de amostras preparadas e teores metálicos de Ni e Co nominais.

3.2 Caracterização

3.2.1 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos catalisadores, avaliadas pela área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_{pore}) e diâmetro de poros (d_{pore}) foram obtidas por meio de isotermas de adsorção de N_2 , na temperatura do N_2 líquido, em equipamento Autochem 1C da Quantachrome. As amostras foram previamente tratadas a 200 °C sob vácuo.

3.2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X convencional foi realizada em um difratômetro Rigaku Multiflex utilizando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram medidos na faixa de 2θ de 10 a 90°, com passo angular de 0.1° e foram tomados 3 s ponto⁻¹.

A difração de raios X também foi medida na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras calcinadas, durante e após redução foram medidas em um forno com alimentação de gases, em geometria Bragg-Bentrano, com um difratômetro de 4+2 círculos, Huber. Os comprimentos de onda utilizados foram medidos e refinados com padrões de Si e Al_2O_3 , procedentes do National Institute of Standards and Technology (NIST), dos Estados Unidos. Os comprimentos de onda utilizados foram escolhidos de forma a evitar qualquer absorção dos metais Ni e Co. Foi escolhido 1.512 Å para amostras de Ni e 1.632 Å para as amostras contendo Co, correspondendo a energias de 8.2 keV e 7.6 keV, respectivamente. A detecção foi realizada com um detector linear Mythen. A redução ocorreu à 750 °C, por 1h, com uma mistura de 5% H_2/He e vazão de 100 mL min⁻¹. Os difratogramas foram expressos em função do vetor espalhamento (Q), de forma a descontar o comprimento de onda da radiação incidente, de acordo com a Equação 3.1, onde λ é o comprimento de onda, e 2θ o ângulo de espalhamento. O espaçamento interplanar (d_{hkl}) foi obtido a partir da relação 3.2, onde n é a ordem da difração, neste caso considerada sempre como o valor unitário. Este espaçamento d_{hkl} foi obtido por meio de ajuste com uma função pseudo-voight de uma referida reflexão, que é uma convolução de função gaussiana e lorentziana, com peso de 1:1 de cada uma, já que a ótica de raios X introduz a componente lorentziana ao perfil gaussiano. O parâmetro de rede (a) foi então calculado para os catalisadores, considerando uma cela cúbica, de acordo com a Equação 3.3.

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (3.1)$$

$$Q = \frac{2\pi n}{d_{hkl}} \quad (3.2)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

3.2.3 Propriedades Eletrônicas de Superfície

Para avaliar a composição de superfície dos catalisadores antes e após redução, espectroscopia de fotoemissão por raios X (XPS) foi utilizada. XPS é uma técnica com alta sensibilidade à superfície, sendo por isso muito utilizada para avaliar composição de superfície, assim como o ambiente químico dos elementos nela presentes. No XPS, a amostra é irradiada com raios X de baixa energia causando a excitação de elétrons de níveis internos. A energia cinética dos elétrons ejetados está relacionada com o ambiente químico do átomo de origem.

Recente desenvolvimento tem sido feito com relação a XPS em pressão próximas de ambiente (Near-ambient-pressure XPS) [80, 81, 82, 83]. Isto permite a análise da superfície durante uma reação química, a pressões da ordem de milibares [84, 85]. No entanto, uma limitação do uso de XPS é a condutividade das amostras. Para catalisadores suportados em materiais de natureza isolantes, por exemplo Al_2O_3 , o efeito de carregamento na superfície é significativo, causando baixas relações sinal-ruído, grandes deslocamentos em energia não devidos ao ambiente químico da amostra, o que pode inviabilizar a medida. Embora existam maneiras de amenizar o carregamento, utilizando bombardeamento com feixe de elétrons de baixa energia (*flood gun*) para compensar a carga, aquecimento da amostra no caso de NAP-XPS, muitas vezes a medida de determinados materiais se torna impraticável.

Uma tentativa de sondar a composição de superfície em função da profundidade, por meio da variação da energia de excitação, e conseqüentemente do livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons gerados, foi realizada nesta tese. Foram tomados como bases os trabalhos de Law et al. [35], Bernardi et al. [86, 87] e [88]. Embora o LNLS não possua hoje um sistema de NAP-XPS, existem estações experimentais que permitem a realização de tratamentos em uma pré-câmara, que permite admissão de gás e aquecimento, e a realização da medida de superfície em uma câmara em alto vácuo. No caso dos catalisadores aqui aplicados, devido à natureza isolante, apesar das tentativas, não foram obtidos resultados confiáveis utilizando radiação síncrotron para medir um perfil de composição com a profundidade. No entanto, medidas em um sistema dotado de pré-câmara que permite tratamentos e atmosfera gasosa, e utilizando tubo de raios X convencional empregando radiação $K - \alpha$ do Al, pode ser realizado sem maiores problemas.

A partir dos dados pode se obter a variação da energia de ligação de Ni e Co, que é um indicativo indireto da densidade eletrônica na superfície das partículas, e também a composição de espécies na superfície. Os espectros foram medidos nas amostras frescas e após redução a 750 °C, por 2h. O tempo maior de redução foi utilizado para garantir a redução dos catalisadores, devido ao grande volume do forno e geometria do aquecimento que podem dificultar o contato entre amostra e H_2 . Os catalisadores foram prensados de modo a formar uma pastilha auto suportável, e colocados sobre o porta amostra que então é submetido à vácuo da ordem de 10^{-9} mbar. Após a medida, o porta amostra é transferido (sob vácuo) a uma câmara reacional, onde a redução ocorreu sob vazão de 100 mL min⁻¹ de mistura 5% H_2/He . Ao final,

o porta amostra é transportado para a câmara em ultra alto vácuo e a medida é realizada. Os espectros foram obtidos a partir de excitação com fonte de Al $K\alpha$ (1486,6 eV), em um espectrômetro PHOIBOS HSA 3500 150, com energia de passagem de 40 eV (Epass) e com um passo de 0,2 eV. Os dados foram ajustados utilizando o software CASA XPS, utilizando uma função pseudo-voigt (30 gaussiana/70 lorentziana) e remoção de *background* com um função Shirley, e as energias de ligação foram referenciadas à energia de ligação de Al 1s (119.81 eV), valor tipicamente encontrado em $\gamma - Al_2O_3$. Foram aplicados vínculos no ajuste, de forma que a largura a meia altura (FWHM) das espécies de óxido (Ni e Co dos precursores oxidados) permaneceu semelhante nas componentes do catalisador final reduzido. Isto foi feito de maneira a manter uma consistência no cálculo da composição de superfície dos precursores calcinados (óxidos) e óxidos remanescentes após a redução, no catalisador final.

Absorção de raios X próximo da borda (XANES) foi realizada na linha de luz PGM do LNLS, nas borda L2 e L3 do Co (778,1 eV e 793,2 eV) e Ni (852,7 e 870 eV) e K do O (543,1 eV). A linha PGM é baseada em um ondulator e com monocromador de grade plana, que tem resolução máxima de 4 meV. Para as medidas, o *gap* do ondulator foi mantido fixo. Esta técnica complementa os estudos com XPS. Pastilhas auto-suportadas dos precursores calcinados foram preparadas e submetidas a vácuo da ordem de 10^{-8} mbar. A detecção foi realizada por *total electron yield* (TEY).

Os espectros de XANES foram calculados utilizando multipletos, realizados pelo professor Rodrigo José Ochekoski Mossaneck, do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Os cálculos das bordas de absorção de raios-X foram feitos utilizando o método de interação de configurações. Nele, o estado fundamental e final são expandidos em configurações do tipo $3d^{n+k}\underline{L}^k$ e $\underline{c}3d^{n+1+m}\underline{L}^m$, respectivamente, e onde \underline{c} representa um buraco no nível interno (2p), para o caso da borda do metal, e 1s para o caso do oxigênio), e \underline{L} representa um buraco na banda 2p do oxigênio [89]. Cada configuração é ainda separada por efeitos de multipletos e projetadas nas correspondentes simetrias. Os parâmetros principais deste modelo são a energia de transferência de carga Δ , a repulsão d-d Coulombiana U e a integral de transferência de carga $pd\sigma$ [90]. Os efeitos de multipletos e a interação com o buraco de nível interno são obtidos em termos das integrais de Slater F_0 , F_2 , F_4 , G_1 e G_3 , e da interação de campo cristalino 10Dq [91].

Para os cálculos envolvendo íons de cobalto, foram consideradas as configurações iônicas (quando não há buracos na banda 2p de oxigênio) Co^{2+} e Co^{3+} , nas simetrias octaédrica (O_h) e tetragonal (T), e nos estados de *spin* alto (HS) e baixo (LS). Por outro lado, no caso dos cálculos de abrangendo íons de níquel, foram consideradas as configurações iônicas Ni^{2+} e Ni^{3+} , nas simetrias octaédrica (O_h) e piramidal (C_{4v}), e nos estados de alto (HS) e baixo (LS) *spin*. Os parâmetros, para cada caso, estão bem estabelecidos na literatura [92, 93, 94].

Os Hamiltonianos dos diferentes estados foram então resolvidos por diagonalização exata

e as transições entre estados fundamental e final foram calculadas utilizando a aproximação súbita (*sudden approximation*). Os cálculos para as bordas dos metais de transição foram feitos através do código CTM4XAS [95], enquanto que os referentes à borda de oxigênio foram feitos com um código próprio. Finalmente, para as transições discretas, foi realizada uma convolução de uma função Lorentziana – para simular o efeito de tempo de vida dos estados excitados – e com uma função Gaussiana – para representar a resolução experimental.

3.2.4 Ativação dos Catalisadores

Os perfis de redução (TPR) foram realizados em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920. 150 mg de amostra foram aquecidos a 200 °C sob 30 mL min⁻¹ de N₂ para limpeza; após, os catalisadores foram resfriados a temperatura ambiente e aquecidos novamente a 1000 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹ sob 30 mL min⁻¹ de 10% H₂/N₂. O consumo de H₂ foi medido com um detector de condutividade térmica (TCD) previamente calibrado.

Os experimentos de XANES e EXAFS *in-situ* foram realizados na linha de luz DXAS (H₂-XANES) e XAFS1 (EXAFS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. Para as medidas de H₂-XANES, durante redução com 100 mL min⁻¹ de mistura 5% H₂/He, pastilhas dos catalisadores foram colocadas em um reator de quartzo e foram aquecidas da temperatura ambiente a 750 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, e permaneceram em 1 h nesta temperatura. A massa de catalisador utilizada foi de 60 mg, estimada com base no teor metálico das amostras, para fornecer uma absorção de em torno de 1, respeitando a lei de Lambert-Beer. Os espectros foram obtidos nas bordas K do Ni (8333 eV) e Co (7709 eV) em modo dispersivo. A detecção foi realizada com CCD e a calibração de pixel para energia foi realizada com espectros de referências de Ni e Co metálicos. Para obter os espectros de EXAFS, as amostras após a redução a 750 °C foram resfriadas sob a mistura de 5% H₂/He, e a aquisição foi feita em temperatura ambiente, de forma a evitar a atenuação do sinal de EXAFS devido à temperatura, considerando o fator Debye-Waller. Para aquisição dos espectros, foi um monocromador *pseudo channel-cut* de Si (220), que fornece uma resolução em energia de torno de 1 eV. Na região de EXAFS foi, o tempo por ponto foi de aproximadamente 7 s, e a faixa de energia medida foi de 1000 eV após a borda K de Ni e Co.

Combinação linear foi realizada entre os espectros dos catalisadores e as referências metálicas (folhas de Co e Ni) e de óxidos (Co₃O₄, CoO e NiO) de maneira a obter uma análise semi-quantitativa dos processos de redução/oxidação dos catalisadores. A combinação linear foi realizada entre -20 eV e 30 eV em torno da borda de absorção dos metais, segundo procedimentos padrões, como descritos por Ávila-Neto e colaboradores [15]. A calibração em energia, normalização e subtração de *background* dos espectros foram realizados no *software* Athena; a extração do sinal de EXAFS foi realizada com peso de *k* (número de onda) de 3. O ajuste dos espectros de EXAFS para obter número de coordenação (NC), distância interatômica, ou de ligação, (*r*) e fator de desordem (Debye-Waller, σ^2) foram realizados no *software* Artemis,

ambos do pacote Demeter.

O modelo para as simulações *ab initio* dos espectros de EXAFS considerou uma esfera metálica; a contribuição de óxidos nas nanopartículas foi atribuída à superfície das nanopartículas contendo núcleo metálico, estrutura que é tipicamente formada em catalisadores de Co e Ni. O fator de redução da amplitude (S_0^2) foi obtido para as folhas de Ni ou Co, considerando o espalhamento metal-metal (NC=12), e para o NiO ou CoO, considerando os espalhamentos metal-oxigênio (NC=6) e metal-metal (NC=12). Nas amostras, as amplitudes do espalhamento metal-metal foram multiplicadas pelo S_0^2 obtido nas folhas e o espalhamento metal-oxigênio pelo S_0^2 das referências de óxidos, gerando o número de coordenação. A variação de energia do início do espalhamento, ΔE_0 , variou livremente nas amostras. A faixa de k considerada para a transformada de Fourier foi de 2,7 a 12,3 Å. Os espectros foram ajustados no espaço R , entre aproximadamente 1 e 5 Å. Um ajuste foi considerado bom com base em dados estatísticos, como valores baixos de χ^2 reduzido, baixas incertezas para cada parâmetro, e uma correlação entre os parâmetros não maior que 0,95. Além disso, considerando uma esfera com núcleo metálico e a presença de uma oxidação em superfície, os valores de Debye-Waller (σ^2) foram mantidos iguais na contribuição metal-metal e metal-oxigênio, por tratar-se de uma mesma nanopartícula.

A avaliação de tamanho de partícula é uma questão que tem sido discutida, principalmente porque diferentes técnicas tem sensibilidade a uma determinada população de nanopartículas. Por exemplo, difração de raios X é uma técnica que é sensível a fase cristalográfica, por isso, exige que o material exiba uma certa ordem de longo alcance; assim, nanopartículas menores que c.a. 5 nm são avaliadas com uma grande incerteza [96]. Por outro lado, EXAFS é uma técnica com sensibilidade elementar, e de curto alcance; por este motivo EXAFS tem sido utilizada para determinar o tamanho de nanopartículas pequenas, não sendo sensível a partículas compostas por mais de c.a. 400 átomos [10, 96, 97]. Segundo Calvin et al. [11], a correlação entre número de coordenação e distância de ligação no geral subestima o tamanho de partícula. Já TEM é a única técnica que permite visualização real de nanopartículas, mas sendo menos sensível a composição e cristalinidade; a existência de aberrações nos microscópios faz com que a população visualizada por TEM seja superestimada. Assim, uma correta avaliação do tamanho de partícula requer o uso de diferentes abordagens. A Figura 3.1 mostra a evolução do número de coordenação observado por EXAFS em função do número de átomos de nanopartículas com diferentes morfologias. Já a Figura 3.2 mostra uma distribuição real de nanopartículas de Ni medidas pelas três técnicas: DRX, EXAFS e TEM.

3.2.5 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada como técnica para avaliar tamanho, formato e arranjo cristalino das nanopartículas de Co, Ni e Co-Ni deste estudo. A técnica é de particular importância, frente a outros métodos, porque somente TEM permite atualmente a

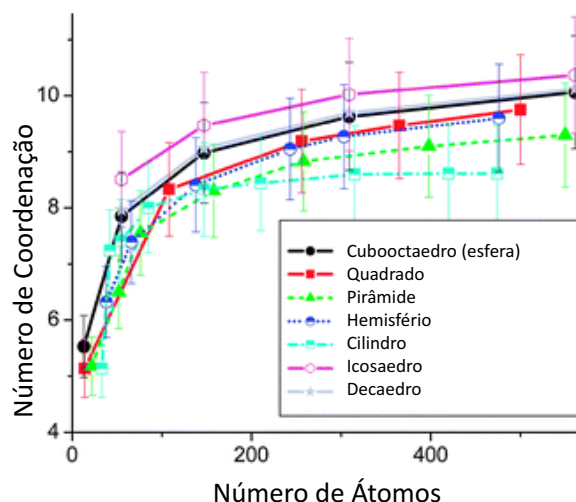


Figura 3.1: Influência do número de átomos em um cluster (tamanho) e sua morfologia no número de coordenação médio da primeira esfera para estruturas cúbicas de face centrada. As barras de erro indicam um erro típico de 10% na determinação do número de coordenação. Adaptado de [10] com permissão da Royal Society of Chemistry.

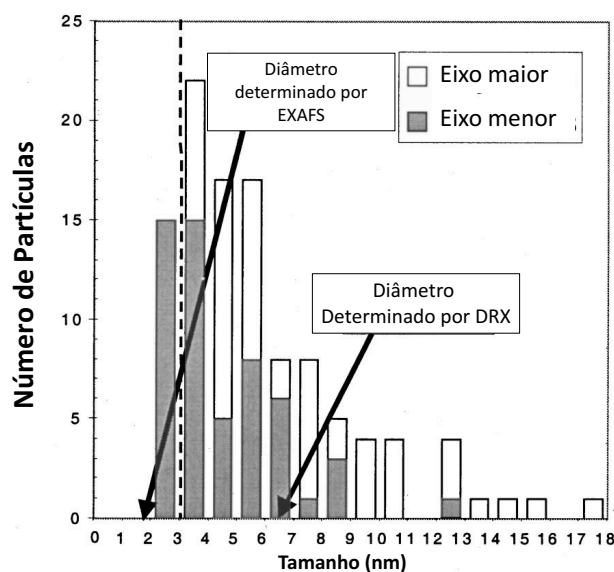


Figura 3.2: Histogramas de tamanho de partícula de Ni/Fe obtido por TEM. Cristalitos com eixo maior menores que aproximadamente 3 nm não tem intensidade difratada suficiente para serem resolvidas, limite indicado pela linha tracejada. O tamanho obtido por EXAFS e por DRX é identificado na figura, e EXAFS é menor que o limite de 3 nm. A determinação por DRX e EXAFS compreendem o intervalo medido por TEM. Adaptado de [11], com permissão da American Institute of Physics.

visualização direta de nanopartículas (espaço real), além da possibilidade de obtenção de uma distribuição de tamanhos de partícula, diferentemente de outras.

No entanto, conforme o número de átomos de uma nanopartícula diminui em relação ao material bulk, algumas dificuldades operacionais (do instrumento) ou de análise de dados podem influenciar a caracterização de populações de tamanho de partículas menores mais significativamente, conforme descrevem Pyrz e Buttrey [12]. Para análises de partículas pequenas, tipicamente os métodos utilizados são de campo claro (*brighth field*, BF), imagem com contraste de fase e alta resolução (HR-TEM) e imagens por campo escuro de alto ângulo (high-angle angular dark field, HAADF). Em uma imagem por campo claro, o contraste aumenta entre substrato e amostra com o aumento da espessura, a densidade de um material aumenta a uma espessura constante, ou a cristalinidade do material e orientação com um ângulo de Bragg seja favorecida [?]. O contraste limitado entre nanopartículas e *background* e a baixa amostragem, comparado a métodos espectroscópicos, constituem as principais dificuldades em construir uma distribuição de tamanhos de partícula. É sempre possível que as partículas que estão sendo observadas não sejam representativas da amostra como um todo [96]. Além disso, sem corretores de aberrações esféricas, partículas muito pequenas (menores que 1 nm) são muito difíceis de serem identificadas

Com o aumento do número atômico (Z), a probabilidade de espalhamento também aumenta a uma dose de elétrons constante. Assim, para amostras finas e condições para formação de imagem que permitam que somente elétrons espalhados em altos ângulos contribuam, o contraste da imagem aumenta com o quadrado do número atômico (Z^2), conforme mostram Willians e Carter [98].

Em imagens de alta resolução, a presença de aberrações é um importante fator que degrada a resolução do microscópio, especialmente a aberração esférica, que resulta de uma dificuldade das lentes eletromagnéticas em focalizar os feixes de elétrons em um mesmo ponto focal, o que acaba gerando um círculo de confusão, ou delocalização. Este círculo de confusão limita a resolução de TEM e a habilidade de interpretar uma imagem propriamente. Para minimizar os efeitos de delocalização, a imagem deve ser obtida o mais próximo possível da condição de defoco de Scherzer. O defoco de Scherzer, definido na Equação 3.4, é a condição ótima da lente objetiva para um dado microscópio [98].

$$\Delta f_{Sch} = -1.2(C_S \lambda)^{1/2} \quad (3.4)$$

onde Δf_{Sch} é o valor de defoco, C_s é o coeficiente de aberração esférica, e λ é o comprimento de onda do feixe de elétrons incidente. A condição apropriada de foco é única para cada microscópio e é resultado do termo C_s e varia ainda com a voltagem de aceleração.

A relação entre magnificação e tamanho de pixel é exibida na Figura 3.3, para um microscópio Jeol 2010F (o mesmo utilizado aqui), utilizando modos de operação BF e HAADF. Para análise de tamanho de partícula, conforme o tamanho diminui, os valores de magnificação

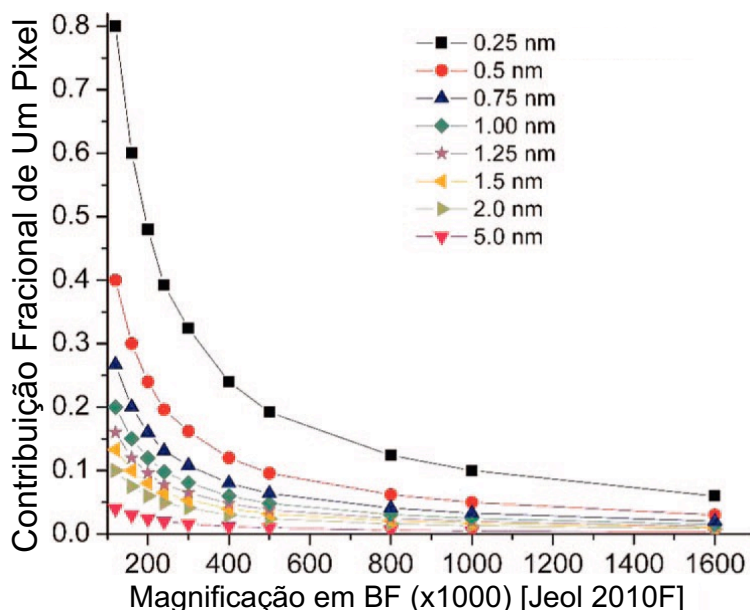


Figura 3.3: Para nanopartículas de vários tamanhos, a fração do diâmetro de partícula que é representada por um único pixel dentro de uma imagem de BF de 1024 x 1024 pixels como função da magnificação nominal. Adaptado de [12], com permissão da American Chemical Society.

aumentam e limitam a amostragem. Outro problema com magnificações muito elevadas é a probabilidade de um viés na seleção de partículas pelo microscopista. Com menos partículas no campo de visão, a atenção pode ser desviada de um tipo de partícula para outra, por exemplo, selecionando partículas exibindo franjas de rede ou buscando somente as partículas menores em detrimento das grandes. Um conhecimento prévio das características do material, e das propriedades que se deseja obter, ainda que experimentalmente não sejam obtidas, pode levar o microscopista a desviar a atenção para um determinado tipo de partículas. Mesmo existindo algoritmos e rotinas computacionais para análise do tamanho de partícula disponíveis, aplicando máscaras de contraste sobre a imagem, estas raramente funcionam para o caso de catalisadores heterogêneos, devido a variações de contraste causada por espessura da matriz (suporte), possíveis variações composicionais, e muitas vezes baixa diferença de contraste entre suporte e nanopartículas metálicas. Isto faz muitas vezes com que a rotina de análise seja manual, sendo necessário, neste caso, que critérios sistemáticos sejam aplicados para evitar o viés mencionado acima.

A discrepância entre o tamanho de uma única partícula observado e real seguem a Equação 3.5.

$$X_i = x + \epsilon \quad (3.5)$$

onde X_i é o tamanho medido, x o tamanho verdadeiro (desconhecido), e ϵ o erro associado.

As contribuições a ϵ incluem a resolução em pixel, a determinação da fronteira partícula-substrato, a calibração de magnificação, e distorções na imagem devido a deslocamentos do estágio de amostra, condições impróprias de foco, delocalização devido à aberração esférica, e presença de astigmatismos (que é a assimetria do campo das lentes condensadoras, objetiva e projetoras) [98]. Contribuições para o erro sistemático como erro de magnificação e distorção das lentes deslocam o tamanho de partícula médio, mas no geral não alteram o formato da distribuição. As medidas feitas aqui foram realizadas em microscópios cuidadosamente calibrados com padrão de nanopartículas de Au crescidas por deposição em camada atômica, possuindo uma fina distribuição de tamanho de partículas em torno de 1 nm. Ainda, o astigmatismo das lentes condensadoras e objetiva foi compensado e o foco ajustado para o mais próximo possível da condição de defoco de Scherzer.

As características morfológicas e estruturais das partículas de Ni, Co ou CoNi foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) nos catalisadores após redução a 750 °C com H_2 por 1h, com subsequente passivação em He; e também nos catalisadores utilizados em reação RVE. Os catalisadores escolhidos, baseados em outras caracterizações e testes, foram dispersos em metanol, e a suspensão agitada em vortex, e sonicada por 30 min. Após 5 min em repouso, uma ou duas gotas foram depositadas em grade de Cu de 300 mesh recoberta com filme fino de carbono (Ted Pella). A grade foi analisada em microscópio de transmissão Tecnai GF20, no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (LCE-Dema), ou Jeol 2010F, no laboratório Nacional de Nanotecnologia, em Campinas (LNNano), ambos com tensão de aceleração de 200 kV e filamento Schotky-FEG (emissão por campo), câmara CCD para aquisição de imagem, filtro de elétrons para análise por perda de energia de elétrons da Gatam (Tridiem e GIF), além de detectores de elétrons para campo claro, campo escuro anular e campo escuro anular de alto ângulo (BF, ADF e HAADF respectivamente) e espectrômetro de raios de X de energia dispersiva (EDS). A resolução pontual nominal dos microscópios é de 1.4 Å

Foram obtidas imagens em modo transmissão convencional e de alta resolução (TEM e HR-TEM) e em modo transmissão-varredura (STEM). Microanálise (EELS) e imagem filtrada, foram realizadas em modo *post-collum*, com detector Gatam Image Filter, e também por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com detector de *silicon-drift* (SDD) X-MaxN 100TLE da Oxford Instruments. O pico de perda zero foi calibrado no filme de carbono, e para formação de imagem foram escolhidas as bordas K de carbono e oxigênio, e L3 do Ni e Co. A resolução em energia foi de 0,9 eV em todos os casos, e a resolução espacial limitada pelas aberrações dos microscópios (em torno de 0,9 nm).

O tamanho médio nas nanopartículas foi estimado com base na área projetada das nanopartículas assumindo geometria esférica, com base nas imagens de TEM e STEM. Em torno de 300 partículas foram contadas. Um ajuste dos histogramas com uma função lognormal foi realizado, de onde foram obtidos tamanho médio, e o desvio padrão foi estimado.

A dispersão dos catalisadores foi obtida a partir dos dados de TEM e dos dados de DRX das amostra pós redução, seguindo procedimento descrito por [99, 6], levando em conta o volume médio total e área projetada das nanopartículas esféricas, em comparação com dados estruturais levantados por DRX das espécies metálicas. O diâmetro de partícula médio com base na superfície é dado por

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (3.6)$$

onde n_i é o número de partículas com diâmetro d_i . O diâmetro de partícula médio com base no volume é dado por

$$d_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (3.7)$$

A dispersão é definida como a relação entre área superficial total e volume total das nanopartículas, determinados com base no diâmetro de nanopartículas, de acordo com a equação

$$D = \frac{A_{tot}}{V_{tot}} \times \frac{v}{s} = 6 \times \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^3} \times \frac{v}{s} \quad (3.8)$$

onde v é o volume atômico e s a área superficial por átomo. Assumindo estrutura de superfície compacta, que tem a menor energia de superfície, pode-se calcular para materias exibindo planos fcc (111) por meio da seguinte equação

$$D = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^3} \times \frac{6a}{\sqrt{3}} \quad (3.9)$$

na qual a é o parâmetro de rede, determinado por DRX. Embora não tenha sido determinado com base no plano (111) das espécies metálicas, mas sim no (200), a aproximação é válida. Esta maneira de estimativa da dispersão é interessante por levar em conta a soma dos diferentes tamanhos de partícula encontrados por TEM e não somente o tamanho médio de uma população de nanopartículas.

3.3 Avaliação catalítica

3.3.1 Reforma a Vapor do Etanol

A avaliação catalítica foi realizada unidades catalíticas do DEQ-UFSCar, operando em pressão atmosférica. Para reforma do etanol, as amostras, 120 mg (W_{cat}) foram previamente reduzidas sob fluxo de H_2 a 750 por 1h. A reação RVE foi realizada de 300 °C a 650 °C em passos de 50 °C, começando da temperatura mais alta para a mais baixa; o sistema permaneceu em torno de 40 min em cada patamar. A composição em fase gasosa foi de 0,967 He : 0,024 H_2O : 0,008 EtOH, resultando em uma relação molar $H_2O/EtOH$ de 3, alimentados por

saturadores ($P_{EtOH}=2.75$ kPa e $W_{cat}/F_{EtOH}=114.7$ g_{cat} min g_{EtOH}⁻¹). O efluente foi analisado por cromatografia gasosa (Agilent 7890A), com detector FID para os compostos orgânicos e TCD para os gases permanentes. Uma coluna capilar HP-1 (100% dimetilpolisiloxano) ligada ao FID foi usada para separar etanol, acetaldeído, metano, etileno e outros possíveis compostos de cadeia maior. Os gases H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e etileno foram separados por colunas plot HP-Plot Q (poliestireno-divinilbenzeno) e Molsieve 5A em série. A fração molar de espécies i , y_i , foi calculada usando a equação 3.10.

$$y_i(\%) = \frac{F_i}{\left(\sum_{j=1}^N F_j\right)} \times 100 \quad (3.10)$$

onde F_i é a vazão molar do componente i (em mol s⁻¹). O grau conversão de etanol (χ_{EtOH}) foi estimada com base na equação 3.11.

$$\chi_{EtOH}(\%) = \frac{(F_{EtOH,0} - F_{EtOH,i})}{F_{EtOH,0}} \quad (3.11)$$

onde $F_{EtOH,0}$ é a vazão molar de etanol na entrada do reator e $F_{EtOH,i}$ a vazão molar na saída do reator.

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada para RVE conforme se segue. As amostras (120 mg) foram reduzidas como anteriormente, colocadas em reação a 550 °C, permanecendo por 6h sob atmosfera de RVE. A quantidade de carbono acumulada após 6h de reação foi avaliada por termogravimetria, em um equipamento SDT Q600 da TA Instruments. Cerca de 20 mg de amostra foram aquecidos da temperatura ambiente a 1000 °C sob atmosfera de ar sintético (30 mL min⁻¹). A taxa de carbono (r_C) foi estimada de acordo com a equação 3.12.

$$r_C = \frac{m_C}{m_{cat}t} \quad (3.12)$$

onde m_C é a massa de carbono calculada pela integração do pico da primeira derivada dos termogramas, m_{cat} a massa de catalisador usada nos testes e t o tempo em horas.

Para trazer luz à rota reacional da RVE, Dessorção de Etanol à Temperatura Programada (TPD) foi realizada sobre alguns catalisadores e o suporte.

O TPD de etanol adsorvido foi realizado na mesma unidade dos testes de TPR e da quimissorção. Os catalisadores (150 mg) foram reduzidos da mesma forma que nos testes de quimissorção (750 °C por 1h), resfriados sob fluxo de He à 50 °C e pulsos de 0.5 mL de etanol saturado em He (0,3 etanol: 0,7 He, $P_{sat}=12.8$ kPa) foram admitidos, por meio de uma válvula de seis vias, à amostra em intervalos de 2 min sob fluxo de He. Foram admitidos 15 pulsos de etanol nestas condições. Após os pulsos as amostras foram purgadas com He por 30 min para limpeza do etanol fracamente adsorvido. Sequencialmente, a amostra foi aquecida sob vazão de 30 mL de He até 900 °C, e os gases foram analisados por espectrometria de massas (QMS 220, Pfeiffer). As relações massa/carga analisadas foram: 2 (H_2), 12 (CO),

15 (CH_4), 18 (H_2O), 27 (C_2H_4), 29 (acetaldéido), 31 (etanol) e 44 (CO_2). Estas relações foram escolhidas de forma a evitar sobreposição de massas vindo de diferentes fragmentos; as intensidades de outros fragmentos como etano, acetona, entre outros, eram muito baixas para serem consideradas.

A Tabela D.1, Apêndice D, traz a probabilidade de quebra em diferentes fragmentos de moléculas possíveis de serem observadas em um experimento de TPD de etanol. Ela foi construída a partir de dados disponíveis na base NIST (*National Institute of Standards and Technology*), dos Estados Unidos. No Apêndice também são exibidos os espectros de massas de cada um dos componentes analisados com ionização por impacto de elétrons. Conforme pode ser observado, nesta configuração de ionização, existe uma dificuldade em se atribuir os fragmentos de compostos como metano, acetaldéido, etanol, etileno. Isto ocorre porque o impacto de um feixe de elétrons pode quebrar as moléculas em vários fragmentos, e em muitos casos, pode haver sobreposição entre fragmentos vindos de diferentes moléculas. Neste trabalho, o cuidado de evitar atribuir fragmentos que pudessem ser originados de mais de uma molécula foi tomado, com base nos dados da Tabela D.1. Embora não se trate especificamente do equipamento e condições de ionização utilizadas aqui, estas relações se mostram confiantes.

3.3.2 Reforma Oxidativa do Etanol

A estabilidade dos catalisadores também foi avaliada para a reforma oxidativa do etanol (ROE). Devido ao alto acúmulo nas amostras com 15% de metal em condições de RVE, a estabilidade foi avaliada com adição de O_2 , para avaliar se estas amostras podem ter alguma utilização prática na reforma do etanol. Os experimentos de ROE foram realizados no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia, no Rio de Janeiro. As reações foram feitas em reator de quartzo (8 mm d.i. e 230 mm de comprimento). Os catalisadores (20 mg ou 40 mg), com tamanho de grão menor que 100 μm foram diluídos com 60 mg de SiC e acondicionados no reator. As amostras foram reduzidas da temperatura ambiente a 750 °C, com taxa de 10 °C min^{-1} sob uma vazão de H_2 de 30 mL min^{-1} , e mantidas nesta temperatura por 1h. As amostras foram então resfriadas a 500 °C sob fluxo de H_2 e a alimentação foi trocada para a mistura da ROE. A vazão total foi de 60 mL min^{-1} , e a composição na fase gasosa utilizada de 2,5% etanol: 7,5% H_2O : 1,25% O_2 , com N_2 utilizado como balanço, obtendo uma relação molar de H_2O : 1 EtOH: 0.5 O_2 . A relação W/F_{EtOH} utilizada foi de 17 $g_{cat} min g_{EtOH}^{-1}$ para os catalisadores com teor mássico de 15% e de 34 $g_{cat} min g_{EtOH}^{-1}$ para os catalisadores contendo 8% de metal, para garantir a conversão de etanol em níveis comparáveis de metal. Para comparação, uma amostra com teor metálico de 8% foi avaliada com baixo tempo de residência. A reação ROE foi medida à 500 °C durante 28h. O efluente foi analisado *online* por cromatografia gasosa, com um microGC Agilent 3000A, equipado com detector TCD e colunas Molsieve 5A, PlotQ e OV-1.

3.4 Estudo *in-situ* da Reforma do Etanol

A avaliação da estrutura dos catalisadores e estado de oxidação em condições reacionais foi realizada tanto em atmosfera de reforma a vapor (RVE) e de reforma oxidativa do etanol (ROE). Espectros de XANES com resolução em temperatura foram obtidos durante aquecimento nas duas reações, e EXAFS foi realizado em três diferentes patamares (350, 450 e 550 °C) sob atmosfera de RVE.

Após etapa de ativação (redução dos catalisadores) a 750 °C por 1h, que foi estudada também por XANES, e descrita anteriormente, as amostras foram resfriadas sob fluxo de He; então em temperatura ambiente a corrente de RVE foi alimentada ao reator por meio de saturadores, respeitando o tempo de residência e composição em fase vapor dos testes catalíticos, e o efluente do reator foi analisado por espectrometria de massas (Pfeiffer Omnistar). Os catalisadores foram aquecidos até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 min, e novamente aquecidos à 550 °C, por mais 30 min. O mesmo procedimento de combinação linear foi utilizado para avaliar o comportamento redox em função da temperatura de reação.

Para os testes de XANES-ROE, as amostras foram reduzidas conforme descrito anteriormente. As amostras foram então resfriadas à temperatura ambiente sob vazão de He, e em temperatura ambiente a mistura de ROE foi admitida (100 mL min⁻¹) contendo $H_2O : EtOH : O_2$ nas frações molares de 3:1:0.5. Os espectros de XANES-ROE foram adquiridos durante aquecimento até 500 °C, permanecendo 30 min nesta temperatura, e então aquecidas à 550 °C por mais 30 min.

A reação RVE foi avaliada também por EXAFS, na linha de luz XAFS1, para os catalisadores com teor metálico de 8% nas temperaturas de 350, 450 e 550 °C, escolhidas com base nas medidas de atividade catalítica. Por volta de três espectros foram medidos em torno das bordas de absorção K de Co e Ni. O modelo assumido para ajuste foi o mesmo descrito anteriormente. O efluente da reação foi analisado por espectrometria de massas também. No catalisador bimetálico 4Co4Ni, foram realizados dois experimentos de RVE, um na borda K do Ni e outro na borda K do Co.

Capítulo 4

Estrutura e Natureza de Sítio Catalítico

4.1 Características físico-químicas dos precursores calcinados

4.1.1 Propriedades texturais

A Tabela 4.1 reúne os dados obtidos de área superficial, volume e diâmetro de poros. A Figura 4.1 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para suporte e catalisadores 15Ni e 8Ni. As outras amostras com teor total de 8% e de 15% de metal mostraram perfil muito semelhante aos respectivos catalisadores de Ni exibidos na Figura 4.1.

A área superficial encontrada para o suporte foi de aproximadamente $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A adição de 8% de metal causou uma pequena queda na área superficial, especialmente para o catalisador 8Ni, no qual a área encontrada foi de c.a. $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, além de uma pequena obstrução dos poros. Com adição de 15% de metal, observou-se uma queda significativa na área superficial, que foi de em torno de $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para uma faixa de $60\text{-}90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; e também um maior bloqueio de poros (Tabela 4.1). Foi possível observar no suporte e catalisadores isotermas do tipo IV, típico de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC; para o suporte, o *loop* de histerese é semelhante ao tipo H3. Já a adição de metal muda o tipo de histerese para próxima do tipo H4, segundo a classificação da IUPAC.

Esta diminuição na área superficial pode ser devida tanto à maior quantidade de nanopartículas de Co e Ni, mas também a um possível maior tamanho de partícula nas amostras com 15% de metal, em comparação às amostras com 8% de teor metálico. O formato das isotermas de adsorção obtidas ser devido a uma maior irregularidade criada pelas nanopartículas de óxido de metal. A presença de isotermas do tipo IV com *loop* do tipo H4 está relacionada à irregularidade nos poros, o que é esperado para este material [16, 57].

Tabela 4.1: Propriedades texturais dos catalisadores calcinados. S_{BET} , área superficial, V_{poro} o diâmetro médio de poros e d_{poro} o diâmetro médio de poros.

Catalisador	Propriedades texturais		
	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{poro} ($cm^3 g^{-1}$)	d_{poro} (nm)
$MgAl_2O_4$	168	0,17	4,0
15Ni	60	0,15	6,2
4Co11Ni	70	0,12	6,5
7.5Co7.5Ni	87	0,15	7,0
11Co4Ni	96	0,13	6,8
15Co	92	0,13	5,5
8Ni	94	0,16	8,6
2.5Co5.5Ni	113	0,13	4,5
4Co4Ni	123	0,16	5,0
5.5Co2.5Ni	147	0,15	4,0
8Co	120	0,16	5,2

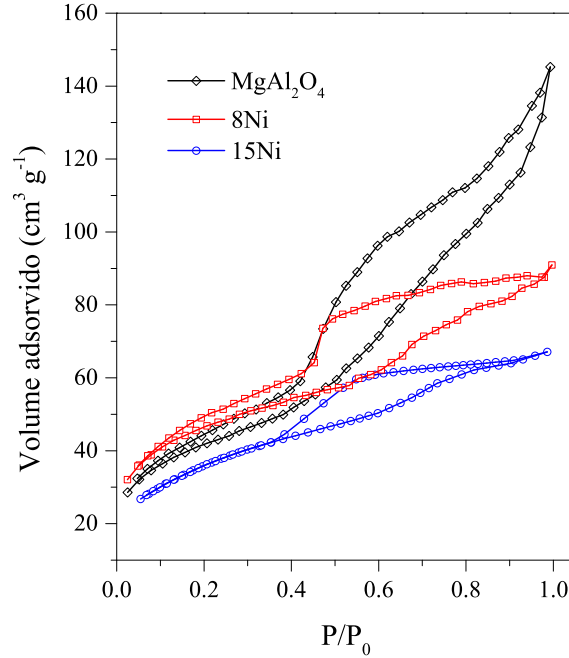


Figura 4.1: Isotermas de adsorção-desorção de N_2 para suporte e amostras 15Ni e 8Ni calcinados.

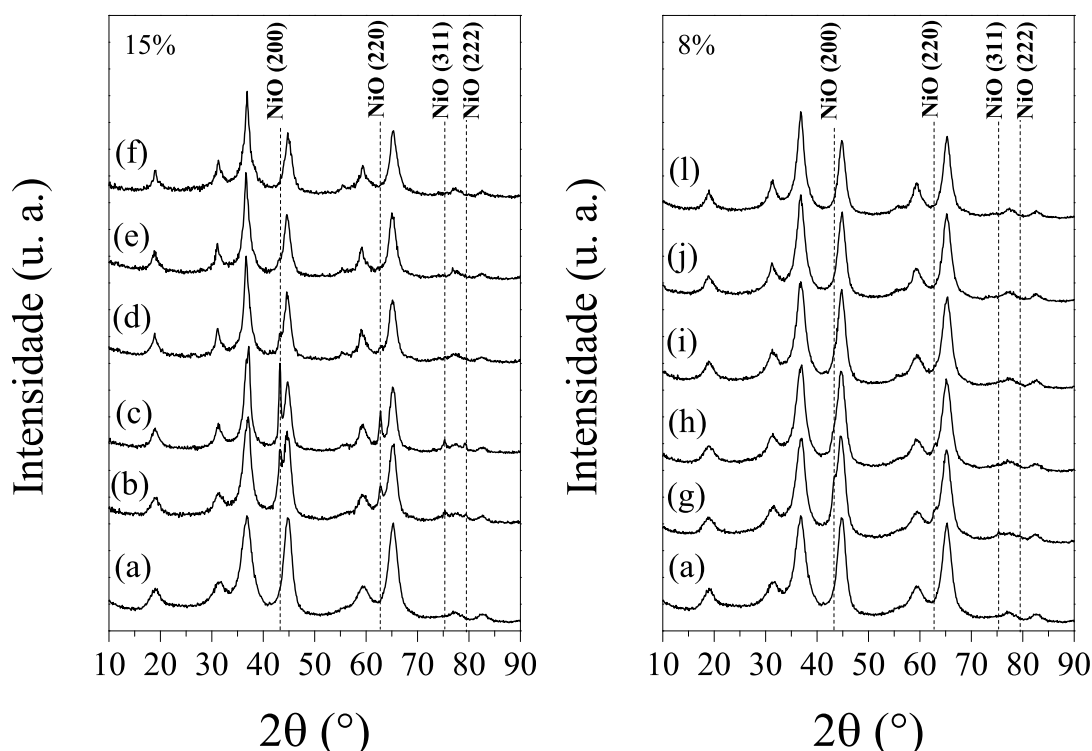


Figura 4.2: Padrões de difração do suporte (a) e catalisadores calcinados: (b) 15Ni, (c) 4Co11Ni, (d) 7.5Co7.5Ni, (e) 11Co4Ni, (f) 15Co, (g) 8Ni, (h) 2.5Co5.5Ni, (i) 4Co4Ni, (j) 5.5Co2.5Ni e (l) 8Co. As reflexões do NiO *fcc* foram marcadas na figura.

4.1.2 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X convencional realizadas sobre os catalisadores e o suporte calcinados são exibidas na Figura 4.2. O difratograma do suporte (Fig. 4.2a) exibiu reflexões típicas de $MgAl_2O_4$ de fase cúbica, estrutura conhecida como espinélio puro. Nas amostras calcinadas, além das reflexões relativas ao suporte, exibiram reflexões devidas à fase NiO cúbico de face centrada em 15Ni, 4Co11Ni, 7.5Co7.5Ni e 8Ni; nas outras amostras contendo Co, 11Co4Ni, 15Co, 4Co4Ni e 8Co, somente as reflexões de espinélio puderam ser observadas. Este padrão de difração é característico do encontrado em catalisadores suportados, e indica a formação de partículas de óxidos de Ni, CoNi e Co (após calcinados).

Nos catalisadores bimetálicos com teor de 15% os picos de NiO *fcc* foram observados somente nos catalisadores 4Co11Ni e 7.5Co7.5Ni, enquanto o que tem maior concentração de Co (11Co4Ni) apresentou somente as reflexões relativas a espinélio. Interessante notar que no catalisador 7.5Co7.5Ni (Fig. 4.2d) as reflexões devidas a NiO são pouco intensas, o que mostra que o espinélio $NiCo_2O_4$ pode ser formado.

Devido à proximidade nos parâmetros de rede dos espinélios de Co (Co_3O_4 , no qual

$a = 8.084 \text{ \AA}$) e CoNi ($NiCo_2O_4$, no qual $a = 8.114 \text{ \AA}$) com os do suporte ($a = 8.089 \text{ \AA}$), a estimativa do tamanho de cristalito, baseado na equação de Scherrer, e estimativa dos parâmetros de rede experimentais não podem ser realizada com base na difração de pó convencional, considerando ainda um sistema nanoestruturado. No entanto, percebeu-se que as reflexões em 36° e 45° , principalmente, tiveram suas intensidades relativas variadas em relação ao suporte, principalmente nos catalisadores com maior teor de Co (Fig. 4.2 d-f e Fig. 4.2 j,l), indicando a cristalização das espécies de espinélio nestas amostras.

No catalisador 8Ni notadamente as reflexões de NiO são menos intensas que no respectivo de 15%; já nos bimetálicos com teor de 8% não foi possível observar esta reflexão, como nos seus respectivos em 15%. Esta diminuição indica uma menor cristalinidade destes materiais, que é indício de menores tamanhos de partícula. A diminuição das intensidades das reflexões de NiO nos catalisadores bimetálicos indicam que as estruturas de NiO e $NiCo_2O_4$ são esperadas dependendo da composição, sendo que o Ni deve ser incorporado à ao espinélio conforme o teor de Co aumenta. Estes resultados concordam com dados obtidos em literatura para catalisadores a base de Co e Ni [57, 59, 56, 100, 101].

Para avaliar melhor a estrutura dos precursores, as medidas de difração de raios X foram realizadas em diferentes comprimentos de onda, antes da borda de absorção de Co (7,7 keV) e Ni (8,3 keV), e em regiões de energia nas quais a intensidade difratada não sofresse influência de absorção e fluorescência pela própria amostra. Isto resultou em um maior "contraste" entre as espécies de óxidos de Ni e Co e do suporte.

Na Figura 4.3 são exibidas as diferenças de intensidades dos difratogramas dos catalisadores e suporte, das amostras calcinadas com teor metálico de 15% e 8%, além de difratogramas padrão de possíveis espécies presentes. Quanto maior a intensidade da diferença, maior a cristalinidade da espécie com relação ao suporte. Foi possível verificar que os catalisadores com 15% de metal (Fig. 4.3f-h) exibiram maior intensidade que os de 8% (Fig. 4.3a-e), o que pode ser resultado tanto da maior concentração dos óxidos de Co e Ni quanto do tamanho de cristalito destas fases. Nos catalisadores monometálicos 15Ni e 8Ni, foi possível verificar reflexões de baixa intensidade devidas a espécies de espinélio em c.a. 2.6 \AA^{-1} , que podem ser relacionadas a $NiAl_2O_4$.

A interação de cátions de Ni^{2+} com o suporte é relatada em diversos trabalhos da literatura [57, 102, 103, 104]. Conforme Co foi adicionado aos catalisadores, não foi possível distinguir nestes dados se as espécies de espinélio formado são de aluminatos de Ni ou Co ($CoAl_2O_4$ e $NiAl_2O_4$), o que seria um resultado de forte interação com suporte, ou os espinélios de Co (Co_3O_4) e misto de Co-Ni ($NiCo_2O_4$). É interessante notar, no entanto, que as reflexões devidas ao NiO fcc diminuíram conforme a concentração de Co foi aumentada. Isto indica mais uma vez que a fase mista $NiCo_2O_4$ foi formada, como descreve Kuboon e colaboradores [100].

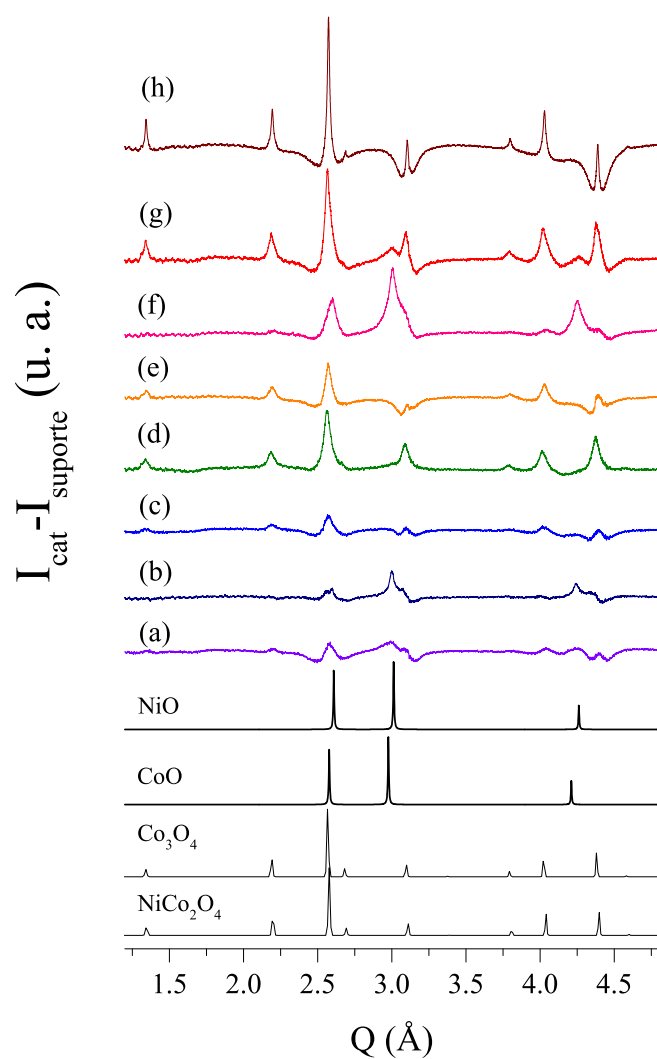


Figura 4.3: Resultado da subtração entre os padrões de difração dos catalisadores calcinados e suporte. (a) 8Ni, (b) 2.5Co5.5Ni, (c) 4Co4Ni, (d) 5.5Co2.5Ni, (e) 8Co, (f) 15Ni, (g) 7.5Co7.5Ni e (h) 15Co. Os difratogramas padrão das espécies de óxido mais prováveis foram incluídas para melhor entendimento.

4.1.3 Espectroscopia de fotoemissão por raios X

Na Figura 4.4 são apresentados os espectros de XPS nas regiões de Ni $2p_{3/2}$ e Co $2p_{3/2}$ para as amostras calcinadas de Co-Ni com teor metálico de 15% e 8%.

Na região do Ni $2p_{3/2}$, observou-se a presença de dois picos principais, um primeiro pico centrado em c.a. 855 eV e o pico satélite, devido a efeitos de estado final no processo de fotoemissão, em energias de ligação de aproximadamente 6 eV acima do primeiro pico (Fig. 4.4a). O espectro obtido é característico da fotoemissão de elétrons provenientes do nível $2p_{3/2}$ de NiO [105, 106, ?, 107].

O pico principal atribuído a espécie de Ni^{2+} pode ser decomposto em duas componentes. A primeira, centrada em aproximadamente 854,5 eV e identificada como *A*, pode estar relacionada a clusters de NiO_6 de coordenação octaédrica, representativos do *bulk* [106]. Já a segunda, em c.a. 1,5 eV acima da primeira, identificada como *B*, pode ser resultado de flutuações de carga em clusters de NiO_5 de coordenação piramidal [106], na superfície. A literatura relata que o efeito de superfície e delocalização contribuem para o espectro de XPS de Ni 2p em nanoestruturas de NiO, sendo que a relação de componentes de baixa coordenação/*bulk* é significativamente aumentada nesses materiais. O NiO é um óxido no qual o estado fundamental é uma mistura de configurações $3d^8$, $3d^9L$ e $3d^{10}L^2$, onde L denota uma vacância de oxigênio no sítio ligante, segundo Preda e colaboradores [106] e D'Addato e colaboradores [108].

Na Tabela 4.2 são apresentadas as energias de ligação para as regiões de Co e Ni $2p_{3/2}$ e composição na superfície das amostras calcinadas. Interessante que a relação de áreas entre as componentes de baixa coordenação (*B*)/*bulk* (*A*) na região do Ni aumentou significativamente com diminuição do teor metálico de 15% para 8%, e com adição de Co, sendo que no catalisador 4Co4Ni, a relação foi a maior encontrada, de 1,9, indicando uma maior presença da espécie de Ni de baixa coordenação. Além disso, na amostra 8Ni, percebeu-se um deslocamento de 0,3 eV para maiores energias de ligação nas duas componentes conforme o teor de Ni foi diminuído. Este deslocamento pode estar relacionado à uma maior interação entre Ni e a superfície do suporte, como descrito por Andonova et al., Natesakhawat et al. e Han et al. para catalisadores de Ni/Al_2O_3 [57, 109, 110], no qual espécies de Ni^{2+} com alta interação com suporte foram atribuídas, resultando em aluminato de Ni, $NiAl_2O_4$, o que causou uma elevação nos valores de energia de ligação na região 2p do Ni. A presença do pico em energia mais alta também pode ser um indicativo da formação de espinélio $NiCo_2O_4$ na superfície das amostras bimetálicas, sobretudo em 4Co4Ni (que exibiu a maior variação). Este deslocamento, que é devido a espécies com uma maior valência, pode ser resultado da interação com Co, e foi previamente por Zhang e colaboradores [111].

Na região do Co $2p_{3/2}$ (Figura 4.4b), os espectros obtidos exibiram, em geral, a presença de um pico principal centrado em c.a. 780 eV, assinalado como *C*, e a estrutura de satélites de baixa intensidade em c.a. 784-788 eV, assinalados como *S'*. A primeira componente (*C*), o pico

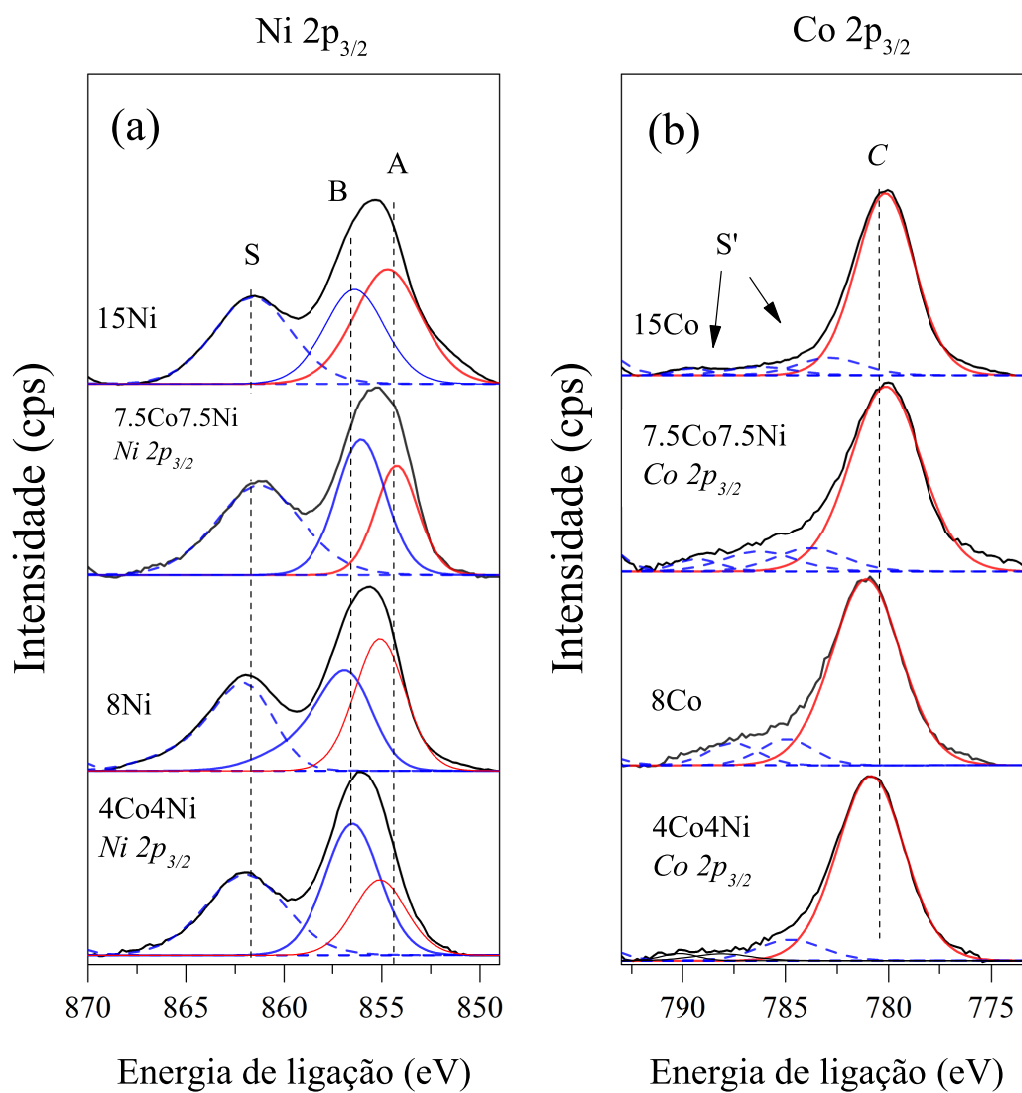


Figura 4.4: Espectros de XPS dos catalisadores calcinados de Co, Ni e bimetálico com teor metálico de 15% e 8% nas regiões do Ni 2p_{3/2} e Co 2p_{3/2}

Tabela 4.2: Energias de ligação de Ni e Co $2p_{3/2}$, composição na superfície e relação Ni superfície/bulk para os catalisadores calcinados

Catalisador	Energia de ligação (eV)			Composição (%)				Relação Ni_{sup}/Ni_{bulk}	
	$Ni\ 2p_{3/2}$		$Co\ 2p_{3/2}$	Ni	Co	Al	Mg		
	A	B	C	A	B	C	B/A		
15Ni	854,7	856,4		4,2	3,1		16,5	20,6	0,7
7.5Co7.5Ni	854,2	856,1	780,1	1,0	1,4	2,5	20,9	12,4	1,4
15Co			780,2			4,7	18,5	11,3	
8Ni	855,0	856,7		3,8	3,4		21,3	10,3	0,9
4Co4Ni	855,1	856,5	780,5	0,7	1,3	2,2	22,7	14,0	1,9
8Co			781,1			1,5	23,9	17,9	

principal, tem sido relatada como espécies de Co^{3+} , presentes no espinélio Co_3O_4 [112, 113] nas amostras 15Co e 8Co, e $NiCo_2O_4$ para os bimetálicos 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni, Fig. 4.4b [57].

A estrutura mais complexa da fotoemissão de CoO é resultado da natureza da banda de valência produzido por Co^{2+} de spin alto. Este caráter surge da sobreposição de orbitais de valência de O 2p, permitindo transferência de carga de O 2p para Co 3d, levando a possíveis estados finais diferentes no mecanismo de fotoemissão. Estes efeitos não estão presentes em espécies de spin baixo, Co^{3+} com coordenação octaédrica, ou Co^{2+} de coordenação tetraédrica, típicas do espinélio Co_3O_4 [113]. Assim, o espectro de espinélio Co_3O_4 apresenta um pico mais fino e satélites de baixa intensidade, como os encontrados na Fig. 4.4b.

Além disso, as energias de ligação do pico principal obtidas foram ligeiramente deslocadas para maiores energias de ligação em comparação com o valor reportado para referências de Co_3O_4 , de 779,9 eV. Isto pode ser resultado de espécies de Co interagindo com suporte e com alta dispersão, conforme relatam Andonova et al. [57] e Noronha et al. [114].

Os dados de XPS sugerem uma interação dos óxidos de Co e Ni com o suporte conforme o teor metálico diminui de 15% para 8%, em geral. Os valores de energia de ligação sofreram um deslocamento para maiores energias, indicando um ambiente mais deficiente em elétrons, que pode ser resultado de transferência de elétrons entre espécies de óxi e suporte. Uma maior dispersão das estruturas de óxido, clusters ou partículas, pode ter sido alcançada, como reflexo de uma maior interação com o suporte $MgAl_2O_4$. No entanto, a partir dos dados, não é possível concluir se existe formação de espécies de superfície de aluminatos de Ni e Co ($NiAl_2O_4$ e $CoAl_2O_4$), e mesmo se nos catalisadores bimetálicos ocorreu a formação de um espinélio de $NiCo_2O_4$ em superfície.

4.1.4 Espectroscopia de absorção de raios X próximo da borda

A Figura 4.5 apresenta os dados de XANES dos catalisadores calcinados nas bordas $L_{3,2}$ do Co e Ni. Os espectros se assemelham, em geral, aos óxidos Co_3O_4 e NiO. Entretanto, foi

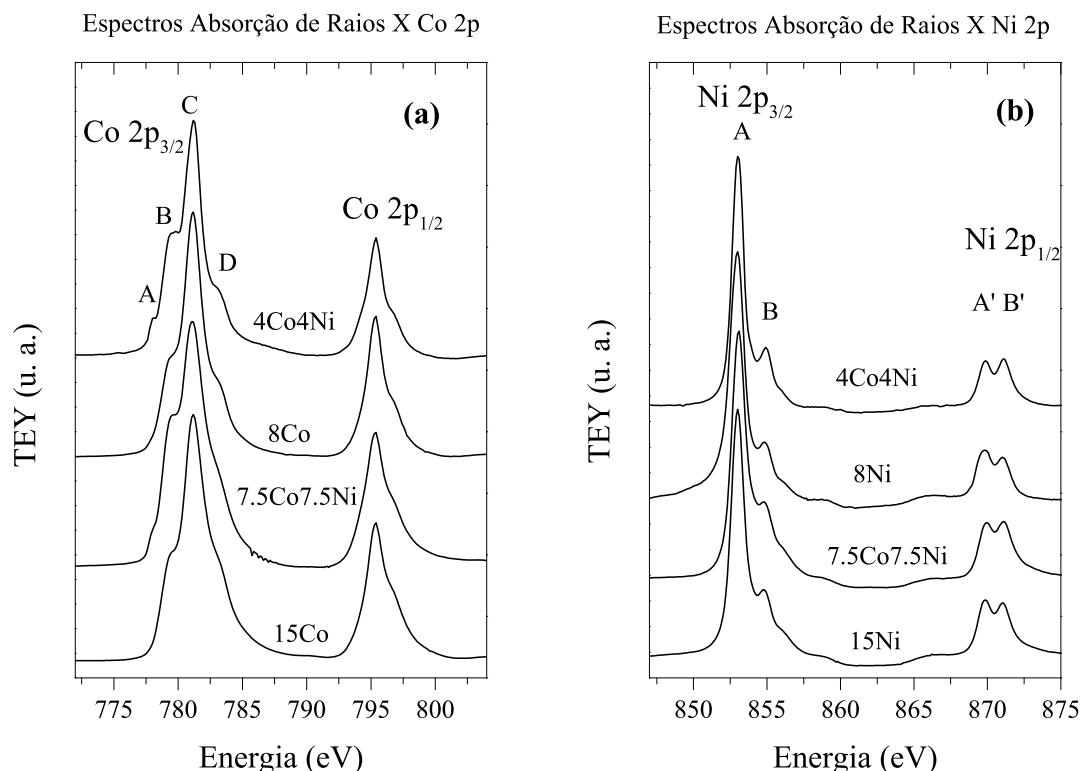


Figura 4.5: Espectros de absorção nos níveis 2p de Co e Ni obtidos para os catalisadores calcinados com teor metálico de 15% e 8%.

possível observar que nos catalisadores bimetalicos, na borda $L_{3,2}$ do Co em ambos os teores metálicos, a presença de um ombro na região de baixa energia (aproximadamente 778 eV), que foi assinalado por A (Fig. 4.5), e o sinal em aproximadamente 780 eV, assinalado por B, mais pronunciado em comparação com os catalisadores monometálicos. Estes formatos podem indicar uma maior presença de cátion Co^{2+} [115]. No espectro referente ao nível 2p do Ni as diferenças são mais sutis, mas foi possível ver que o pico B' foi mais intenso nos catalisadores bimetalicos do que nos respectivos monometálicos, podendo representar a espécie Ni^{3+} , conforme descrito em literatura [?].

Para avaliar a estrutura dos espectros foram realizados cálculos de multipletos, utilizando configurações eletrônicas possíveis, assim como a soma destas configurações para obter as contribuições de cada espécie de óxido. Na Figura 4.6, o painel inferior mostra os espectros de XAS de Co 2p (bordas $L_{3,2}$), para dois casos: Co^{2+} em simetria tetragonal, e com estado eletrônico spin alto, e Co^{3+} em simetria octaédrica, e com estado eletrônico de spin baixo. Também é mostrado o cálculo para Co^{2+} na estrutura CoO (Fig. 4.6a, curva azul). O painel superior apresenta diferentes combinações destas contribuições, desde $2Co^{3+} + 1Co^{2+}$, que é o caso do espinélio Co_3O_4 , até $1Co^{3+} + 1Co^{2+}$, que seria o caso de $NiCo_2O_4$, se o Ni

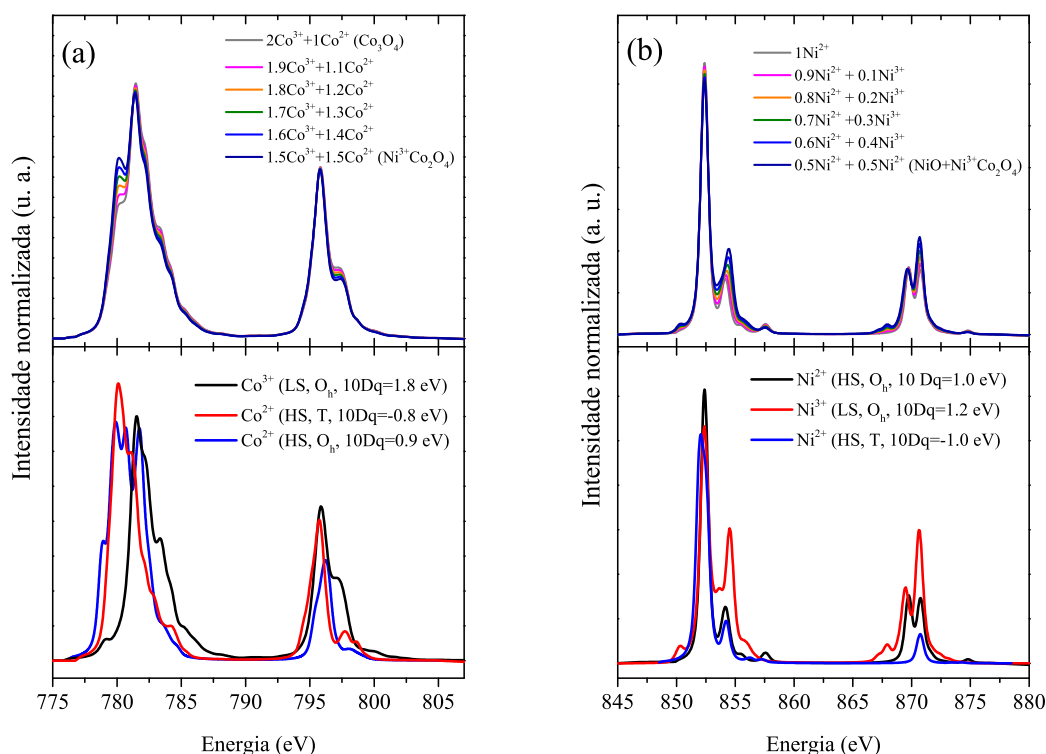


Figura 4.6: Espectros de XAS calculados para Ni 2p com contribuições de Co^{2+} e Co^{3+} (a) e Ni^{2+} e Ni^{3+} (a), no painel de cima. O painel de baixo apresenta as espécies calculadas para Co^{2+} octaédrica (O_h), Co^{2+} tetraédrica (T) e Co^{3+} octaédrica em (a) e no painel de baixo em (b) são apresentados os espectros calculados de Ni^{2+} octaédrico e tetraédrico e Ni^{3+} octaédrico species.

substituísse um dos cátions Co^{3+} , sendo portanto Ni^{3+} . O resultado da substituição de Co^{3+} por Ni^{3+} na estrutura espinélio foi refletido no aumento do ombro de baixa energia, que é visto no espectro observado em c.a. 778 eV (Fig. 4.5a).

A Fig. 4.6 exibe no painel inferior os espectros de XAS calculados de Ni 2p (bordas $L_{3,2}$), para dois casos: Ni^{2+} em simetria octaédrica, e com estado eletrônico de spin alto, e Ni^{3+} em simetria octaédrica, e com estado eletrônico de spin baixo. O painel superior apresenta diferentes combinações destas contribuições, desde Ni^{2+} puro, que é o caso do sistema NiO, até $1\text{Ni}^{3+} + 1\text{Ni}^{2+}$, que seria o caso de $\text{NiO} + \text{NiCo}_2\text{O}_4$. O resultado disso no espectro observado foi a mudança da intensidade relativa entre as estruturas tanto da borda L3 como da L2, Fig. 4.5.

A presença relativa de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ do ponto de vista do espectro de Co 2p pode ser verificada pela diminuição/aumento do ombro em 778 eV, que está diretamente relacionado com a quantidade de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. O ombro mais intenso indica maior quantidade de Co^{2+} , o que significa que Co^{3+} foi substituído por Ni^{3+} . No entanto, isso não descarta a possibilidade

de haver Ni^{2+} substituindo Co^{2+} . Os cálculos levam em conta a covalência com oxigênio, o que significa as espécies nominais Ni^{2+} , Ni^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} . O composição eletrônica do NiO é 79% Ni^{2+} ($3d^8$), 20% Ni^+ ($3d^9$) e 1% Ni^0 ($3d^{10}$). Já o Ni^{3+} em spin baixo é 34% Ni^{3+} ($3d^7$), 58% Ni^{2+} ($3d^8$), 7% Ni^+ ($3d^9$) e 1% Ni^0 ($3d^{10}$). Por isso os espectros de Ni^{2+} e Ni^{3+} são tão semelhantes.

A Figura 4.7A apresenta os espectros na borda K (nível 1s) do oxigênio para o suporte e catalisadores calcinados com teor metálico de 15% e 8%. O espectro da amostra monometálica de 15Ni exibiu sinais que podem ser atribuídos a NiO de simetria octaédrica. Para 15Co o espectro pode ser identificado com a espécie Co_3O_4 . No catalisador bimetálico 7.5Co7.5Ni, foram observados sinais que podem ser identificados como os óxidos NiO e Co_3O_4 , sendo quase uma combinação linear dos dois óxidos. Interessante, porém, nesta amostra surgiu um sinal em energia mais baixa, c.a. 533 eV, que pode ser atribuído ao oxigênio ligado a Ni^{3+} .

Com diminuição do teor metálico para 8% algumas diferenças foram observadas. De maneira geral as espécies de O ligado aos cátions de Ni e Co são menos intensas que nas respectivas amostras com teor metálico de 15% (Fig. 4.7A), reflexo da menor concentração destes óxidos. Na amostra 8Ni o formato da borda atribuído a oxigênio ligado a Ni^{2+} se desloca para maior energia, característica de geometria quadrado planar (Fig. 4.7), isto pode ser devido ao menor tamanho de partícula exibido nesta amostra, com possível maior quantidade de defeitos na superfície, que está correlacionado com os dados de XPS da Tabela 4.2. Já na amostra 8Co os sinais característicos de O ligado a Co^{3+} e Co^{2+} são mais bem definidos, e a relação entre os picos de Co^{3+}/Co^{2+} diminuiu em comparação com a amostra 15Co. Isto indica uma maior presença de cátions com carga +2 nesta amostra. A maior interação com suporte nesta amostra, caracterizada pelos ensaios de redução à temperatura programada (que serão exibidos a seguir), pode ser responsável pelo aumento da concentração de cátion 2+ em uma interface Co-O-Al. No catalisador 4Co4Ni o efeito de tamanho de partícula é visível na distribuição de cátions +3 e +2. Com a diminuição do tamanho de partícula a presença de Ni^{3+} , em 533 eV, aumentou consideravelmente (Fig. 4.7A).

O espectro exibido pelos catalisadores monometálicos de Ni exibiram o pico relacionado à oxigênio ligado à Ni^{2+} em 536,3 eV (15Ni) e 537 eV (8Ni), Fig. 4.7A. Segundo Mossanek et al. [94], o pico em maior energia está relacionado à Ni^{2+} de geometria piramidal, enquanto o de menor energia está relacionado à Ni^{2+} de geometria octaédrica. Embora nos espectros observados não tenha sido possível resolver este formato da borda de absorção, o deslocamento em energia do máximo deste formato indica uma maior presença de espécies de Ni^{2+} com geometria piramidal, concordando com os dados obtidos por XPS (4.4). Assim, a diminuição do teor metálico possivelmente causa uma diminuição do tamanho de partícula e mudança de estrutura eletrônica do óxido de Ni.

Os cálculos de XAS de O 1s são apresentados na Figura 4.7B e C. Os cálculos confirmam as espécies observadas experimentalmente, sobretudo no O 1s das amostras contendo Ni (Fig.

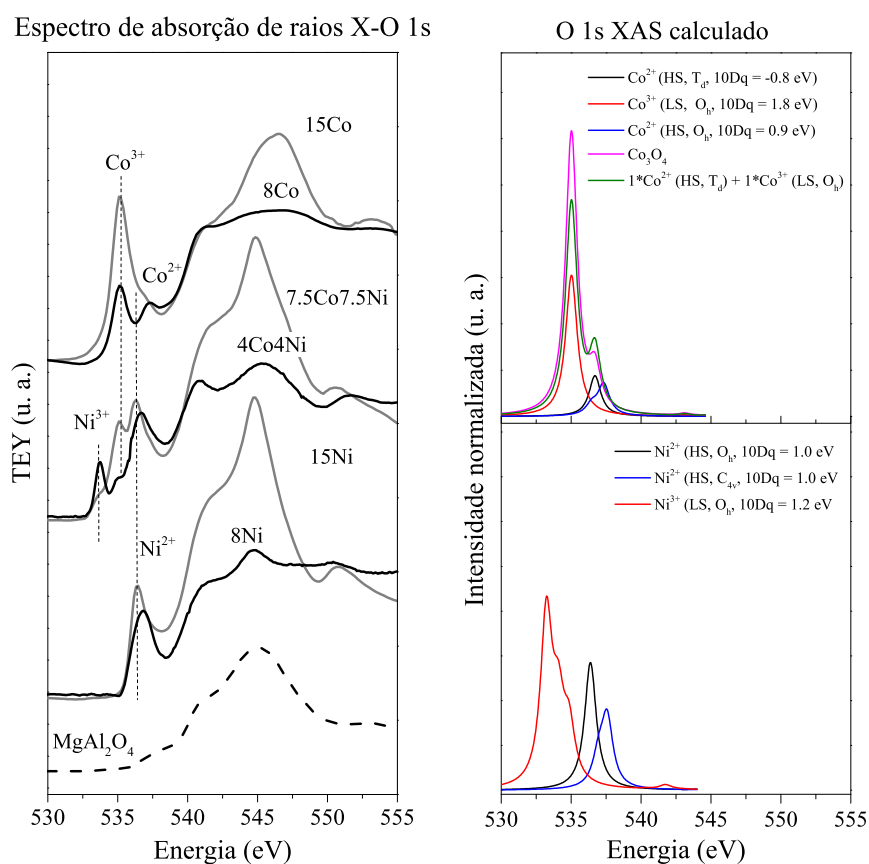


Figura 4.7: Espectros de XAS de O1s para suporte e catalisadores calcinados 15Ni, 7.5Co7.5Ni e 15Co (A) e cálculos de O 1s considerando estruturas eletrônicas óxidos de Co (B) e de Ni (C).

4.7C). Assim, o pré pico em baixa energia nos espectros de 7.5Co7.5Ni, que surge de O ligado ao cátion Ni^{3+} , confirma a presença do espinélio $NiCo_2O_4$ (Fig. 4.7A). Mossanek et al. também observaram este formato em outros materiais [94]. O pico observado nas amostras bimetálicas é relativo a Ni^{3+} (a separação em energia entre Ni^{2+} e Ni^{3+} concorda com esta afirmação) e a estrutura em 537 eV pode ser devida ao aumento relativo de Co^{2+} em relação a Co^{3+} .

Tabela 4.3: Propriedades estruturais dos catalisadores reduzidos a 750 °C. Parâmetro de rede (a), número médio de átomos, tamanho médio de partícula (d_{metal}) e dispersão aparente ($D_{aparente}$).

Catalisador	Propriedades estruturais			
	a (Å), metal ^a	d_{metal} (nm) ^b	Número de átomos ^c	$D_{aparente}$ (%) ^d
15Ni	3,522	16,8 (1,9)	226850	2,9
7.5Co7.5Ni	3,545	9,9 (1,9)	46001	4,0
15Co	3,549	11,0 (1,7)	75064	5,5
8Ni	3,524	5,2 (1,3)	6688	21,0
2.5Co5.5Ni	3,532			
4Co4Ni	3,535	4,2 (1,6)	3419	14,8
5.5Co2.5Ni	3,540			
8Co	3,548	4,9 (1,2)	5629	18,2

^a Obtido por DRX, pela reflexão (200) dos catalisadores após redução a 750 °C.

^b Obtido por TEM dos catalisadores reduzidos à 750 °C; valores entre parênteses representam o desvio padrão.

^c Estimado considerando geometria esférica, com base no tamanho médio encontrado por TEM.

^d Encontrado com base nos dados de tamanho de partícula, TEM, e no parâmetro de rede obtido por DRX das espécies metálicas.

4.2 Características físico-químicas dos catalisadores reduzidos

4.2.1 Difração de raios X

Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos à 750 °C são exibidos na Figura 4.8. Os dados mostraram que nanopartículas metálicas foram formadas, de estrutura cúbica em todos os casos. A reflexão (200), em torno de 3.55 \AA^{-1} , foi utilizada para obter o parâmetro de rede dos nanocristais metálicos, cujos dados estão reunidos na Tabela 4.3. Embora os catalisadores tenham se reduzido, a amostra 8Co (Fig. 4.8e) exibiu picos referentes ao óxido CoO remanescente e os picos referentes a Co metálico em menor intensidade do que nas outras amostras, o que é característico de nanopartículas pequenas com forte interação com suporte e, portanto, mais difíceis de serem reduzidas.

Analisando a reflexão (200), em torno de 3.55 \AA^{-1} , o vetor espalhamento Q variou conforme a composição de metal foi mudada, o que significa que a adição de Co mudou os parâmetros de rede do Ni, conforme demonstrado na Tabela 4.3, seguindo a lei de Vegard. A Figura 4.9 mostra a evolução do parâmetro de rede com a adição de Co. Esta lei empírica estabelece que existe uma relação linear entre o parâmetro de rede e concentração de componentes em uma solução sólida, para uma mesma temperatura [116]. Isto sugere a formação da liga entre os metais nos catalisadores bimetálicos. Os resultados mostram um pequeno aumento nos valores de parâmetro de rede para os catalisadores em comparação com os valores encontrados para celas *bulk* de 3.524 \AA para Ni e 3.540 \AA para Co cúbicos. O aumento do parâmetro de rede reforça

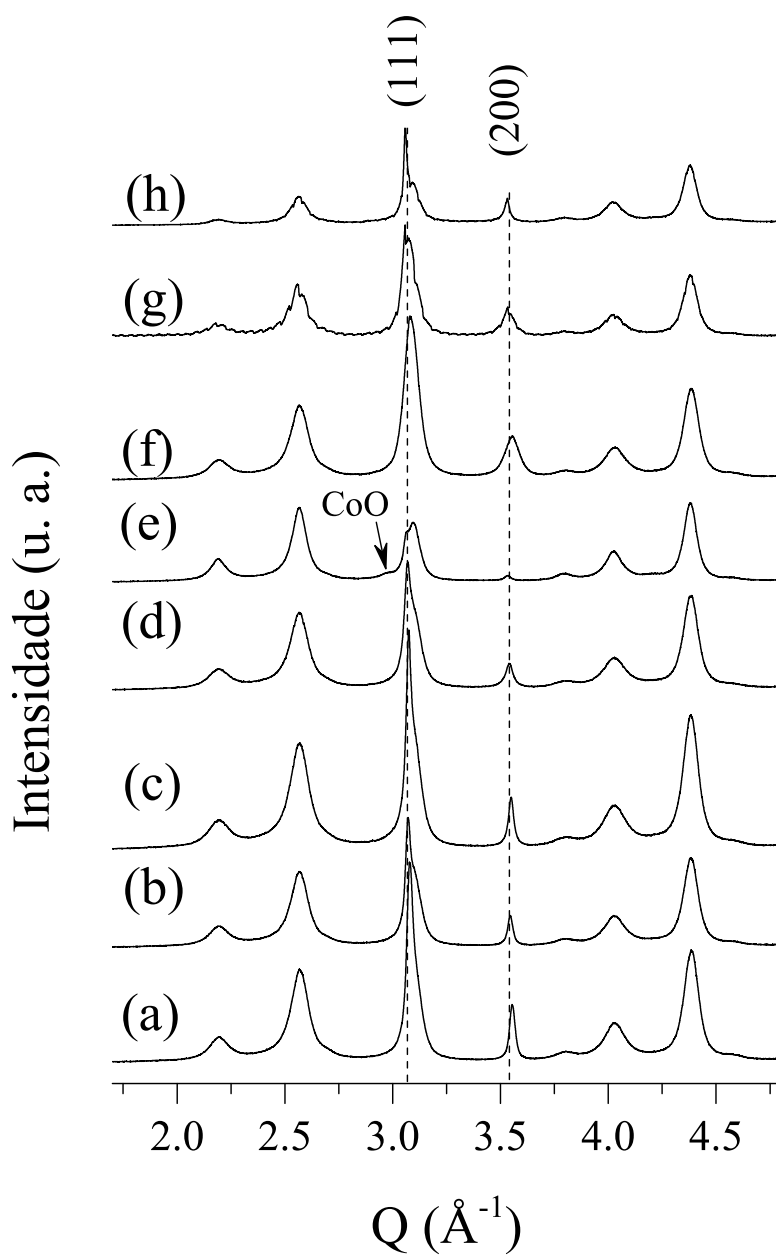


Figura 4.8: Padrões de difração dos catalisadores (a) 8Ni, (b) 2.5Co5.5Ni, (c) 4Co4Ni, (d) 5.5Co2.5Ni, (e) 8Co, (f) 15Ni, (g) 7.5Co7.5Ni e (h) 15Co, após redução à 750 °C. As reflexões devidas às espécies metálicas estão destacadas, além de um pico representando CoO remanescente na amostra 8Co (e).

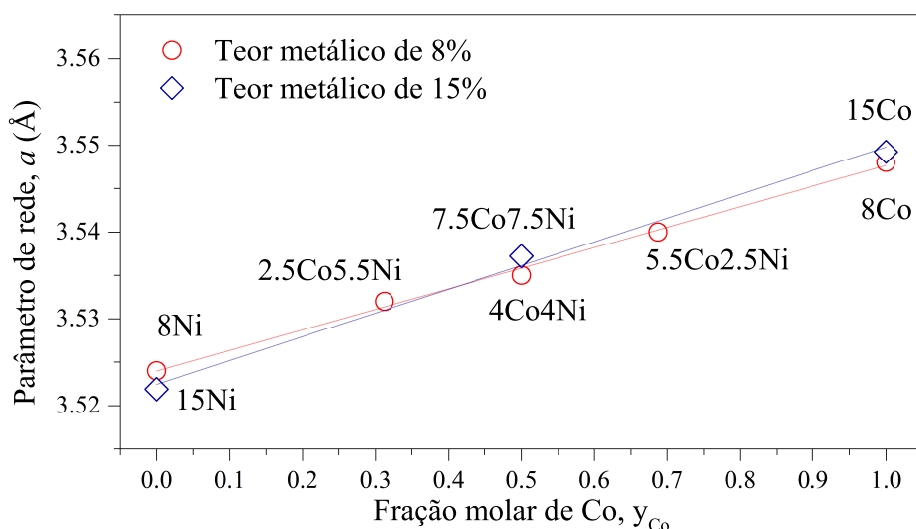


Figura 4.9: Variação do parâmetro de rede, com base na reflexão (200), de espécies metálicas em função da adição de Co, para os catalisadores reduzidos a 750 °C com teor metálico de 15% e 8%.

que nanopartículas foram formadas, exibindo relaxação de grão-superfície e microdeformações, propriedades típicas de nanomateriais, nas quais átomos da superfície e átomos vizinhos de sub-superfície assumem uma configuração estrutural sensivelmente diferente de *bulk* a fim de diminuir suas energias [117].

A reflexão (200) de Ni e Co por volta de 3.55 \AA^{-1} mostra ainda que a diminuição de intensidade ocorreu na ordem Ni > Co-Ni > Co, o que reflete a diminuição do tamanho de partícula metálica, confirmando os dados reunidos na Tabela 4.3. Além disso, nos catalisadores com teor total de metal de 8% os picos referentes a metal são notadamente mais finos. Apesar de a largura do pico ter relação com tamanho de cristalito, com base na equação de Scherrer (Equação 4.1, onde $B(2\theta)$ é a largura a meia altura de um determinado pico, K é a constante de Scherrer, λ o comprimento de onda da radiação incidente e L é o tamanho de cristalito), os dados de tamanho de partícula obtidos por microscopia de transmissão, discutidos a seguir, mostram que estes catalisadores tem partículas de tamanho significativamente menor (Tabela 4.3). Assim, pode-se especular que este comportamento exibido na difração de raios X para as amostras com 15% de metal se refira a uma larga distribuição de tamanhos de partícula, enquanto represente uma distribuição mais estreita para as de 8% de metal. Esta tendência foi observada por TEM (Figs. 4.10 e 4.11) e também por TPR (Fig. 4.18).

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (4.1)$$

Os valores de FWHM obtidos para a reflexão (200) mostram uma queda para os catalisado-

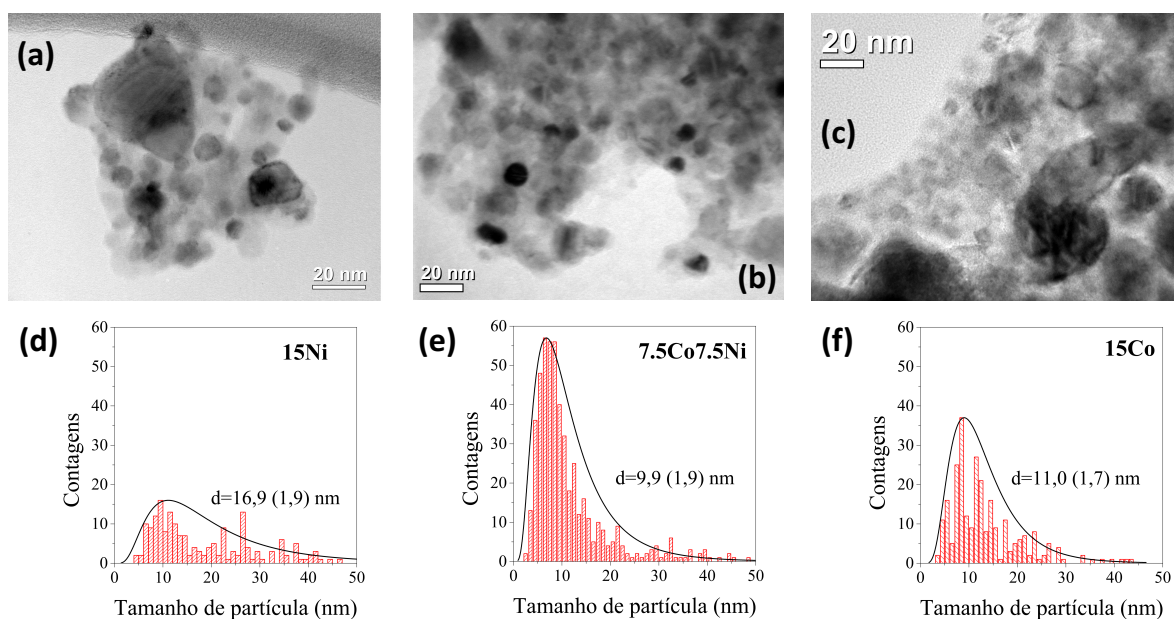


Figura 4.10: Imagens de TEM dos catalisadores 15Ni (a), 7.5Co7.5Ni (b) e 15Co (c) reduzidos a 750 °C e histogramas correspondentes (d-f)

res com teor de 15%, sobretudo os monometálicos de Ni, em comparação com os da série de 8%, e também em comparação com os catalisadores bimetálicos Co-Ni também ($9.22 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ para 15Ni e $3.59 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ para 8Ni, em comparação com $7.30 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ para 7.5Co7.5Ni e $3.34 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ para 4Co4Ni).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na Tabela 4.3 se encontram os dados de dispersão e tamanho de partícula, baseados nas imagens obtidas por TEM. O método para estimar a dispersão metálica leva em conta a dispersão de valores de tamanho de partícula para cada catalisador. A Figura 4.10 e Figura 4.11 apresentam imagens de microscopia de transmissão para os catalisadores reduzidos de teor metálico de 15% e 8%, respectivamente, com os respectivos histogramas de tamanhos de partícula. Evidentemente, conforme o tamanho de partícula metálica diminuiu, a partir da diminuição do teor metálico de 15% para 8%, a dispersão aparente aumentou de maneira significativa, indo de 5,5% para em torno de 3,0% conforme Co foi adicionado nos catalisadores de 15%, e para acima de 15% nos catalisadores de 8% de teor metálico. A discrepância entre os valores encontrados nas amostras 8Ni, 4Co4Ni e 8Co, em cuja série o catalisador 8Ni deveria apresentar a menor dispersão, devido ao maior tamanho médio de partícula, se deve possivelmente ao desvio padrão mais elevado para as amostras contendo Co.

As imagens de TEM mostraram que nanopartículas de Ni, Co e bimetálicas de CoNi formadas são em geral esféricas, embora algum facetamento pode ser observado em algumas

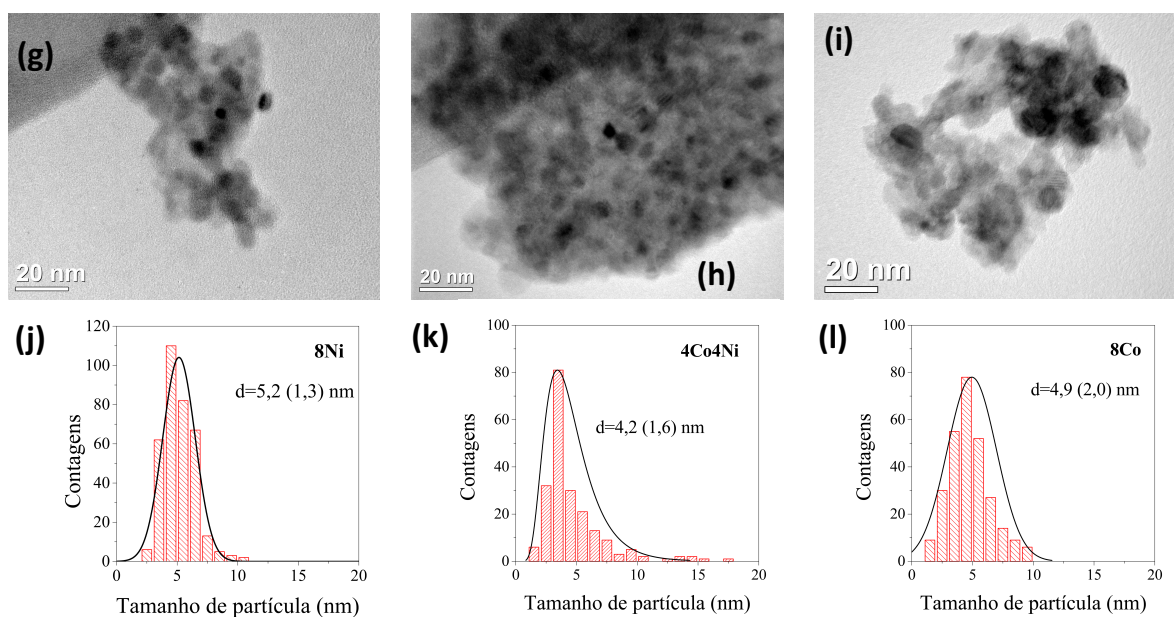


Figura 4.11: Imagens de TEM dos catalisadores 8Ni (a), 4Co4Ni (b) e 8Co (c) reduzidos a 750 °C e histogramas correspondentes (d-f)

nanopartículas. A Figura 4.12 exibe imagens de TEM de alta resolução de alguns catalisadores após redução a 750 °C, e passivados. O facetamento pode ser visto nas imagens, com a presença de maclas. Em alguns casos, foram formados nanopartículas com morfologia semelhante a cubo-octaédrico e octaedro truncado, exibindo franjas de rede (111), o que concorda com dados reportados em literatura para nanopartículas isoladas de Ni [118]. Inseridas nas figuras pode ser vista também a transformada de Fourier das imagens de HR-TEM, onde podem ser identificados o padrão de planos (111) de óxidos de Ni e Co (NiO e CoO) (Fig. 4.12a,b e Fig. 4.12c, respectivamente) com espaçamento interplanar de c.a. 2,5 Å, e planos de Ni e Co, orientados na posição (111). Contudo, a resolução não foi suficiente para diferenciar entre planos de Ni, Co ou CoNi.

A Figura 4.13 apresenta uma imagem do catalisador 4Co4Ni e espectros de EELS obtidos em algumas nanopartículas. Os espectros revelaram a presença de Co e Ni na mesma nanopartícula, pela presença de perda de energia de Co $L_{3,2}$ e Ni $L_{3,2}$, embora em diferentes proporções em alguns casos, como o verificado na Fig. 4.13, em que a intensidade de perda de energia de Co foi claramente mais alta do que a intensidade de perda de energia de Ni. Estes resultados indicaram que a liga CoNi foi formada após redução, mesmo que a distribuição dos elementos alcançada não fosse uniforme, conforme representado pelos espectros representativos da Fig. 4.13b e 4.13c [38].

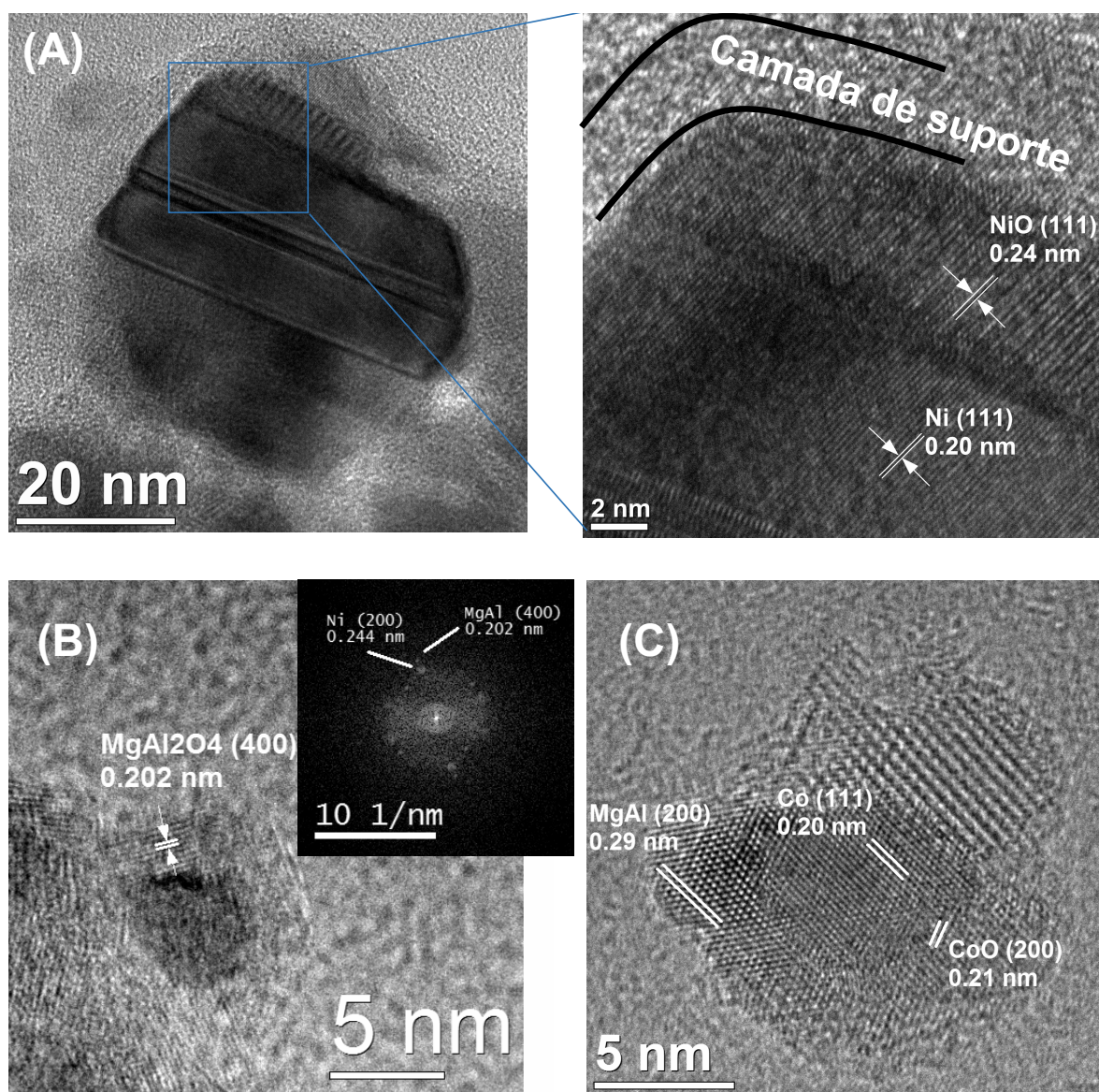


Figura 4.12: Imagens de HR-TEM para os catalisadores reduzidos a 750 °C (a) 15Ni, (b) 8Ni, (c) 8Co.

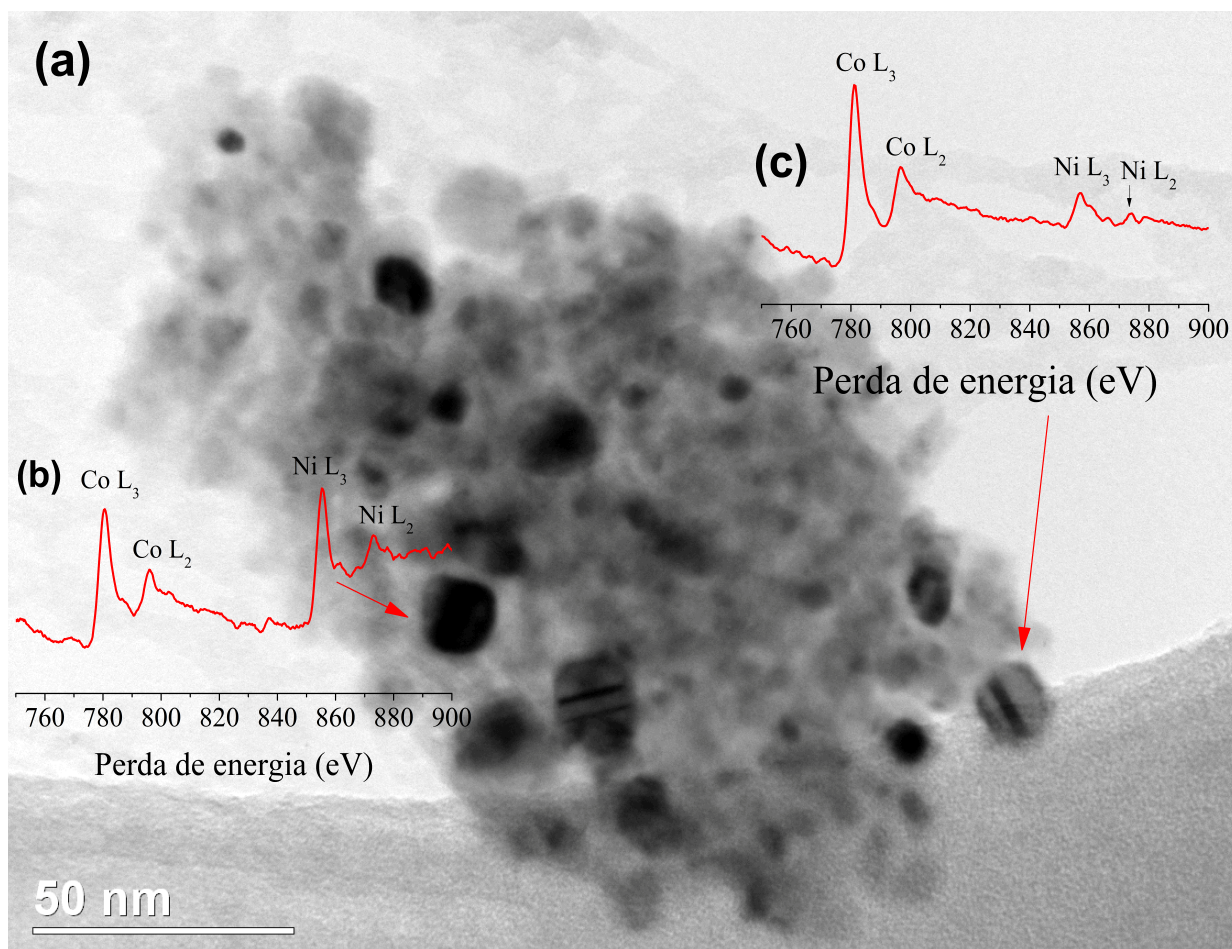


Figura 4.13: Imagens de TEM representativa do catalisador 4Co4Ni (a), e espectros de EELS para duas partículas (b) e (c)

4.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X estendida de estrutura fina

A transformada de Fourier de um espectro de EXAFS fornece informações sobre a amplitude do espalhamento de raios X pelo metal em questão como função da distância interatômica. Sendo que EXAFS é uma técnica seletiva ao elemento, torna-se uma excelente caracterização por não haver, na maioria dos casos, influência direta de contaminantes, ou mesmo do suporte utilizado como ocorreu nos resultados de DRX. O ajuste dos espectros de EXAFS forneceu o número de coordenação, distância interatômica e o fator Debye-Waller, que está correlacionado com a desordem do sistema. Os dados estão reunidos na Tabela 4.4. As medidas de EXAFS no espaço $\chi(k)$ e suas transformadas de Fourier são exibidos na Figura 4.14 e Figura 4.15.

Os espectros mostram que a contribuição do espalhamento metal-metal é o mais intenso, o que indica que os catalisadores estão bem reduzidos. Com a adição de Co a contribuição do espalhamento metal-oxigênio aumenta ligeiramente. Também é possível observar que a amplitude (ou seja, a intensidade) nos espectros de 15Ni e 8Ni é muito semelhante, o que indica que a estrutura fina nestas duas amostras é muito próxima. Nos catalisadores bimetálicos a amplitude, número de coordenação, foi próxima da encontrada para os catalisadores monometálicos de Ni, e maior que nos catalisadores contendo somente Co. Possivelmente as amostras contendo Ni se encontram em uma faixa de tamanho de partícula na qual o número de coordenação é pouco sensível. Esta correlação entre NC e tamanho de partícula foi reportada por Frenkel e colaboradores [97] e Beale e Weckhuysen [10].

Observando os dados da Tabela 4.4 vê-se que o número de coordenação encontrado para os catalisadores monometálicos de Ni e bimetálicos é quase o mesmo, considerando as incertezas; já os catalisadores de Co monometálicos mostram uma diminuição bastante significativa em comparação com os catalisadores contendo Ni. Ainda, as amostras de Co puro exibem uma contribuição maior do espalhamento metal-oxigênio, indicando que estão mais oxidadas. Levando em consideração os cálculos de Frenkel et al. [97] e Beale e Weckhuysen [10] é possível ver que os números de coordenação encontram-se em uma região assintótica para vários tipos de estrutura modelados, como cubo-octaedro, decaedro, icosaedro, piramidal e esféricos, como exemplos, e com diferentes empacotamentos. Logo, para os tamanhos de partícula encontrados neste trabalho (Tabela 4.3), a estimativa do número de átomos, e consequentemente do tamanho de partícula, baseando-se nos dados de EXAFS medidos para os catalisadores reduzidos (Tabela 4.4) não é precisa. A diminuição no NC dos catalisadores de Co deve ser entendida como um aumento no teor de óxido de superfície, ou até mesmo material oxidado que não foi reduzido após tratamento com H_2 em 750 °C, refletindo um tamanho de núcleo metálico, com uma casca oxidada.

Com relação à distância de ligação, a distância de ligação Co-Co (R_{Co-Co}) para o catalisador 7.5Co7.5Ni de 2.499 Å foi menor do que a do catalisador 15Co, de $R_{Co-Co} = 2.509$ Å. A distância de ligação Ni-Ni ($R_{Ni-Ni} = 2.488$ Å) para este catalisador foi idêntica a encontrada para amostra monometálica 15Ni, $R_{Ni-Ni} = 2.488$ Å. O aumento na distância

Tabela 4.4: Parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste de EXAFS, variação de energia da borda (E_0), número de coordenação (NC), distância de ligação (R), fator Debye-Waller (σ^2), e a estatística do ajuste (χ^2 reduzido)

Catalisador	E_0 (eV)	Espalhamento	NC	R (Å)	σ^2 ($\times 10^{-3}$ Å ²)	χ^2 reduzido
Ni foil	6.9±0.2	Ni-Ni	12	2.485±0.002	6.3±0.1	347.3
NiO	-1.4±0.3	Ni-O	6	2.080±0.006	5.7±0.4	428.8
Co foil	8.4±0.4	Co-Co	12	2.492±0.002	6.3±0.2	368.8
CoO	-3.2±0.6	Co-O	6	2.095±0.008	9.1±0.6	415.8
15Ni	6.6±0.2	Ni-Ni	9.6±0.2	2.488±0.003	7.0±0.1	236.0
7.5Co7.5Ni	6.3±0.1	metal-metal	10.0±0.1	2.488±0.001	6.5±0.5	334.6
<i>Borda K-Ni</i>		Ni-O	0.8±0.1	2.030±0.009		
7.5Co7.5Ni	9.2±0.1	metal-metal	9.5±0.2	2.499±0.001	6.7±0.1	338.7
<i>Borda K-Co</i>		Co-O	0.9±0.1	2.035±0.016		
15Co	9.7±0.1	Co-Co	8.1±0.2	2.509±0.001	7.7±0.2	291.9
		Co-O	1.7±0.1	2.047±0.008		
8Ni	5.1±0.2	Ni-Ni	9.9±0.2	2.470±0.001	6.5±0.2	436.4
		Ni-O	0.6±0.4	2.017±0.048		
4Co4Ni	4.7±0.5	metal-metal	7.6±0.3	2.478±0.003	6.8±0.4	420.2
<i>Borda K-Ni</i>		Ni-O	1.3±0.1	2.010±0.010		
4Co4Ni	8.3±0.7	metal-metal	6.9±0.5	2.488±0.004	6.6±0.6	864.6
<i>Borda K-Co</i>		Co-O	1.3±0.3	1.971±0.021		
8Co	8.6±0.3	Co-Co	6.7±0.2	2.494±0.002	9.0±0.2	530.6
		Co-O	2.9±0.2	2.027±0.008		

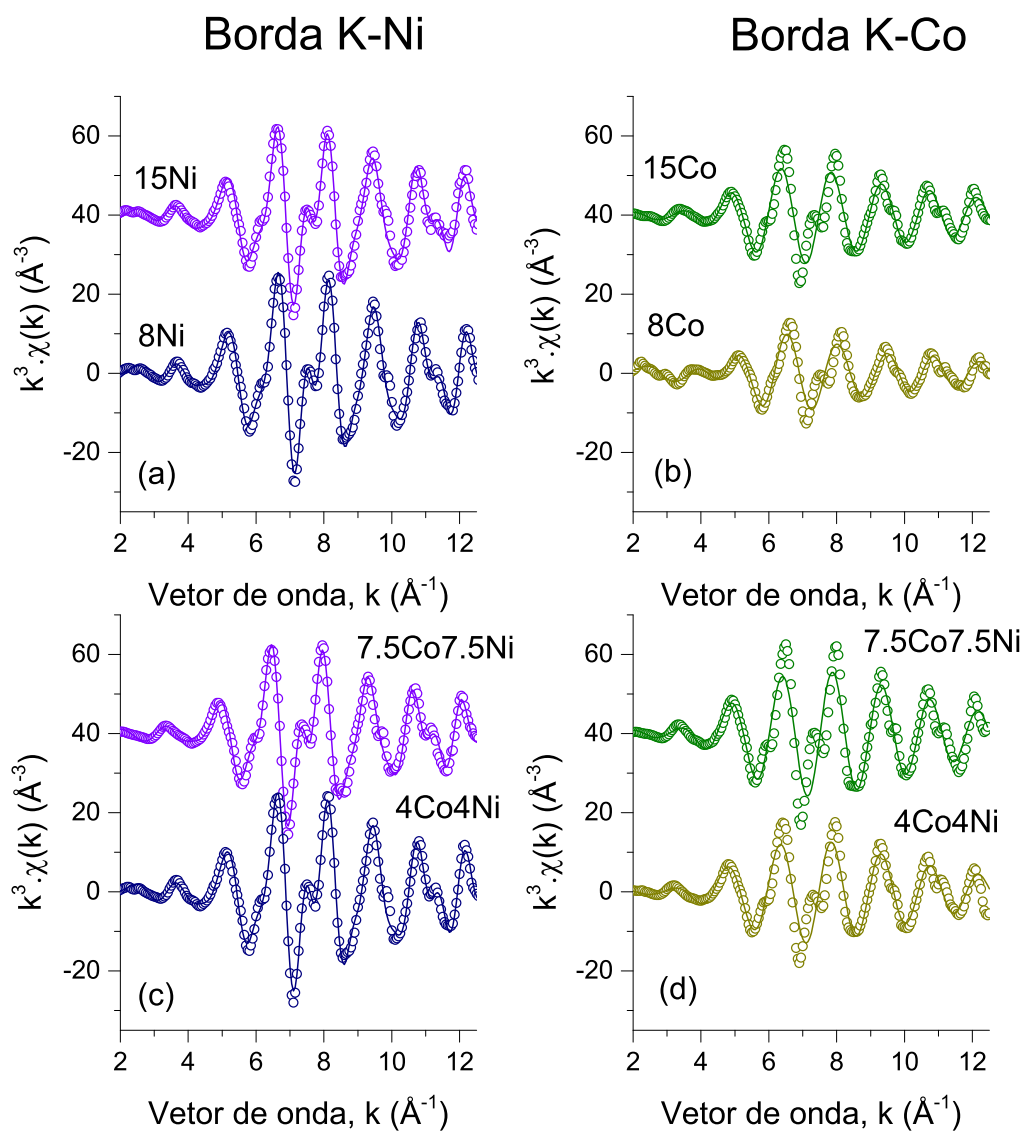


Figura 4.14: Espectros de EXAFS no espaço k com peso de k de 3 dos catalisadores pós-redução, medidos a temperatura ambiente, nas bordas K de Co (direita) e Ni (esquerda); (a) 15Ni e 8Ni, (b) 15Co e 8Co, (c) 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni na borda K do Ni e (d) 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni na borda K do Co.

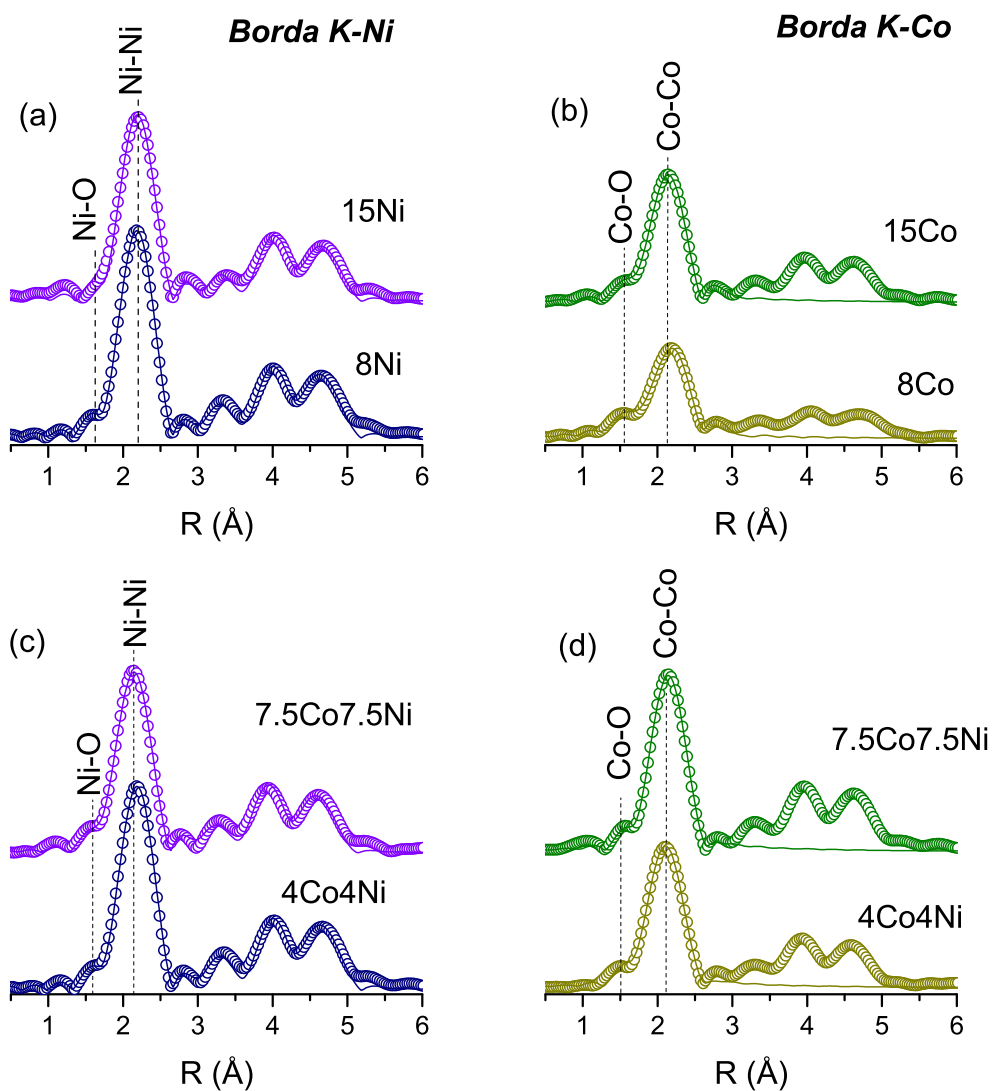


Figura 4.15: Magnitude das transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS com peso de k de 3 coletados para os catalisadores reduzidos a 750°C (espectros medidos em temperatura ambiente); (a) 15Ni e 8Ni, (b) 15Co e 8Co, (c) 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni na borda K do Ni e (d) 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni na borda K do Co. Estão assinalados os espalhamentos referentes as ligações metal-metal e metal-oxigênio na primeira esfera de coordenação.

da ligação metal-metal ocorreu na ordem $15\text{Ni} > 7.5\text{Co}7.5\text{Ni} > 15\text{Co}$ (Tabela 4.4), sugerindo a formação de nanopartículas de CoNi com composição heterogênea.

Nas amostras com alto teor de metal, a contribuição do espalhamento Ni-O não foi observada para 15Ni , enquanto que o espalhamento Co-O foi observado em 15Co e também Ni-O e Co-O estavam presentes no catalisador $7.5\text{Co}7.5\text{Ni}$. A distância metal-oxigênio obtida foi de $R_{\text{Ni-O}} = 2.030 \text{ \AA}$ e $R_{\text{Co-O}} = 2.035 \text{ \AA}$ para $7.5\text{Co}7.5\text{Ni}$. Interessante notar que as distâncias da ligação metal-oxigênio foram significativamente menores do que as obtidas para as espécies *bulk* CoO ($R_{\text{Co-O}} = 2.095 \text{ \AA}$) e NiO ($R_{\text{Ni-O}} = 2.080 \text{ \AA}$), e concordam com as distâncias reportadas para nanopartículas contendo NiO e CoO [119, 120, 121, 122, 123]. A menor distância de ligação indica interação de oxigênio com nanopartículas metálicas [124, 121]. As altas incertezas para o espalhamento metal-oxigênio (Tabela 4.4), principalmente nos catalisadores bimetálicos, se devem possivelmente às baixas concentrações de óxido nestes materiais. Entretanto, a adição destas componentes melhorou estatisticamente o ajuste dos espectros.

Para a série de catalisadores com menor tamanho de nanopartículas (8% de teor metálico), a distância da ligação metal-metal e metal-oxigênio foi de c.a. 0,6 e 1,0% menor do que a série com maiores nanopartículas (15% de teor metálico), exceto para os catalisadores monometálicos de Ni, nos quais a contração da ligação Ni-O pela diminuição do tamanho de partícula foi de 0,7%. A distância de ligação metal-metal para as amostras com teor 15% foi semelhante à encontrada para os componentes *bulk* de Ni e Co, enquanto que da ligação metal-oxigênio a distância foi da ordem de 2% menor do que nos óxidos *bulk*. Para catalisadores com menor tamanho de partícula (8%) a contração observada para a ligação metal-oxigênio foi de 2% para 8Ni e aproximadamente 3% para as amostras contendo Co ($4\text{Co}4\text{Ni}$ e 8Co). Estes resultados refletem o aumento da energia coesiva, que é a energia de ligação por átomo. Este aumento da energia segue a mesma tendência de diminuição do número de vizinhos com a diminuição do número de átomos. Isto pode ser explicado pelo aumento da densidade eletrônica com diminuição dos tamanhos de partícula, refletindo em uma interação mais forte da nanopartícula metálica com oxigênio. Considerando isso, o aumento no número de coordenação para espalhamento metal-oxigênio pode ser explicado pelo aumento do teor de Co, levando a uma diminuição nos tamanhos de partícula (Tabelas 4.4 e 4.3, respectivamente).

No catalisador bimetálico, a natureza mais complexa das amostras se refletiu nos resultados de EXAFS. Na amostra $7.5\text{Co}7.5\text{Ni}$, o NC obtido em ambas as bordas K de Co e Ni foi muito semelhante. Oposto a isso, na amostra $4\text{Co}4\text{Ni}$, o NC foi significativamente diferente para os dois elementos. Isto indica que o número de vizinhos na esfera de coordenação em torno de um átomo de Co pode ser menor do que o número de vizinhos em torno de Ni, já que o espalhamento metal-oxigênio observado nas duas bordas foi similar (em torno de $NC_{\text{metal-O}} = 1,0$). Como o tamanho de partícula da amostra $4\text{Co}4\text{Ni}$ foi de por volta de 4,2 nm, estima-se que as nanopartículas são compostas de aproximadamente 4300 átomos considerando geometria esférica (Tabela 4.3), e a estrutura eletrônica e propriedades de superfície, além de arranjo

dos átomos certamente são diferentes de nanopartículas de em torno de 46000 átomos, como do catalisador 7.5Co7.5Ni. Deste modo, uma reconfiguração pode ocorrer na nanopartícula menor (4Co4Ni), levando a uma segregação de átomos de Co, que experimentam um número de vizinhos menor que no Ni.

Apesar de esta contração ser significativa, e apontar para diferentes propriedades que podem ser atribuídas ao teor metálico, e conseqüentemente, ao tamanho de partícula, o número de coordenação médio não refletiu estas observações. Conforme revisado por diversos autores, os números de coordenação obtidos por EXAFS podem estar relacionados com o número de átomos em uma nanopartícula [97, 11, 10], e juntamente com a informação da distância de ligação, estes valores podem gerar uma estimativa do tamanho de partícula com uma determinada morfologia. No entanto, simulações e ajuste não linear de mínimos quadrados utilizando a função de Hill mostram que a sensibilidade do número de coordenação obtido por EXAFS ao tamanho de partícula funciona bem para nanopartículas constituídas por menos de 400 átomos [10]. Qualquer sistema maior do que isto recai sobre a parte assintótica da curva, e portanto, EXAFS pode não ser uma técnica precisa para sondar o tamanho de nanopartículas em sistemas com partículas maiores do que 3 ou 4 nm. A comparação do número de coordenação para os catalisadores contendo Ni (Tabela 4.4) pode representar este caso, já que os resultados apresentados na Tabela 4.4 mostram números de coordenação semelhantes para os catalisadores 15Ni, 8Ni, e bimetálicos. Mas, a diferença na distância de ligação é um parâmetro mais sensível ao tamanho de partícula e claramente mostra que a série de catalisadores com teor metálico de 8% tem menores tamanhos de partícula, concordando com dados de TEM (Tabela 4.3), DRX (Figura 4.8) e TPR (discutidos posteriormente).

4.2.4 Espectroscopia de fotoemissão por raios X

O espectro de XPS dos catalisadores reduzidos é apresentado na Figura 4.16 e a composição de superfície e energias de ligação de Co e Ni 2p é exibida na Tabela 4.5. Todos os catalisadores exibiram componentes devidas ao estado de oxidação +2 além da componente metálica, indicando que a superfície das partículas estava oxidada mesmo após o tratamento em 750 °C sob H_2 . No catalisador 8Co, entretanto, a espécie Co^{2+} apresentou intensidade significativamente maior que a de Co^0 , o que indica que a redução não foi completa, ou a presença de uma camada de óxido espessa e núcleo metálico pequeno. Na energia de excitação do Al $K\alpha$ o livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons gerados é de aproximadamente 10 Å segundo [125]. O catalisador 4Co4Ni exibiu na região do Co uma maior concentração de Co^{2+} do que de Co^0 . A redução mais difícil nessas amostras provavelmente se deve à maior dispersão destes catalisadores, conforme mostra a Tabela 4.3.

A presença de óxidos em superfície de nanopartículas de Ni tem sido observada na literatura. De fato, D'Addato et al. [108] mostraram que em nanopartículas de Ni com estrutura core-shell de Ni@NiO (Ni no núcleo e NiO na superfície), o espectro de XPS de Ni 2p tem

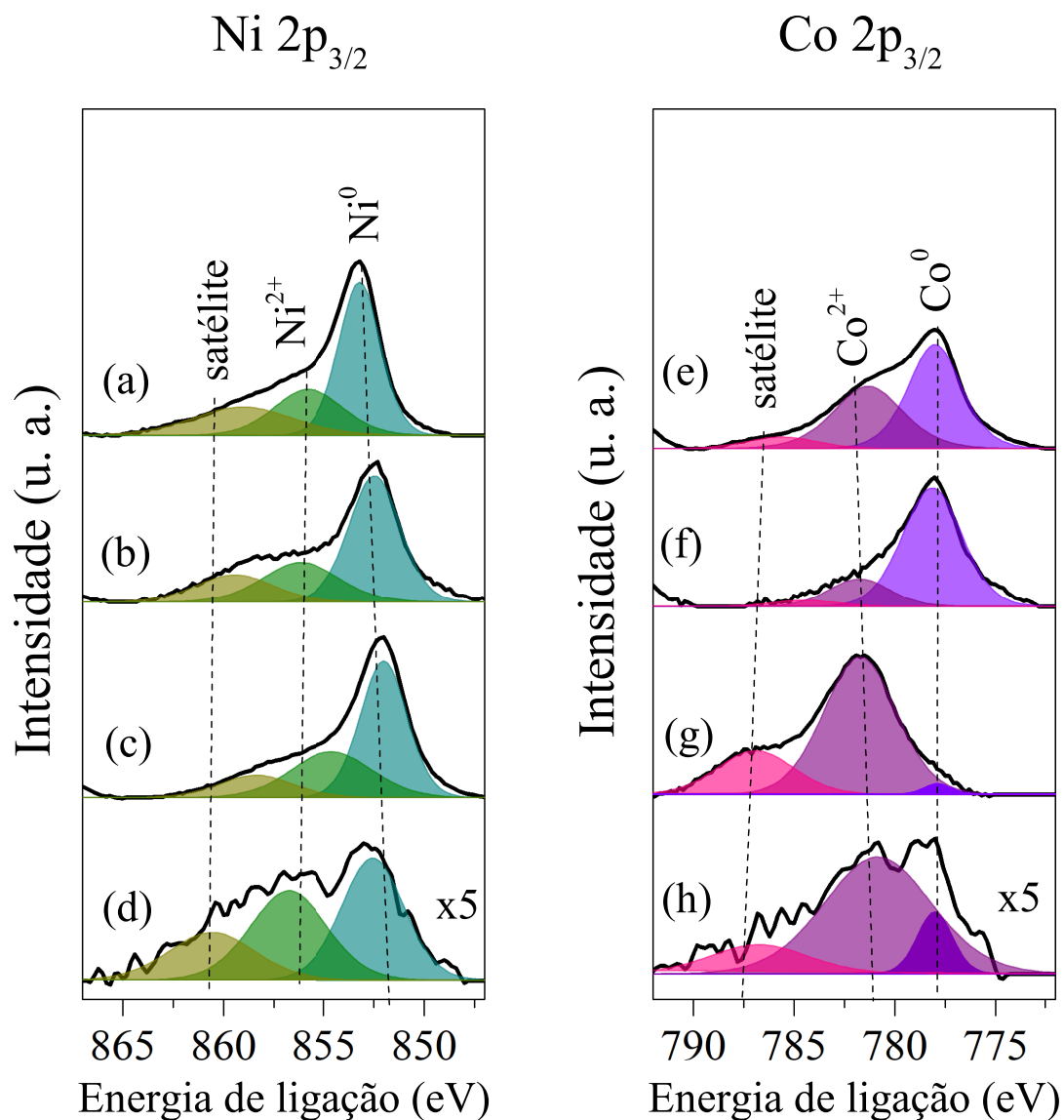


Figura 4.16: Espectros de XPS dos catalisadores de Co, Ni e bimetálico com teor metálico de 15% e 8% após redução a 750 °C, nas regiões do Ni e Co $2p_{3/2}$.

Tabela 4.5: Energias de ligação, composição na superfície e relação metal/suporte para os catalisadores reduzidos a 750 °C.

Catalisador	Energia de Ligação (eV)		Composição (%)					Razões		
	Ni $2p_{3/2}$	Co $2p_{3/2}$	Ni	Co	O	Mg	Al	Ni/(Mg+Al)	Co/(Mg+Al)	Ni/Co
8Ni	852,52		20,6		43,8	15	21,4	0,566		
4Co4Ni	852,84	778,47	1,7	0,6	47,2	24,8	25,8	0,034	0,012	2,8
8Co		778,0		2,9	45,7	21,9	29,5		0,056	
15Ni	853,24		17,9		37,6	23,5	21	0,402		
7.5Co7.5Ni	852,99	778,61	5,3	3,1	48,8	19,5	23,2	0,124	0,073	1,7
15Co		778,4		7	47,9	18,6	26,5		0,155	

estrutura semelhante a obtida na Fig. 4.16, com um pico principal centrado em por volta de 852 eV, relacionado a Ni^0 , e picos em c.a. 854 e 856 que estão relacionados a Ni com valência 2+. Uma diferença feita entre os espectros obtidos para nanopartículas de Ni@NiO e de Ni metálico renderam um espectro diferencial típico de NiO. Os autores também mostraram que na interface Ni-NiO ocorre um desarranjo estrutural, gerando um estresse nesta interface [108, 107].

No caso do Co, a estrutura do espectro aqui observado também tem sido reportada com um pico mais intenso centrado em c.a. 777 eV, atribuída a Co metálico, e um segundo pico em por volta de 780 eV, característico de uma camada de óxido sobre as partículas metálicas de Co [16]. A componente metálica encontrada por Ávila-Neto e colaboradores [16] é notadamente mais intensa do que a componente relacionada à CoO, conforme o encontrado no catalisador 15Co (Fig. 4.16), após redução nas mesmas condições aqui utilizadas. O espectro obtido para o catalisador 8Co é justificado pelo menor tamanho de partícula, que conseqüentemente leva à uma maior interação com suporte, e assim, dificulta a redução das nanopartículas de CoO a Co metálico.

Com relação à energia de ligação, em ambos os teores, no catalisador bimetálico 7.5Co7.5Ni verificou-se uma diminuição na energia de ligação da componente de Ni metálico, em comparação com o respectivo monometálico 15Ni, que foi de c.a. 853,2 eV para 15Ni para c.a. 853 eV em 7.5Co7.5Ni; oposto a isso, a componente de Co metálico exibiu um aumento na energia de ligação em comparação a amostra 15Co na mesma ordem, indo de c.a. 778,6 eV em 7.5Co7.5Ni para 778 eV em 15Co. Isto indica a mudança de densidade eletrônica causada pela formação da liga Co-Ni. Já nos catalisadores com teor metálico de 8%, esta tendência não se manteve. No caso do Ni, a energia de ligação da espécie Ni^0 encontrada foi maior do que no catalisador 8Ni, indo de 852,5 para 852,8 eV. Já a energia de ligação da espécie Co^0 mostrou um deslocamento para maior energia de 0,2 eV. A maior energia de ligação para o pico de Ni metálico possivelmente se deva à presença de uma camada mais espessa de óxido na superfície; ou ainda, à presença de uma menor densidade eletrônica experimentada por átomos de Ni na superfície de uma nanopartícula pequena. Já para o Co, o valor obtido para Co metálico concorda com o variações de densidade eletrônica em um ambiente químico com Ni, como o observado no catalisador 7.5Co7.5Co. Outro fator importante a ser observado é a relação Ni/Co na superfície. Em todos os casos a relação próxima de 1 indicou uma composição equilibrada na superfície, exceto para o catalisador 4Co4Ni após redução, no qual a concentração de Ni na superfície é mais que o dobro da de Co. Sob uma atmosfera redutora (H_2) pode haver uma reestruturação das nanopartículas, segregando o Ni à superfície e deixando o Co no interior, numa estrutura próxima a *core-shell*.

Isto deve ocorrer já que o Ni tem uma afinidade por hidrogênio ligeiramente maior que a do Co, segundo demonstram Jones e colaboradores [6]. Devido ao potencial redutor, de maneira a estabilizar a superfície em uma configuração de menor energia, átomos de Ni podem se

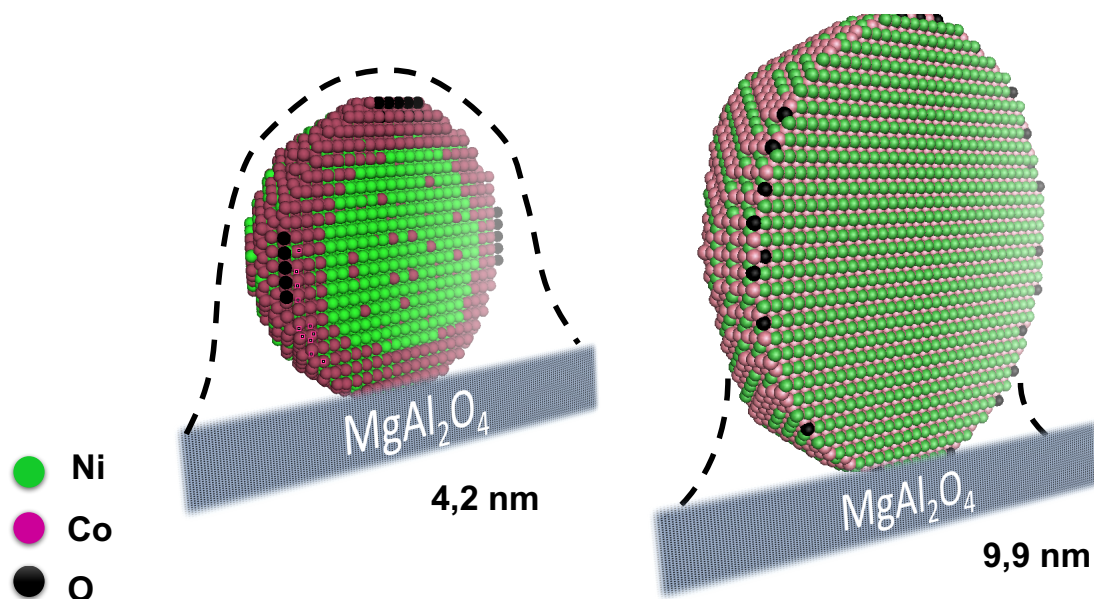


Figura 4.17: Modelo das nanopartículas após redução à 750 °C construído com base nos dados obtidos de caracterização por raios X e microscopia de transmissão.

segregar, exibindo o valor encontrado na relação Ni/Co após redução (Tabela 4.5). Esta reconfiguração ocorreu de forma pronunciada no catalisador 4Co4Ni, que tem tamanho de partícula significativamente menor que o 7.5Co7.5Ni. O mesmo pode ocorrer em alguma extensão para o último catalisador, mas devido ao tamanho relativamente grande de partícula, este fator pode ter sido diluído.

Conforme relatado por Law e colaboradores [35, 33, 34], tanto em superfícies bimetálicas de Ni-Co, a composição de Ni-Co na superfície varia conforme a atmosfera. Os autores encontraram que após aquecimento sob alto vácuo a superfície se encontrava mais enriquecida por Ni, e quando o tratamento era feito sob atmosfera de O₂, Co segregava à superfície. Estes dados explicam os resultados presentes na Tabela 4.5, no qual sob atmosfera redutora, Ni está mais presente em superfície do que Co.

Os dados de DRX, EXAFS, XPS e TEM permitiram construir um modelo de nanopartículas bimetálicas, na qual partículas grandes exibem composição elementar de Co/Ni semelhante sob condições redutoras, e partículas pequenas exibem um enriquecimento por Ni. A Figura 4.17 exhibe os dois casos.

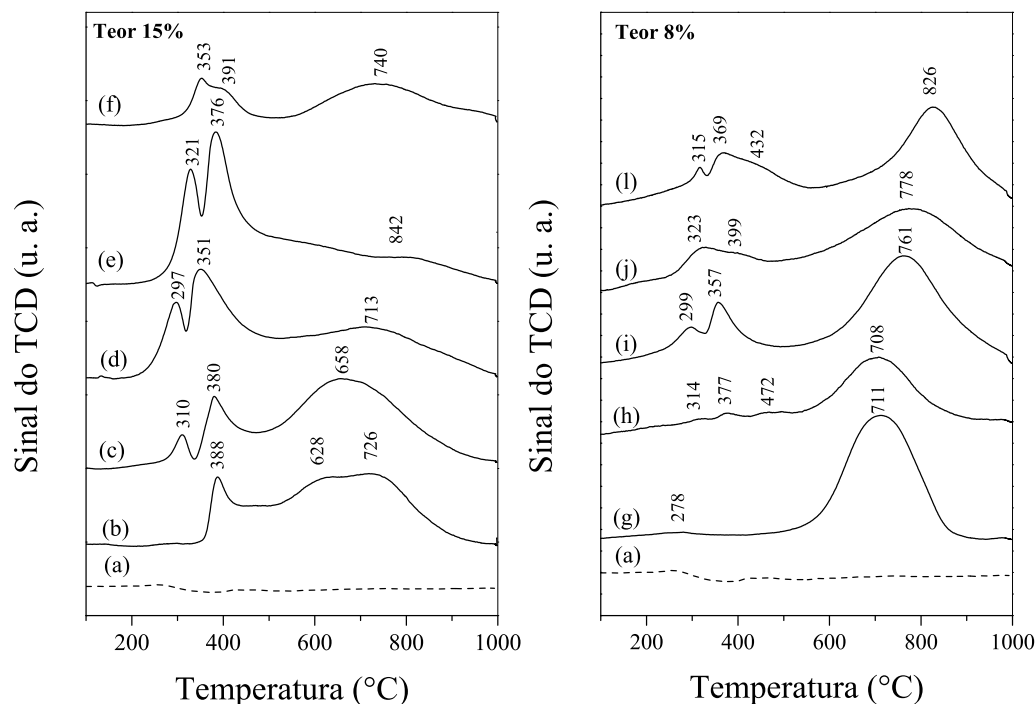


Figura 4.18: Perfil de redução à temperatura programada do suporte (a) e dos catalisadores calcinados 15Ni (b), 4Co11Ni (c), 7.5Co7.5Ni (d), 11Co4Ni (e), 15Co (f), 8Ni (g), 2.5Co5.5Ni (h), 4Co4Ni (i), 5.5Co2.5Ni (j) e 8Co (l).

4.3 Etapa de ativação dos precursores

4.3.1 Redução à temperatura programada

A etapa de redução dos catalisadores foi avaliada pelo consumo de hidrogênio (TPR) em função da temperatura para todos os catalisadores calcinados. Os perfis de redução são apresentados na figura 4.18.

O perfil da amostra 15Ni exibiu um consumo de H_2 em ampla faixa de temperatura com um primeiro pico em aproximadamente 388 °C e um largo pico entre 500 e 800 °C com máximos em 628 e 726 °C (Fig. 4.18b). Perfil similar foi encontrado em outros trabalhos com Ni suportado em $MgAl_2O_4$ [126, 127, 128]. A interação de pequenas partículas com NiO é favorecida por ligação Ni-O-M na interface entre NiO e cátions do suporte (M=Al ou Mg), e a incorporação de M na partícula de NiO tem sido reportada [129]. O primeiro pico pode ser atribuído à redução de partículas de NiO grandes interagindo fracamente com o suporte enquanto o pico em 628 °C pode ser atribuído a pequenas partículas interagindo mais fortemente com o suporte. Entretanto, o consumo de H_2 próximo a 800 °C pode indicar a redução de um espinélio $NiAl_2O_4$ no catalisador 15Ni, o que está de acordo com Peña e colaboradores [130] e Andonova e colaboradores [57], que reportaram a redução deste espinélio acima de 800 °C.

O consumo de H_2 para amostra 15Co (Fig. 4.18f) exibiu picos em baixa temperatura de 353 e 391 °C que indicam a redução de Co_3O_4 a CoO. Estes picos de redução sugerem que partículas Co_3O_4 de diferentes tamanhos foram formadas durante a etapa de calcinação, estando estas espécies interagindo fracamente com suporte. Um pico largo apareceu na faixa de 500 a 900 °C com máximo em 741 °C indicando a redução de partículas de CoO a Co metálico. Este pico largo indica uma interação mais forte com o suporte destas espécies. De fato, Ávila-Neto e colaboradores [16] também observaram a redução de Co_3O_4 em catalisadores de $Co/MgAl_2O_4$ e sua redução em duas etapas ($Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$) utilizando técnicas de XRD e XANES, e demonstraram que a redução de CoO se inicia em aproximadamente 300 °C. Resultados semelhantes [111, 131] para amostras de Co/Al_2O_3 também apontam que a redução de CoO a Co metálico é mais sensível à interação com superfície do que a redução de Co_3O_4 a CoO; esta sensibilidade está relacionada com a maior energia de ativação para redução de CoO à Co metálico [132]. A formação de $CoAl_2O_4$ e sua redutibilidade sob fluxo de H_2 tem sido observada em outros trabalhos [133]. Os resultados sugerem que a redução de CoO a Co metálico é fortemente dependente do tamanho de partícula.

As amostras bimetálicas de Co-Ni exibiram um perfil de consumo de H_2 que é uma combinação dos perfis de redução das amostras monometálicas de Co e Ni. Dois picos principais e um ombro em 297, 351 e 713 °C, respectivamente, podem ser observados para o catalisador 7.5Ni7.5Co (Fig. 4.18d). Os picos em baixa temperatura podem ser atribuídos à redução de espécie de metal +3 dos espinélio Co_3O_4 e $NiCo_2O_4$ para espécie +2, e partículas grandes de NiO não inseridas no óxido misto e tendo baixa interação com suporte, enquanto o ombro em 713 °C pode ser atribuído à redução de ambos CoO e NiO às respectivas espécies metálicas. Interessante que os picos de redução em baixa temperatura para todas as amostras bimetálicas com teor metálico de 15% se deslocaram para temperaturas ligeiramente menores que seus respectivos monometálicos (Fig. 4.18). Dados reportados em literatura reforçam que o espinélio $NiCo_2O_4$ possui maior labilidade de oxigênio, podendo se reduzir mais facilmente em relação às estruturas Co_3O_4 and NiO [57, 56, 134].

O perfil de consumo de H_2 para a amostra 8Co (Fig. 4.18 l) exibiu picos de redução em 315 e 369 com um ombro em 432 °C que podem ser atribuídos à redução de Co_3O_4 com diferentes tamanhos de partículas e diferentes interações com suporte. Outro pico de redução em aproximadamente 826 °C se deve à redução de CoO interagindo fortemente com suporte. Os resultados são semelhantes à amostra 15Co, no entanto o pico de redução em aproximadamente 826 °C se deslocou para temperaturas maiores do que o respectivo catalisador com maior carga (Fig. 4.18f), o que indica uma maior interação metal-suporte causada por menores tamanhos de partícula obtidos com menor carga de metal. O catalisador 8Ni (Fig. 4.18g) exibiu consumo de redução quase total em alta temperatura, de por volta de 711 °C, o que indica que com menor carga uma maior homogeneidade de tamanhos de partícula foi obtida, sendo estas partículas no geral menores e interagindo mais com suporte do que seu respectivo catalisador

15Ni (Fig. 4.18b). Os catalisadores bimetálicos também apresentaram perfil intermediário entre os metais parentes: conforme se aumentou o teor de Co foi possível observar redução de espécies 3+ para 2+ cujas temperaturas dependem da relação Co/Ni e interação com suporte.

A etapa de ativação dos catalisadores, que compreende a redução sob atmosfera de H_2 foi avaliada *in-situ* por XANES e DRX, com resolução na temperatura. As amostras foram aquecidas à 750 °C, e permaneceram por 1h nesta temperatura. Difractogramas de raios X foram tomados durante o aquecimento em uma faixa angular que mostrasse a evolução de espécies de óxido ($NiCo_2O_4$, Co_3O_4 , NiO, CoO) e metálicas de Ni, Co e de uma possível liga Co-Ni. Posteriormente os picos de difração destas espécies foram ajustados, e a partir da intensidade integrada dos picos foi calculada uma fração molar.

De modo semelhante, as amostras também foram avaliadas por XANES, em torno das bordas de absorção K do Co e Ni. Neste caso, uma combinação linear entre o espectro em uma dada temperatura e o espectro de referências de metais e óxidos foi realizada, gerando um perfil de composição em função da temperatura. A Figura 4.19 apresenta os dados de XANES obtidos durante redução dos catalisadores.

4.3.2 Ativação dos catalisadores estudada por métodos *in-situ*

O ajuste dos espectros de XANES (Figura 4.19) nas amostras calcinadas contendo Co com alto teor metálico mostrou inicialmente somente a espécie Co_3O_4 , enquanto que nos catalisadores com teor metálico mais baixo de 8% exibiu 10% de CoO e 90% Co_3O_4 . Um ajuste típico é exibido no Apêndice C, Figura C.1. Para os catalisadores contendo Ni o ajuste mostrou somente espécies de NiO. Os espectros resolvidos na temperatura, durante a redução, indicam que a transição de Co^{3+} , na fase espinélio, para CoO ocorreu de maneira mais brusca nos catalisadores monometálicos de Co. A redução de CoO a Co^0 nos catalisadores bimetálicos aparenta ser mais complexa, uma vez que coexistem as transições $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ e $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ enquanto que nos monometálicos de Co o aparecimento de Co metálico só ocorre de forma expressiva quando todo Co_3O_4 foi convertido a CoO. Neste último, alta quantidade de Co^{2+} permanece no fim da redução, oposto ao bimetálico. A redução de NiO a Ni^0 começa por volta de 300 °C para ambas as amostras monometálicas de Ni, e nos catalisadores bimetálicos existe um atraso no início da redução de em torno de 70 °C no catalisador com maior teor e aproximadamente 200 °C no catalisador com menor teor. É interessante notar também que nos bimetálicos a transição $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ se inicia quando todo Co^{3+} é reduzido, e procede simultaneamente à redução do CoO. Esta dinâmica ocorreu devido à interação entre os dois metais, e possivelmente, à sua coexistência em uma mesma fase cristalográfica do tipo $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$. Além disso, com a diminuição do teor metálico principalmente no caso do Ni, as temperaturas de redução se deslocam para maiores temperaturas, conforme já observado nos experimentos de TPR (Fig. 4.18), reforçando mais que partículas menores devem ser formadas nestes catalisadores. Outra observação a ser feita é o nível de óxido remanescente

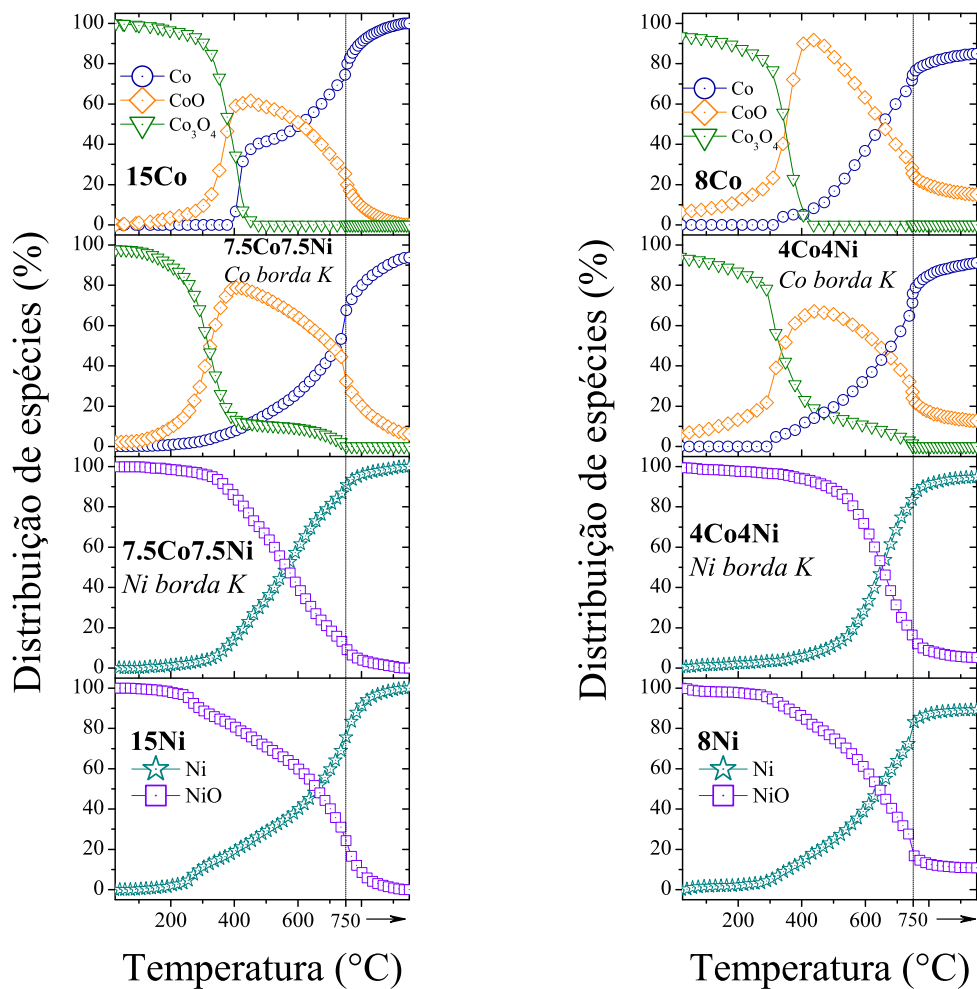


Figura 4.19: Perfil de redução obtido a partir dos espectros de XANES nas bordas K do Co e Ni para os catalisadores durante redução a 750 °C, sob fluxo de H_2

ao fim da redução nos catalisadores contendo 8% de metal.

Os perfis obtidos por difração de raios X são exibidos nas Figuras 4.20 e 4.21 para os catalisadores com teor metálico de 15% e 8%, respectivamente. Os perfis obtidos foram diferentes dos encontrados por XANES, já que a difração de raios X é sensível à cristalinidade da amostra. Assim sendo, para que seja visível uma variação é necessário o crescimento de uma determinada fase, enquanto XANES é específica ao elemento e mais sensível ao estado de oxidação. No entanto, os perfis obtidos concordam com os de XANES (Fig. 4.19). Com a diminuição do teor metálico, e conseqüente diminuição do tamanho de partícula, uma maior interação com suporte dificulta a redução dos óxidos de Ni e Co. Assim, um deslocamento para maiores temperaturas foi observado na amostra 8Ni em comparação com o catalisador 15Ni.

No caso dos catalisadores contendo Co, nas amostra com teor metálico de 8% (Fig. 4.21c-f), a presença de óxidos de estrutura *rock-salt* CoO (em 8Co) e um óxido misto NiO-CoO (em 4Co4Ni) permaneceram por mais tempo sobre aquecimento sem sofrer redução às espécies metálicas. No catalisador bimetálico 4Co4Ni, no entanto, uma maior presença de defeitos na estrutura do óxido misto de Co-Ni com estrutura espinélio pode ter facilitado a redução à espécie *rock-salt*, já que a presença de defeitos leva a vacâncias de oxigênio, que ativam mais facilmente o hidrogênio [135]. Os dados mostram ainda que com menor teor metálico, possivelmente um espinélio mais estequiométrico pode ser formado, como uma espécie mista $Ni_3O_4 - Co_3O_4$ [100]. No catalisador 7.5Co7.5Ni, no entanto, uma presença inicial de NiO foi observada (Fig. 4.20c-d), por meio da reflexão de NiO (200) em c.a.3.0 Å. Estes dados confirmam o perfil obtido por XANES na borda K do oxigênio para os catalisadores calcinados (Fig. 4.7A), que mostram que o catalisador 4Co4Ni visivelmente possui mais Ni^{3+} em sua estrutura. No catalisador bimetálico 8Co, mais uma vez percebeu-se a forte interação de CoO com suporte, já que ao fim da etapa de ativação ainda foi possível observar em torno de 20% de CoO.

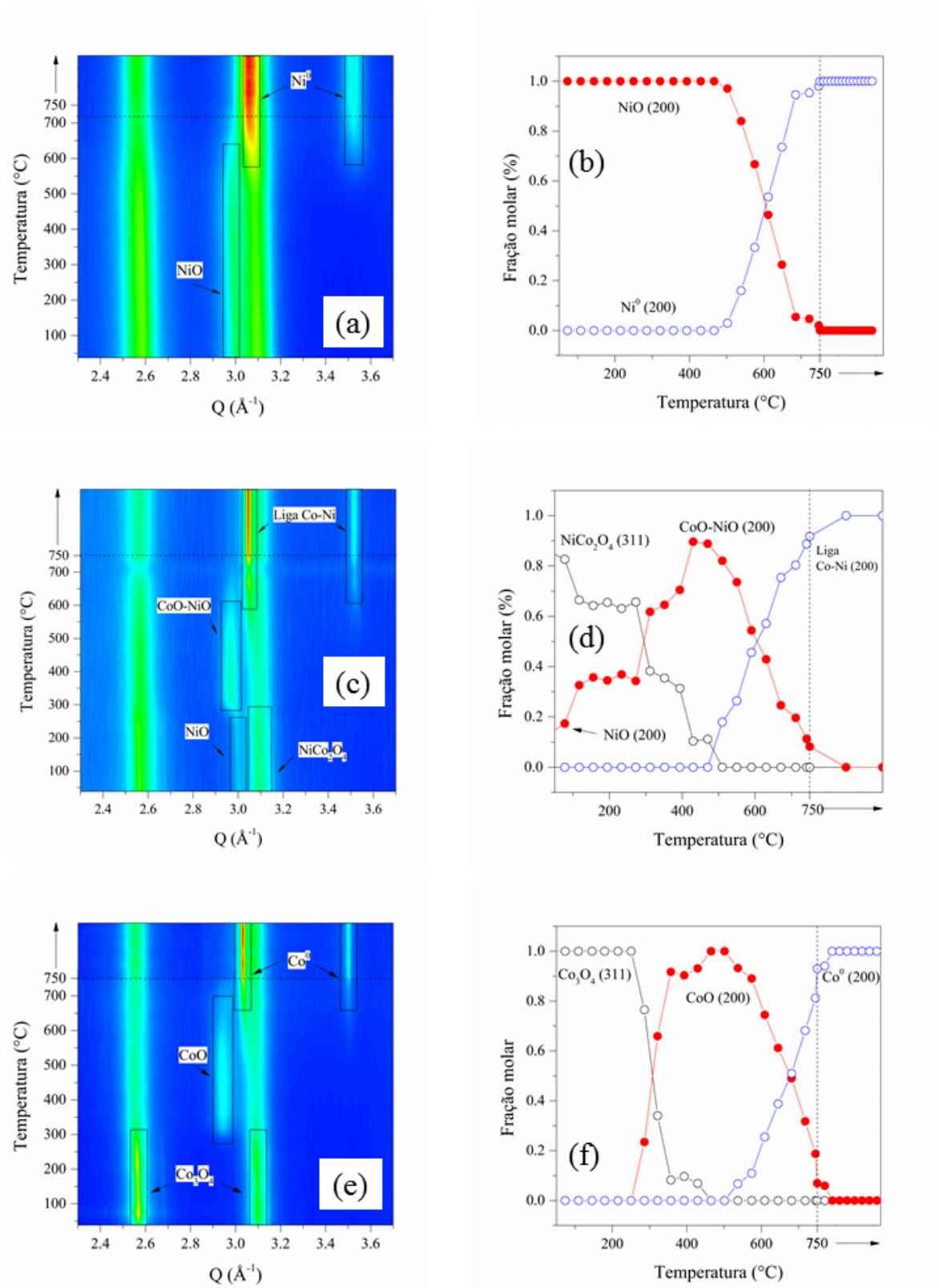


Figura 4.20: Perfil de redução obtido a partir dos espectros de XANES nas bordas K do Co e Ni para os catalisadores durante redução a 750 °C, sob fluxo de H₂

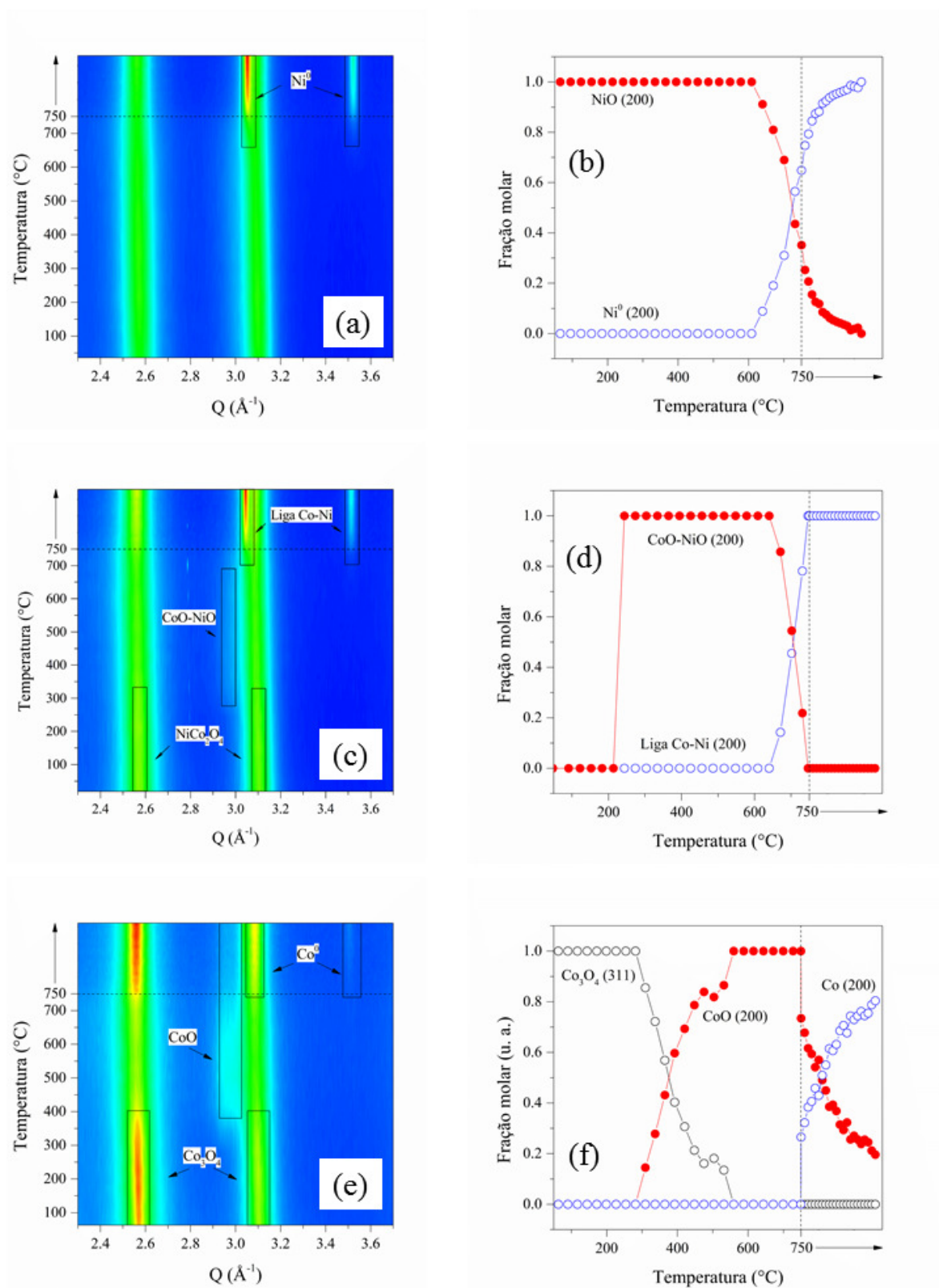


Figura 4.21: Perfil de redução obtido a partir dos espectros de XANES nas bordas K do Co e Ni para os catalisadores durante redução a 750 °C, sob fluxo de H_2

Capítulo 5

Reações de Reforma do Etanol

A atividade dos catalisadores para conversão de etanol e distribuição de produtos foi avaliada para a reforma a vapor do etanol. Além disso, a quantidade de carbono acumulada foi avaliada sob corrente da RVE e ROE. Os dados a seguir apresentados são discutidos com base no tamanho de partícula e na composição metálica Co/Ni. Buscou-se também um estudo da estrutura dos catalisadores após ensaios de reforma do etanol.

5.1 Propriedades Catalíticas

5.1.1 Efeito da carga e composição metálicas

A Figura 5.1 mostra a evolução dos produtos em função da temperatura comparando os catalisadores de baixa (8%) e alta (15%) carga de metal sobre o suporte, para amostras monometálicas de Co (15Co e 8Co) e Ni (15Ni e 8Ni), e bimetálicos na proporção 1:1 de cada metal (7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni). Para as diferentes cargas nos catalisadores monometálicos de Ni (Fig. 5.1a e d), ocorreu uma maior formação de metano em baixas temperaturas, em comparação com os outros catalisadores. Isto mostra que conforme o etanol é ativado nas superfícies metálicas, após a quebra da ligação C-C (que ocorreu já em 300 °C), o radical adsorvido CH_x foi facilmente hidrogenado, e conseqüentemente ocorreu dessorção de metano e CO. Isto é sustentado pela composição CH_4/CO ter sido quase equimolar em torno de 300 °C. A formação de acetaldeído nesta temperatura em concentração baixa (menor que 5%) mostra que as nanopartículas de Ni são muito ativas para desidrogenação do etanol (Eq. 2.3) e conseqüente decomposição do acetaldeído adsorvido. A partir de 300 °C, parte do CO sofreu oxidação a CO_2 por meio da reação de deslocamento gás-água acoplada (Eq. 2.2).

Por outro lado, diferentemente do que ocorreu nos catalisadores de Ni e do esperado para superfícies metálicas, nos catalisadores monometálicos de Co (Fig. 5.1c e f) a quebra da ligação C-C não foi observada de maneira significativa até 350 °C, sendo que a formação de acetaldeído pela desidrogenação do etanol foi mais expressiva. Isto possivelmente ocorreu devido

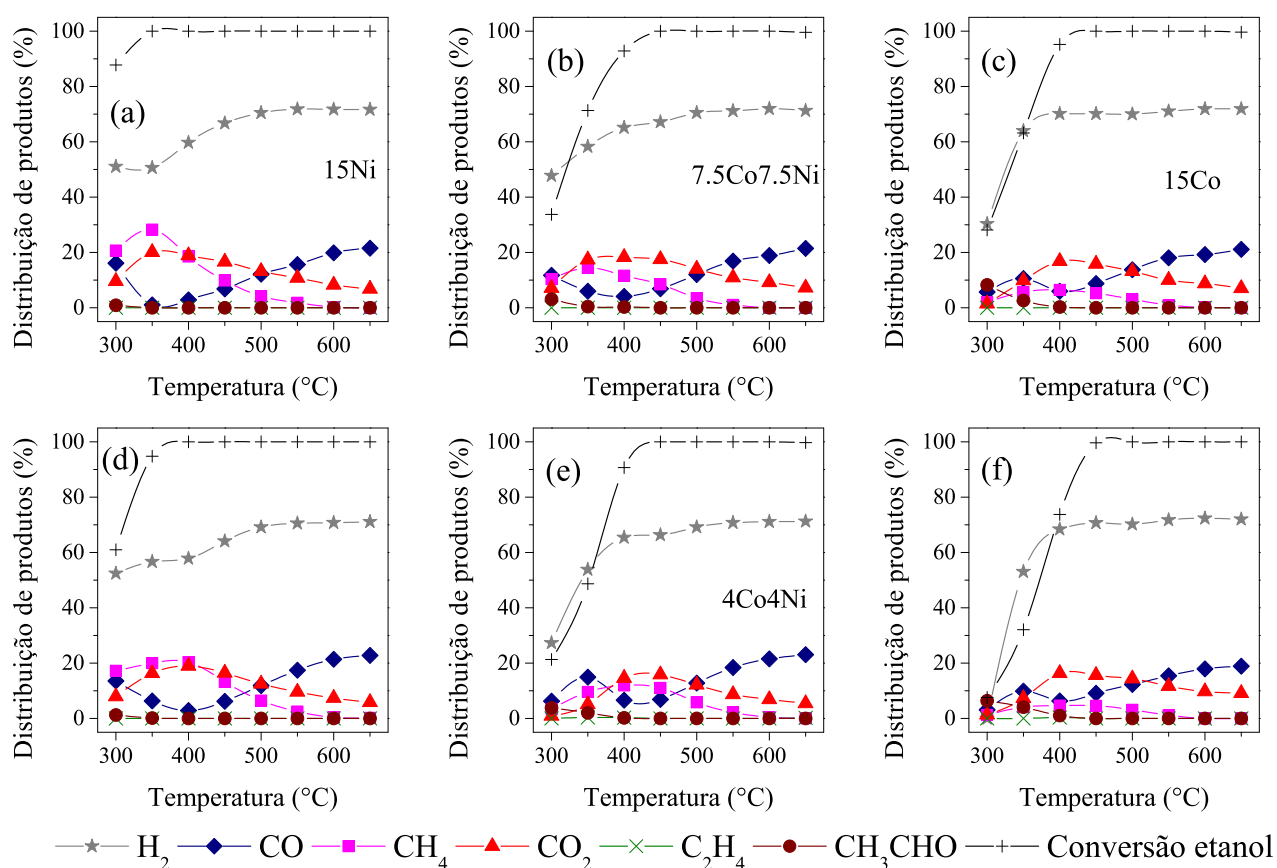


Figura 5.1: RVE em função da temperatura para os catalisadores reduzidos a 750 °C; (a) 15Ni, (b) 7.5Co7.5Ni, (c) 15Co, (d) 8Ni, (e) 4Co4Ni e (f) 8Co. $W_{cat}=120$ mg, razão $H_2O/EtOH$ de 3 (mol), $P_{EtOH}=2.75$ kPa

ao catalisador ainda estar parcialmente oxidado, com espécies de CoO na superfície, conforme observado no TPR (Fig. 4.18f,l) e XPS após redução (Fig. 4.16b). A partir de 350 °C, os produtos da quebra da ligação C-C surgiram, embora em baixa extensão. Entretanto a formação de metano em baixas temperaturas foi relativamente baixa, sugerindo que mesmo que tenha ocorrido a hidrogenação do CH_x , este radical permaneceu adsorvido e já foi sequencialmente desidrogenado, formando H_2 e C. A menor formação de CO e CO_2 nestes catalisadores, frente aos outros, pode ser resultado do nível de óxido em superfície deste catalisador, que diminuiu a habilidade de quebrar a ligação C-C. Conforme a amostra foi aquecida sob atmosfera reacional, este óxido pode ter sido reduzido, e então o catalisador se tornou ativo para reforma nas temperaturas de c.a. 450 °C.

Os catalisadores bimetalicos apresentaram caráter intermediário entre os de Ni e Co monometálicos (Fig. 5.1b,e). À baixa temperatura (300-350 °C), a conversão de etanol encontrada foi mais baixa em comparação com os catalisadores monometálicos de Ni, indo de c.a. 70% em 15Ni para c.a. 30% em 7.5Co7.5Ni; e de c.a. 60% em 8Ni para c.a. 20% em 4Co4Ni, mostrando que os catalisadores bimetalicos se encontravam mais oxidados; já a maior formação de produtos vindos da decomposição de acetaldeído, como CH_4 e CO, em comparação com os catalisadores monometálicos de Co mostra que os bimetalicos se encontravam mais reduzidos, confirmando os dados de TPR (Fig. 4.18d,i) e XPS pós redução (Fig. 4.16a-b). A partir de 450 °C o mecanismo seguiu como nos de Ni. No entanto, a formação de CH_4 nos bimetalicos foi menor, sugerindo que a modificação eletrônica causada pela interação Co-Ni mudou também a maneira como os radicais permaneceram adsorvidos nesta superfície. Isto torna este catalisador muito interessante para aplicação em RVE, uma vez que o CH_4 é muito estável e condições mais drásticas de temperaturas são exigidas para sua conversão.

A partir de 450 °C em todos os catalisadores observou-se um aumento na formação de CO_2 o que indica que possivelmente a ativação da água ocorreu em maior extensão, e ocorreu o aumento da produção de H_2 , indicando a reforma dos radicais adsorvidos. Interessante notar que na amostra 8Co (Fig. 5.1f), a formação dos gases foi relativamente baixa, sugerindo uma alta concentração de óxido, que foi se reduzindo conforme o potencial da atmosfera reacional se tornou mais redutora, e a partir da reação de desidrogenação oxidativa do etanol (Eq. 2.5). Acima de 550 °C observou-se uma inversão na relação CO_2/CO , que possivelmente se deva à reação reversa de *shift*, aumentando o nível de CO pelo consumo de CO_2 e H_2 .

Possivelmente devido ao teor de óxido em superfície, a conversão de etanol em baixas temperaturas decresceu conforme o teor de Co foi aumentado, o que também foi observado com a diminuição do teor metálico de 15% para 8% e, conseqüentemente, do tamanho de partícula, conforme mostra a Tabela 4.3. A ativação do etanol sobre espécies de óxido pode ocorrer por meio da desidrogenação oxidativa do etanol, Equação 2.5. Neste caso, etanol é ativado em superfícies parcialmente oxidadas e desidrogenado consumindo oxigênio do óxido; nesta rota são formados acetaldeído e água, e a superfície vai sendo continuamente reduzida.

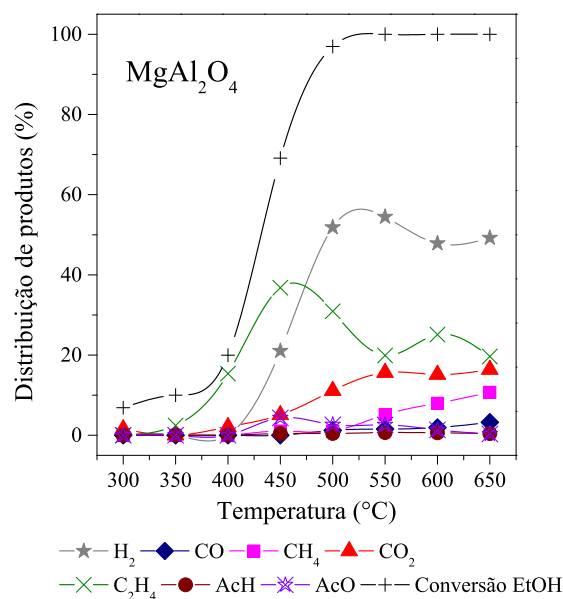
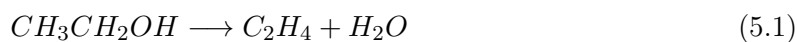


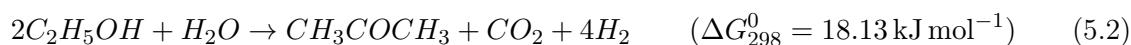
Figura 5.2: RVE em função da temperatura para o suporte $MgAl_2O_4$, e distribuição de produtos H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , etileno (C_2H_4), acetaldeído (AcH) e acetona (AcO). $W_{cat}=120$ mg, razão $H_2O/EtOH$ de 3 (mol), $P_{EtOH}=2.75$ kPa

Isto tem sido observado em catalisadores a base de Cu suportados em ZrO_2 , nos quais a interface metal-suporte causa uma oxidação parcial do Cu^0 a Cu^+ , e conseqüentemente eleva a produção de acetaldeído a partir de etanol com a formação de água [136, 137]. A não formação de H_2 em baixas temperaturas de 300-350 °C confirma que o acetaldeído formado na amostra 8Co segue esta rota 5.1, e com o aumento da temperatura as amostras contendo Co vão se reduzindo até alcançar conversão total na faixa de 400 a 450 °C.

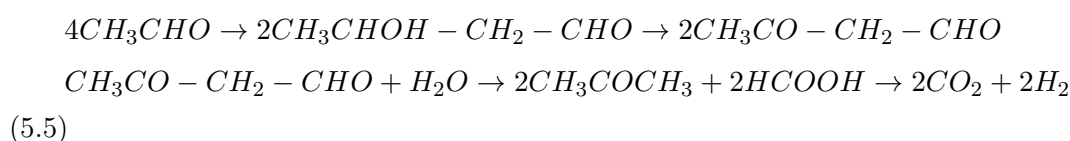
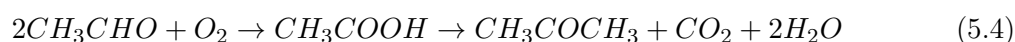
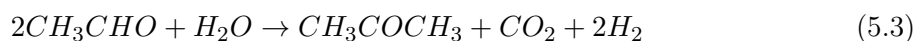
A Figura 5.2 exhibe a conversão de etanol e distribuição de produtos em função da temperatura de reação sobre o suporte, $MgAl_2O_4$. Pode-se observar que a conversão de etanol só foi significativa acima de 450 °C, diferente do que ocorreu nos catalisadores (Fig. 5.1). Os sítios de natureza ácida do $MgAl_2O_4$ foram responsáveis pela desidratação do etanol a etileno, Equação 5.1, que foi formado em alta extensão, tendo máximo em 450 °C. Já os sítios básicos, $Mg^{2+} - O^{2-}$, podem ter sido responsáveis pela conversão de etanol a acetaldeído. Neste caso o etanol é ativado no sítio básico formando uma espécie etóxi e H^* no par $Mg^{2+} - O^{2-}$. O radical etóxi sofre dissociação em acetaldeído por meio de abstração de H ligado ao $C - \alpha$ em um sítio ácido vizinho [138]. Este acetaldeído adsorvido pode então sofrer condensação a acetona, em um complexo mecanismo envolvendo os sítios básicos.



A Equação representa a reação global para formação de acetona a partir de etanol [139].



A acetona pode ser formada a partir de acetaldeído por diferentes caminhos. O mais favorável envolve a condensação aldólica de duas moléculas de acetaldeído na presença de água, Eq. 5.3 [140]. Além desta, na presença de O_2 pode ocorrer oxidação a ácido acético seguido de cetonização, Eq. 5.4; e ainda a condensação aldólica seguida de desidrogenação, com clivagem de 1,3-dicarbonil, Eq. 5.5. [141]. Devido à alta formação de hidrogênio (Fig. 5.2), possivelmente a conversão de acetaldeído a acetona se dá por meio da Eq. 5.3, já que o complexo mecanismo apresentado por Nakajima e colaboradores [139], Eq. 5.5 envolve uma densidade elevada de sítios básicos de Lewis, como O^{2-} ligados ao Mg.



TPD de CO_2 foi realizado sobre o suporte $MgAl_2O_4$, e o perfil de dessorção é exibido na Figura 5.3. A dessorção de CO_2 é utilizada para estimar a força de sítios básicos, já que o CO_2 é um ácido fraco de Lewis. A força e quantidade de sítios básicos é correlacionada com a temperatura de dessorção. O perfil mostra a dessorção de CO_2 em ampla faixa de temperatura. Em baixa temperatura, em aproximadamente 100°C , ocorreu a dessorção de CO_2 fracamente adsorvido, possivelmente fisissorvido. Na faixa de temperaturas que compreende entre 100 e 200°C ocorreu dessorção de CO_2 em pares ácido-base fracos. Acima de 250°C ocorreu dessorção de espécies de CO_2 quimissorvidas em sítios mais fortes, e por fim, um largo pico de dessorção em por volta de 331°C foi observado. Dados da literatura reportam que materiais do tipo de óxidos mistos $MgAl_x$ tem maior número de sítios básicos do que o encontrado em óxidos de magnésio puros. Além disso, o óxido misto tem sítios ácidos e básicos de força médio-forte. No geral, o perfil da Figura 5.3 concorda com dados reportados em literatura para óxidos de $MgAl_x$ [142]. A partir destes dados, pode-se interpretar os dados de reação obtidos na Fig. 5.2. Os sítios básicos presentes são responsáveis pela condensação do etanol

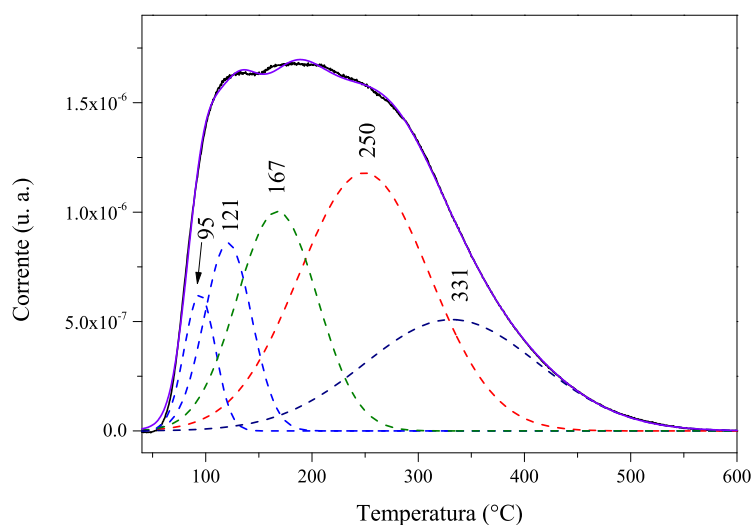


Figura 5.3: Perfil de dessorção de CO_2 adsorvido sobre o suporte $MgAl_2O_4$.

em acetona, com produção de H_2 e CO_2 .

Os produtos derivados da quebra de ligação C-C (CO , CH_4 e CO_2) foram observados em baixas quantidades, e de forma significativa acima de $500^\circ C$. Isto indica que a velocidade das reações no suporte foi desprezível com relação às reações que ocorrem sobre a superfície das nanopartículas de Ni e Co, e CoNi, além da baixa atividade para quebra da ligação C-C e conseqüente reforma. Além disso, a produção de CO_2 e CH_4 acima de $600^\circ C$ também pode estar relacionada à decomposição em fase gás do etanol, conforme relatam Liberatori e colaboradores [3] e Zanchet et al. [1].

5.2 Efeito da composição Co:Ni

A Figura 5.4 mostra a distribuição de produtos em função da temperatura para os catalisadores de 8% de metal com diferentes relações Co:Ni. A conversão de etanol, Fig. 5.4a, em baixas temperaturas de $300-400^\circ C$ diminuiu com o gradual aumento do teor de Co, indo de 60% no catalisador 8Ni e chegando a 10% no catalisador 8Co, e a conversão de 100% de etanol só foi alcançada em temperaturas mais elevadas. Já a formação de acetaldeído aumenta com o teor de Co (fig. 5.4e). Com relação ao CO_2 , em baixas temperaturas sua produção é maior nos maiores teores de Ni (fig. 5.4f), mostrando que o Ni maior tem atividade para quebra da ligação C-C e reação WGS. É importante notar que o teor de metano diminuiu sensivelmente com o aumento de Co (fig. 5.4c), mostrando que a superfície de Ni é altamente ativa para hidrogenação do radical CH_x . Estes resultados mostraram um perfil diferente do esperado para superfícies metálicas conforme se adicionou Co aos catalisadores, nas quais as reações

de decomposição de etanol são favorecidas [1]. Isto indica que com aumento do teor de Co, possivelmente os catalisadores tem uma superfície oxidada, que contribui cada vez mais no perfil de reação exibido na Fig. 5.4. A baixa conversão, elevada formação de acetaldeído e baixa produção de H_2 com aumento do teor de Co em baixas temperaturas mostram que ativação do etanol ocorre sobre o óxido [143], e conforme a temperatura foi aumentada e as sucessivas reações de decomposição de acetaldeído foram favorecidas, os catalisadores vão se reduzindo e se tornando mais ativos para reforma do etanol.

Para entender melhor as reações ocorrendo sobre o metal, ensaios de TPD de etanol adsorvido foram realizados nos catalisadores 8Ni, 4Co4Ni e 8Co, e suporte foram realizados, e são exibidos na Figura 5.5. Já que neste ensaio não existe a presença de água, supõe-se que a superfície dos catalisadores esteja mais reduzida, e portanto mostrem como o etanol é decomposto no sítio metálico, em função da composição Co:Ni.

A dessorção de etanol mais fracamente adsorvido ocorreu por volta de 150°C nos catalisadores contendo Ni e para o monometálico de Co teve seu máximo em 200°C (Fig. 5.5). Além disso, no catalisador de Co percebe-se que a interação do etanol foi mais fraca, visto que a quantidade dessorvida foi significativamente maior. Por volta de 200°C a dessorção de acetaldeído formado a partir da desidrogenação do etanol (Equação 2.3) pôde ser observada. Já que este experimento não envolveu a presença de água, a desidrogenação oxidativa (Equação 2.5) não é uma etapa favorável, já que neste caso a superfície dos catalisadores estava bem reduzida. Sequencialmente, a quebra da ligação C-C ocorreu, formando CO e CH_4 em torno de 200°C para os catalisadores contendo Ni. Na presença de Co, porém, esta etapa ocorreu em menor extensão; e para o catalisador 8Co, ela ocorreu 50°C acima, o que pode estar relacionado à presença de espécies de óxido que são devidos à redução incompleta do catalisador na etapa de ativação dos precursores.

A desidratação do etanol, uma reação que ocorre facilmente sobre sítios ácidos, formando etileno (Equação 5.1) ocorreu em baixa extensão em todos os catalisadores por volta de 200°C , só ocorrendo de forma significativa sobre o suporte em c.a. 350°C .

A produção de H_2 ocorreu em dois momentos: o primeiro por volta de 200°C nos catalisadores 8Ni e bimetálico 4Co4Ni e 250°C no catalisador 8Co, que pode ser resultante da desidrogenação do etanol a acetaldeído sobre sítios metálicos (Eq. 2.3), mas que também pode ser proveniente da quebra dos fragmentos de metano e etileno no processo de ionização no espectrômetro de massas, com a configuração utilizada neste ensaio. O segundo ocorreu por volta de 350°C para os catalisadores contendo Ni e 400°C no catalisador 8Co. Esta etapa de formação de H_2 acompanha a formação de CO_2 e também de CO . Neste caso pode ter ocorrido a decomposição do radical CH_x com subsequente dessorção de H_2 e de CO [144, 58]. A dessorção de CO_2 pode seguir outra rota, que não a oxidação de CO^* e C^* neste caso. Segundo Sanchez-Sanchez et al. [50], em superfícies hidroxiladas, o acetaldeído adsorvido pode sofrer oxidação a uma espécie acetato, que posteriormente pode sofrer quebra da da

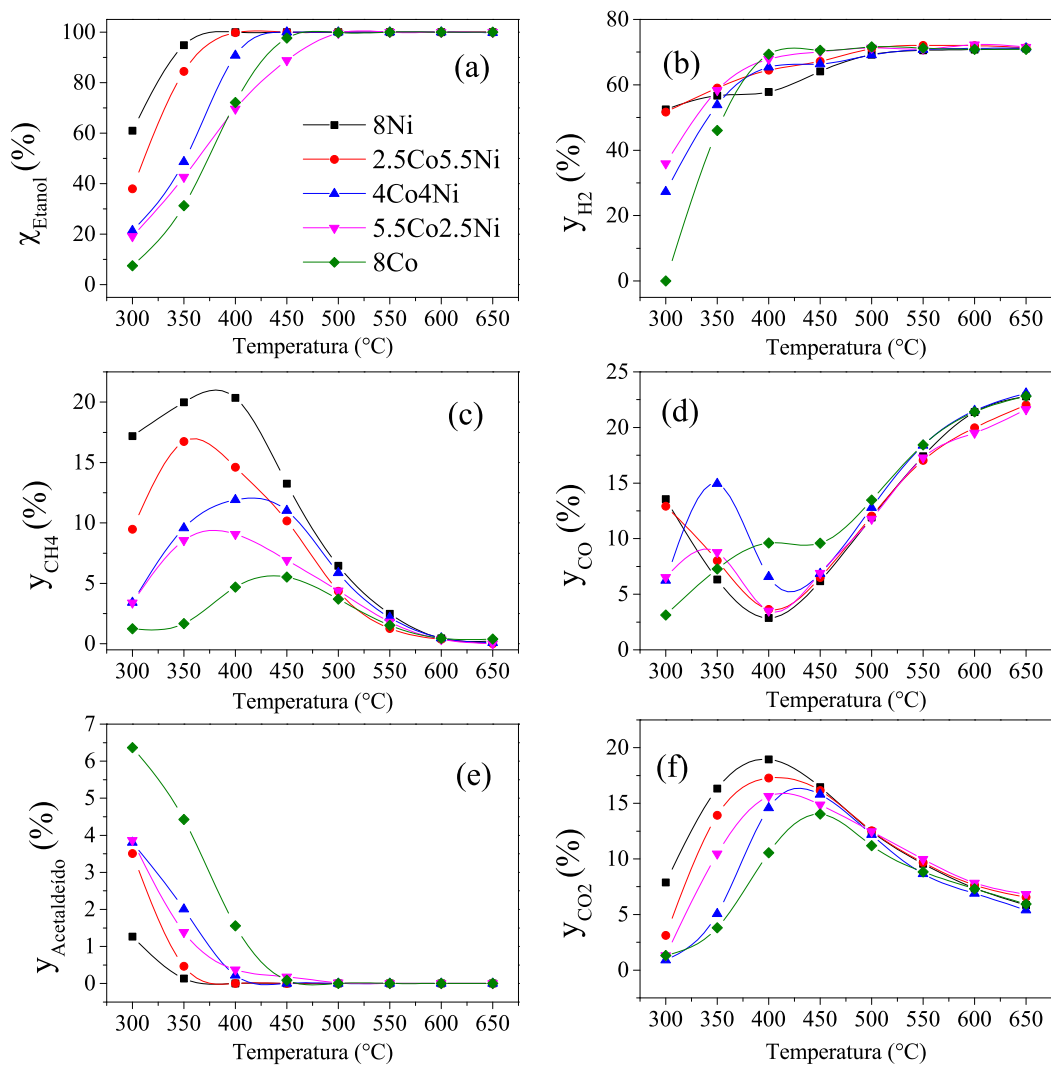


Figura 5.4: RVE em função da temperatura para os catalisadores com teor metálico total de 8%, reduzidos a 750 °C; (a) conversão de etanol (χ), frações molares de (b) H_2 , (c) CH_4 , (d) CO , (e) CH_3CHO e (f) CO_2 . $W_{\text{cat}}=120$ mg, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ de 3 (mol), $P_{\text{EtOH}}=2.75$ kPa

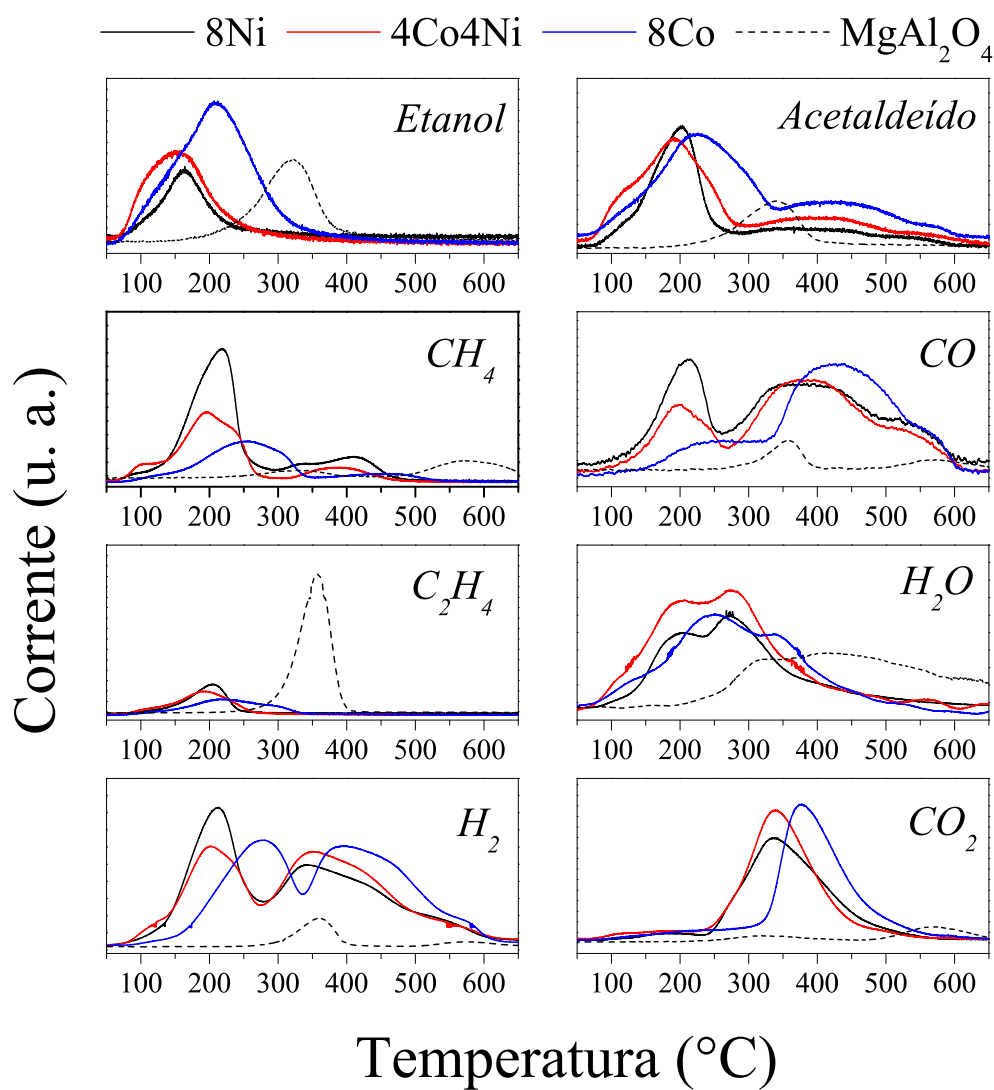
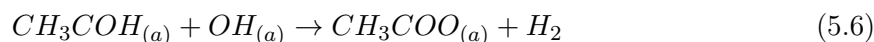


Figura 5.5: Perfis de TPD de etanol adsorvido sobre os catalisadores 8Ni, 4Co4Ni, 8Co e o suporte.

ligação C-C, formando CH_x^* e desorvendo CO_2 , Equação 5.6. Na ausência de oxidantes, essa rota pode ser possível, e pode explicar a alta formação de CO_2 na faixa de temperatura de 300-450 °C.



O perfil de dessorção para o suporte mostrou um comportamento diferente dos catalisadores devido ao tipo de sítio presente, e conforme o relatado em literatura [145]. A dessorção de etanol fracamente adsorvido ocorreu em temperaturas próximas de 300 °C. Em aproximadamente 350 °C a desidrogenação do etanol ocorreu, com dessorção de acetaldeído e H_2 . Por volta desta temperatura ocorreu também a desidratação do etanol em alta extensão com dessorção de etileno; o perfil do fragmento relativo à água também mostra um aumento em concentração nesta faixa de temperatura, e permanece em um patamar elevado até por volta de 550 °C, provavelmente devido à dessorção de água aprisionada em poros estreitos ou ainda a alguma alteração estrutural do óxido, comum em suportes como a $\gamma - Al_2O_3$ [41].

A partir dos dados de TPD de etanol (Figura 5.5), pode-se discutir que a adição de metal nestes teores (8%) modifica as propriedades ácido-base do suporte e a reação ocorre predominantemente sobre o metal. Os perfis de dessorção de etanol para os catalisadores mostraram um comportamento similar para o catalisador monometálico de Ni e bimetálico, referente às temperaturas de dessorção, com diferenças nas concentrações principalmente; enquanto no catalisador 8Co, todas as espécies desorvem em maiores temperaturas. Isto pode ser devido a uma alta concentração de óxido ainda presente após a redução, pois a quebra da ligação C-C é favorecida em sítios metálicos.

A formação de metano nos catalisadores tanto na RVE (Figura 5.1) quanto no TPD de etanol (Figura 5.5) é outro ponto importante de ser avaliado. O catalisador 8Ni demonstrou uma alta atividade para hidrogenação do radical CH_x formado a partir da quebra da ligação C-C. A liga CoNi formou consideravelmente menos metano, mostrando que i) a superfície pode estar mais oxidada, o que desfavorece a hidrogenação, e ii) as diferentes propriedades eletrônicas na superfície podem proporcionar uma maior afinidade desta pelos intermediários, impedindo a hidrogenação. A quantidade de metano formada no catalisador monometálico de Co é baixa, e isso só é esperado em uma superfície menor quantidade de sítios metálicos, conforme estabelecido anteriormente. Segundo os trabalho teóricos [26, 6, 21, 22], a energia livre para hidrogenação de espécies CH_x é baixa em superfícies de Ni, suportando estas conclusões.

Segundo os cálculos de Sutton e Vlachos [21], a reatividade para quebra de ligações C-C e C-H mostram uma dependência grande com o metal. A diminuição na energia de ligação está correlacionada com a distância de primeiros vizinhos a um átomo de metal. Segundo esta relação, Co exibe uma maior energia de ligação de espécies geradas na adsorção de etanol do que Ni, o que pode indicar uma facilidade para reações de desidrogenação. Em oposição, uma superfície de Ni deve ser mais ativa para hidrogenação, já que a energia de ligação é menor,

e portanto a mobilidade destas espécies é maior. No entanto, dados experimentais apontam que a hidrogenação de CO parece ser mais fácil em superfícies de Co do que de Ni [146, 147]. Assim, a formação de metano é complexa e depende tanto da natureza do sítio, quanto da espécie adsorvida. Nos dados experimentais, no entanto, a baixa atividade para hidrogenação certamente está relacionada com a presença de óxidos em superfície, que diminui a atividade para hidrogenação e formação de CH_4 , conforme o obtido na Fig. 5.4 e Fig. 5.5.

Com o aumento da temperatura ocorreu dessorção de produtos típicos de decomposição, H_2 , CO e CO_2 . Interessante notar aqui que a formação de H_2 no catalisador bimetálico é maior no catalisador bimetálico do que em 8Ni (Figura 5.5), mostrando que este catalisador é mais eficiente para tais reações, e portanto, para reações de reforma. A dessorção destes produtos em temperaturas menores que no 8Co também realça tal afinidade, já que, conforme discutimos as faixas de temperatura baseadas na concentração de óxido nos catalisadores, o catalisador bimetálico tem a mesma performance com um número maior de sítios.

5.3 Estabilidade dos Catalisadores na Reforma do Etanol

5.3.1 Reforma a Vapor do Etanol

A reação RVE foi realizada para os catalisadores monometálicos de Co e Ni e bimetálicos na proporção de metal 1Co:1Ni na temperatura de 550 °C por 6h, temperatura na qual a reforma do etanol ocorre sem influência de reações paralelas, com a máxima conversão e formação de hidrogênio para todos os catalisadores. A Tabela 5.1 mostra os resultados de taxa de acúmulo de carbono e propriedades dos catalisadores após reação.

Nota-se que a taxa de acúmulo de carbono diminuiu consideravelmente com a diminuição do teor de metal, e conseqüentemente do tamanho de partícula após etapa de ativação (Tabela 4.3), indo de entre c.a 12 a 7.8 $mg_C/g_{cat} h$ no catalisadores com 15% de metal para a faixa de 5.3 a 1.8 $mg_C/g_{cat} h$ no catalisadores com 8%. Surpreendentemente, o catalisador bimetálico 4Co4Ni tem um acúmulo de carbono menor que o 8Co, que é o catalisador que tem o menor tamanho de partícula metálica e o maior nível de oxigênio durante reação. Neste caso, tamanho de partícula e nível de oxigênio não explicam a baixa taxa de carbono encontrada. Cabe ressaltar que os testes de estabilidade e medida de carbono foram realizados diversas vezes e este comportamento nos catalisadores de 8% se manteve. Esta maior estabilidade da liga CoNi tem sido reportada em literatura para RVE [148].

A taxa de acúmulo de carbono no catalisador composto de liga CoNi (4Co4Ni) não pode está diretamente relacionada ao grau de redução em reação, que é próximo ao do catalisador 8Ni (Tabela 5.1). Esta variável, além do tamanho de partícula, são importantes. Em partículas maiores, como dos catalisadores com 15%, a taxa de carbono estava mais correlacionada com o grau de redução, ou seja, com a presença de óxido em superfície sob atmosfera de RVE. A Figura 5.6 exhibe a variação da taxa de carbono em função do estado de oxidação durante

Tabela 5.1: Taxa média de formação de carbono para os catalisadores utilizados na RVE, grau de redução durante RVE a 550 °C, tamanho de partícula (d_{metal}) e dispersão aparente ($D_{aparente}$) após RVE a 550 °C.

Catalisador	Grau de redução em RVE (%)	r_C RVE (mg _C /g _{cat} h)	d_{metal} (nm)	$D_{aparente}$ (%)
15Ni	100	12,3		
7.5Co7.5Ni	97	10,5	12,2 (1,8)	4,1
15Co	88	7,8	20,8 (2,0)	2,9
8Ni	96	5,3	11,4 (1,7)	6,0
4Co4Ni	94	1,8	5,7 (1,7)	8,2
8Co	78	2,0		

^a Obtido pelos espectros de XANES sob RVE a 550 °C.

^b Medido por TEM dos catalisadores usados na RVE durante 6h, a 550 °C.

^c Estimado com base nos valores encontrados por TEM dos catalisadores usados na RVE durante 6h, a 550 °C.

RVE, obtido por XANES a 550 °C e o gráfico inserido mostra a mesma taxa em função do teor de Ni nos catalisadores. Como pode ser observado, em partículas maiores (teor de 15%) existe uma correlação quase linear do aumento da taxa de carbono conforme se aumenta o teor de Ni, e conseqüentemente, o número de sítios metálicos em superfície. No entanto, em partículas menores, os resultados mostram que esta relação não é evidente. Possivelmente as modificações eletrônicas na superfície da nanopartícula bimetálica levam a uma alteração nas espécies de óxido superficiais, de forma que a estas espécies estão mais disponíveis para oxidação do carbono em comparação com a amostra 8Co, e também em maior concentração do que em comparação com a amostra 8Ni, levando a menores acúmulos de carbono.

Apesar disso, as imagens de TEM mostraram a formação de filamentos de carbono. Em alguns casos partículas pequenas são levadas pelos filamentos. Embora microscopicamente o catalisador bimetálico tenha exibido a formação de filamentos de carbono, na escala macro a diminuição no acúmulo de carbono observadas frente ao monometálico de Ni e resistência a forte oxidação, como observado nos catalisadores de Co, tornam este material mais efetivo para RVE.

5.3.2 Reforma Oxidativa do Etanol

Na Figura 5.7 são exibidos os resultados dos testes catalíticos para conversão de etanol e a respectiva distribuição de produtos em função do tempo à 500 °C e em baixo tempo de residência ($W/F_{EtOH} = 17 \text{ g}_{cat} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{EtOH}^{-1}$). As Figuras 5.7a-e são relativas às amostras contendo 15% de metal em diferentes composições Co:Ni. Na Figura 5.7f são apresentados os resultados relacionados ao catalisador com 8% de teor metálico. Os principais produtos formados durante a reação ROE foram H_2 , CO_2 , CO, e acetaldeído, enquanto CH_4 , etileno e acetona foram observados em menores quantidades. A seletividade a H_2 para a amostra 15Ni (Fig. 5.7a)

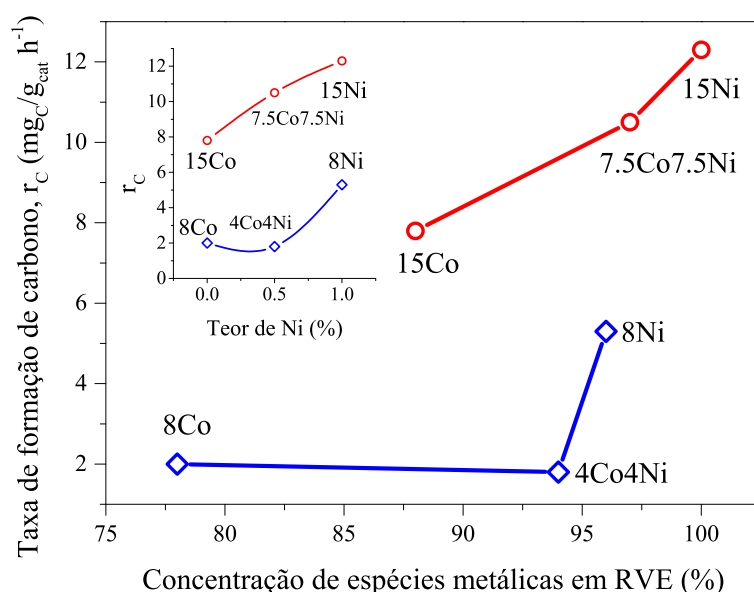


Figura 5.6: Relação da taxa de formação de carbono em RVE com a concentração de espécies metálicas em reação (medidas por XANES em RVE) e teor de Ni.

e 7.5Co7.5Ni (Fig. 5.7c) alcançaram em torno de 55 e 42%, respectivamente. A formação de CO_2 foi muito similar em todos os catalisadores, mas acetaldeído aumentou conforme a conteúdo de Co aumentou. Em geral, a seletividade para acetaldeído aumenta durante as primeiras 5 horas em reação. Para as amostras 15Ni, 7.5Co7.5Ni e 15Co, após 20h, os níveis de acetaldeído foram por volta de 5, 12 e 35%, respectivamente. Este aumento na seletividade a acetaldeído foi seguido por uma diminuição na seletividade a H_2 . Embora a conversão inicial de etanol foi semelhante para vários catalisadores com teor metálico de 15%, a atividade diminuiu com o tempo em reação (Fig. 5.7). Esta desativação foi mais intensa com o aumento do teor de Co, e.g. para os catalisadores 15Ni, 11Co4Ni e 15Co, no início a conversão de etanol é de 100% e cai para por volta de 80, 64 e 60%, respectivamente.

Para analisar os resultados descritos acima, deve-se considerar resultados relatados em literatura. Conforme demonstrado por Ávila-Neto et al. [15], em dados de XANES com resolução espacial durante a reação ROE para catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co previamente reduzido em contato com a mistura reacional da ROE se oxidou na entrada do leito catalítico, e a fração de Co oxidado decresceu devido ao esgotamento de oxigênio. A energia livre para reação de O adsorvido na superfície de Co é menor que a encontrada para superfícies de Ni, indicando uma reação mais espontânea de $\text{Co} + \text{O}^*$ do que $\text{Ni} + \text{O}^*$ [6]. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que a desidrogenação do etanol a acetaldeído é a primeira reação no caminho para reação de reforma [1], o qual é catalisado por metais (Co, Ni) e óxidos (CoO, NiO). Além disso, os sítios metálicos (Co, Ni) catalisaram reações subsequentes clivagem das

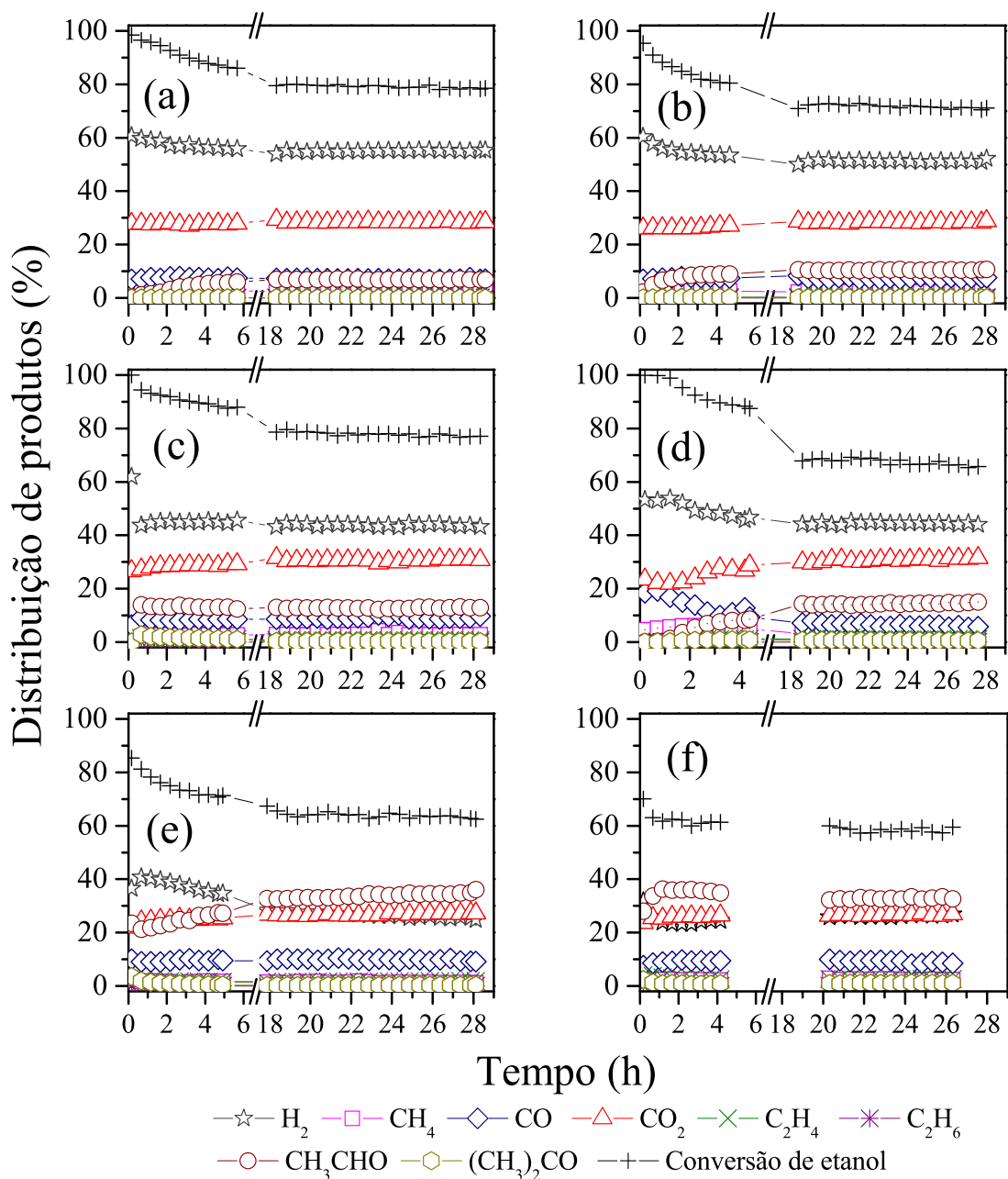


Figura 5.7: Distribuição de produtos na saída do reator e conversão de etanol como função do tempo em reação ROE, a 500 °C para os catalisadores: (a) 15Ni, (b) 4Co11Ni, (c) 7.5Co7.5Ni, (d) 11Co4Ni, (e) 15Co, and (f) 4Co4Ni. ($W_{cat} = 20$ mg; $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}:\text{O}_2 = 3:1:0.5$).

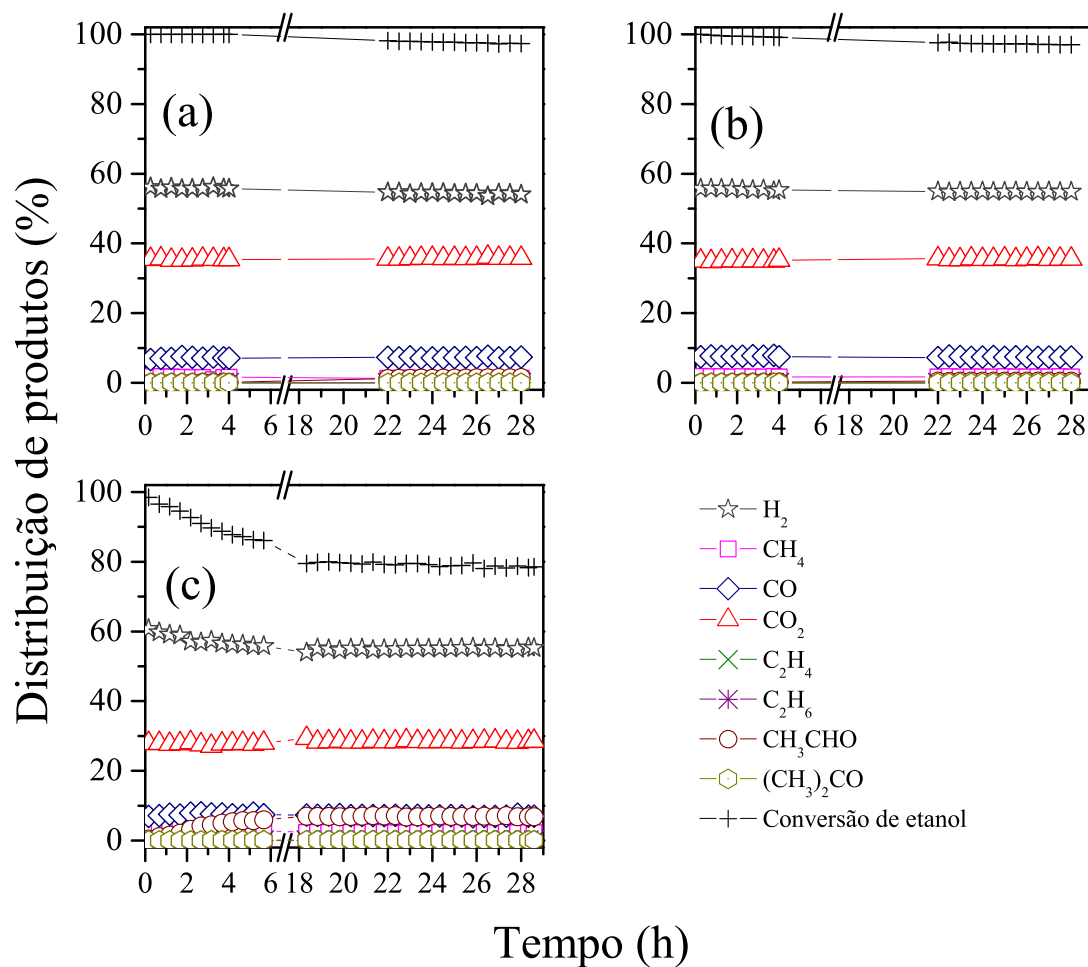


Figura 5.8: Distribuição de produtos na saída do reator e conversão de etanol como função do tempo em reação ROE, a 500 °C para os catalisadores: (a) 8Ni, (b) 4Co4Ni, (c) 8Co. ($W_{cat} = 40$ mg; $H_2O:EtOH:O_2 = 3:1:0.5$).

ligações C-H e C-C para formação de H_2 [1]. Logo, é razoável que Co-Ni nos catalisadores em contato com a corrente de ROE na média se tornem mais suscetíveis à oxidação com aumento do teor de Co, e também está em acordo com os dados obtidos para RVE (Fig. 5.1) e com os dados de XANES durante reação, que serão discutidos posteriormente.

Aqueles resultados exibiram um aumento na fração de metal oxidado (NiO, CoO) com aumento dos teores de Co; no entanto, com a corrente da ROE, a oxidação é mais severa do que na RVE. Este maior grau de oxidação com aumento do teor de Co pode diretamente refletir na desidrogenação do etanol a acetaldeído sobre CoO, a primeira reação na série de reações de reforma. O acetaldeído adsorvido não foi reformado devido à baixa densidade de sítios metálicos para catalisar a quebra das ligações C-H e C-C, causando uma diminuição na seletividade para H_2 .

Para exemplificar este efeito, nas Figuras 5.7f e 5.8b são exibidos os resultados de atividade e distribuição de produtos para o catalisador 4Co4Ni realizado em dois tempos de residência, de $W/F_{EtOH} = 17$ e $W/F_{EtOH} = 34 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{EtOH}}^{-1}$, respectivamente. O experimento realizado com menor tempo de residência mostrou maior seletividade a acetaldeído e baixa conversão de etanol, refletindo na menor fração de metal ao longo do leito catalítico. Este resultado implica que a oxidação dos sítios metálicos controlam a taxa total de reação de reforma. A partir dos resultados com baixo tempo de residência (Fig. 5.7), a desativação inicial dos catalisadores seguida pelo aumento na seletividade a acetaldeído com tempo em reação pode refletir no aumento de metal oxidado na entrada do leito durante as primeiras 5h sob reação. Isto sugere que a oxidação de sítios metálicos ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) pelo O_2 ($M + 1/2O_2 \rightarrow MO$) é mais rápida na entrada do leito catalítico e sítios MO formados podem catalisar a desidrogenação oxidativa do etanol ($CH_3CH_2OH + MO \rightarrow CH_3CHO + H_2O + M$). Entretanto, a presença de H_2 indica a presença de sítios M, que podem co-existir com os sítios MO, e sítios M catalisam além disso a quebra das ligações C-H e C-C para formação de H_2 .

Interessantemente, porém, diferente do que ocorreu nos catalisadores com alto teor metálico da Figura 5.7 (15% de Co e Ni), a conversão de etanol foi estabilizada mais rapidamente nos catalisadores com menor teor metálico de 8% com tempo em reação (Fig. 5.8). Para avaliar a desativação sofrida pelos catalisadores por acúmulo de carbono, as amostras usadas em ROE por 28h foram analisadas por termogravimetria. A taxa média de carbono acumulada (r_{carbono}) é apresentada na Tabela 5.2. A taxa de acúmulo de carbono aumentou na ordem $15\text{Co} < 7.5\text{Co}7.5\text{Ni} < 11\text{Co}4\text{Ni} < 4\text{Co}11\text{Ni} < 15\text{Ni}$ para os catalisadores com teor metálico de 15%, e uma ordem semelhante foi observada nas amostras com teor metálico de 8%, com relação à composição Co:Ni. No entanto, a taxa de acúmulo de carbono diminuiu significativamente com diminuição do teor metálico. Estes resultados mostram que a r_{carbono} com aumento do teor de Co e diminuição do tamanho médio de partícula, conforme mostra a Tabela 5.2.

Considerando os mecanismos para reforma do etanol descritos anteriormente [1], a ROE

Tabela 5.2: Taxa média de formação de carbono para os catalisadores utilizados na ROE 500 °C por 28h.

Catalisador	$r_{carbono}$ ROE (mg _C /g _{cat} h ⁻¹)
15Ni	58,7
4Co11Ni	56,3
7.5Co7.5Ni	19,1
11Co4Ni	51,2
15Co	5,1
8Ni	2,1
4Co4Ni	0,3 ^a / 1,9 ^b
8Co	<0,1

^a Taxa média de acúmulo de carbono para o catalisador 4Co4Ni com W_{cat}/F_{EtOH} de 34 g_{cat} min g_{EtOH}⁻¹

^b Taxa média de acúmulo de carbono para o catalisador 4Co4Ni com W_{cat}/F_{EtOH} de 17 g_{cat} min g_{EtOH}⁻¹

ocorre sobre Co e Ni via a sucessiva clivagem das ligações C-H e C-C resultando em carbono na superfície. Para catalisadores compostos de Co e Ni, o carbono adsorvido no metal pode se acumular ou ser oxidado por O* formado na ativação do O₂ ou H₂O para produzir espécies CO_x. As análises de TEM demonstraram a formação de filamentos de carbono nos catalisadores com teor total de metal de 15% devido ao longo tempo em reação. A leve diminuição na conversão de etanol pode estar associada ao crescimento de filamentos de carbono, além da oxidação dos sítios metálicos, que são os sítios para ativação de etanol. A severa formação de filamentos de carbono pode levar ao bloqueio do leito catalítico. A taxa de carbono ($r_{carbono}$) depende da presença de oxigênio disponível na superfície para oxidar as espécies C*. O equilíbrio das taxas de ativação de etanol e oxidação de carbono é um ponto chave para obter um catalisador estável, conforme demonstrado por Ávila-Neto et al. [15]. Sobre atmosfera de ROE a presença de reagentes com alto potencial redox, como O₂, na entrada do leito catalítico, tamanho de partícula metálica e temperatura impactam na espécie de carbono formada e no estado de oxidação do metal [149, 17, 1]. Com relação ao efeito da temperatura, Wang e colaboradores observaram o encapsulamento de Co por carbono sob atmosfera de RVE em 450 °C, para catalisadores de Co/CeO₂ [150], enquanto que em 500 e 550 °C foi observada a formação de carbono filamentosos, mesmo o catalisador permanecendo estável por 8h sob reação.

Comparando a série de catalisadores com alto teor metálico (15%), a $r_{carbono}$ diminuiu continuamente com a quantidade de Co (Tabela 5.2). Por exemplo, a $r_{carbono}$ para 15Ni, 7.5Co7.5Ni e 15Co foi de 34, 25 e 4 g_{carbono} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Esta diminuição foi seguida pelo aumento no grau de oxidação na reação ROE a 500 °C. Estes resultados sugerem que as espécies MO catalizaram a oxidação das espécies de carbono. Comparando a $r_{carbono}$ entre os catalisadores com composição semelhante em diferentes teores metálicos, por exemplo 7.5Co7.5Ni e 4Co4Ni

(Tabela 5.2), ou 15Ni e 8Ni, os catalisadores com menor teor metálico exibiram menor tamanho de partícula (D_{metal}) e menor $r_{carbono}$. O catalisador 7.5Co7.5Ni, com partículas de tamanho médio de 9.9 nm exibiram uma $r_{carbono}$ de $25 \text{ g}_{carbono} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ enquanto a amostra 4Co4Ni, com D_{metal} de 4.6 nm exibiu $r_{carbono} < 1 \text{ g}_{carbono} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Portanto, a $r_{carbono}$ é fortemente dependente do tamanho de partícula. De fato, da Silva e colaboradores [151] estudaram o efeito do tamanho de partícula de Co na reação RVE em 500 °C e observaram que ambas as frequências de reação (TOF) e estabilidade catalítica aumentaram para menores valores de tamanho de partícula. Outros trabalhos da literatura também reportaram a supressão de depósitos de carbono para ROE [18], RVE [17, 151] e reforma do metano [99] com diminuição do tamanho de partícula. De acordo com Rostrup-Nielsen e colaboradores [99] o início do crescimento de filamentos de carbono é mais difícil em menores tamanho de partícula, e por esse motivo diminui a formação de coque. A diminuição do tamanho de partícula metálica, por exemplo no Ni [149, 152], altera o mecanismo para crescimento de filamentos de carbono e diminui o acúmulo de carbono. Entretanto, comparando os dados de XANES durante ROE para estas amostras, os catalisadores 7.5Co7.5Ni mostraram por volta de 7% de NiO e 8% de CoO (Fig. 5.7c), enquanto no catalisador 4Co4Ni a composição de espécies foi de c.a. 10% de NiO e 32% de CoO (Fig 5.8b). O grau de oxidação mais alto para menores partículas metálicas é esperado a partir da energia livre da reação de oxidação do metal ($M + O \leftrightarrow MO$), favorecendo a oxidação conforme o tamanho de partícula diminui [1]. O aumento da fração de Co oxidado, com relação a Ni (Tabela), pode ser atribuído a menores nanopartículas de Co, portanto. A composição de CoNi associada ao teor metálico pode resultar em sítios Co,Ni-CoO,NiO na superfície que equilibram as etapas de ativação de etanol e oxidação de carbono, resultando em catalisadores estáveis e livres de depósitos de carbono para reação ROE.

5.4 Caracterização pós reação

Na Figura 5.9 são apresentados difratogramas de raios X para os catalisadores usados em reação após 6h a 550 °C. Os difratogramas exibiram as reflexões relativas ao suporte e às partículas metálicas, não sendo possível distinguir reflexões de óxidos de Ni, Co ou CoNi. Nos catalisador contendo Co as reflexões metálicas são significativamente menos intensas que no catalisador 8Ni. Isto indica uma possível oxidação da superfície das partículas (ainda que não observada nos difratogramas) e diminuição do núcleo metálico, contribuindo para a diminuição dos picos. Interessantemente, no catalisador 8Co as reflexões metálicas quase desaparecem, mostrando a forte oxidação deste catalisador em atmosfera reacional.

Imagens de TEM dos catalisadores com teor de 15% e 8% após 6h sob atmosfera de RVE são exibidas na Fig. 5.10. Em todos os catalisadores foram visualizados a formação de espécies de carbono sobre as nanopartículas metálicas. As nanopartículas foram encapsuladas por carbono e em alguns casos carbono filamentosos foi observado, dependendo do tamanho de

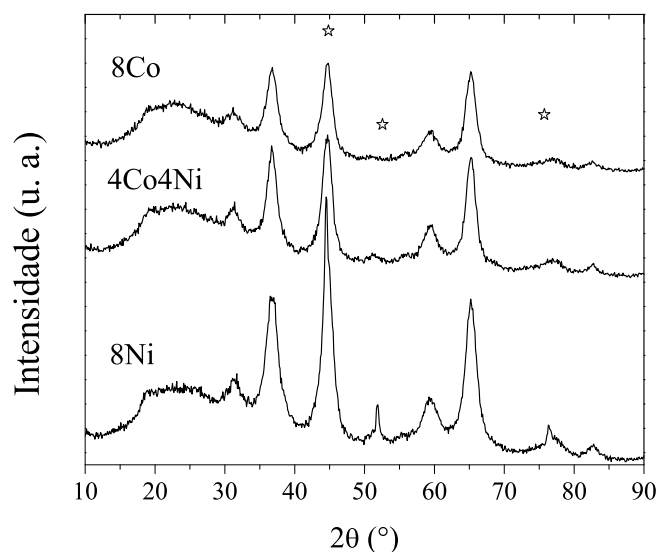


Figura 5.9: Padrões de difração dos catalisadores 8Ni, 4Co4Ni e 8Co pós 6h sob RVE a 550 °C; as estrelas representam reflexões de Ni^0 , Co^0 ou $(CoNi)^0$ fcc.

partícula sobretudo. Estas estruturas são comuns em catalisadores de Ni aplicados a reações de reforma, conforme descrito por Chen et al. e Xu et al. [149, 68].

Microscopia eletrônica de varredura também foi realizada nos catalisadores pós RVE, para alcançar uma melhor estatística da formação de carbono filamentos, e imagens são mostradas na Figura 5.11. Estas imagens mostraram catalisadores de Ni livre de filamentos de carbono (ambos 15Ni e 8Ni), enquanto o catalisador bimetálico 7.5Co7.5Ni mostrou alta quantidade de filamentos de carbono. Conforme o tamanho de partícula diminuiu, na série de catalisadores com teor metálico de 8%, filamentos não foram claramente observados, que pudessem ser resolvidos por SEM. Entretanto, imagens de TEM mostraram filamentos de carbono isolados em todas as amostras, especialmente em 7.5Co7.5Ni. Estes resultados claramente mostram uma tendência em formar filamentos de carbono com o tamanho de partícula (Tabela 5.1). No catalisador 15Ni, com elevado tamanho de partícula, o carbono encapsulante deve ser formado em maior extensão, visto que filamentos não foram observados por microscopia eletrônica, conforme mostra a Figura 5.11.

Imagens de TEM foram obtidas nos catalisadores pós RVE nos catalisadores de 8%. Em todos os catalisadores observou-se uma distribuição larga de tamanhos de partícula, e também foi possível observar os filamentos de carbono e o encapsulamento das partículas pelo carbono. As estruturas são comuns em catalisadores de Ni para reforma, conforme descrita por Chen e colaboradores [149] e Helveg e colaboradores [153]. Sobre o catalisador bimetálico, as imagens evidenciaram uma distribuição com partículas grandes e outras da ordem de 5 nm. As imagens mostraram que o crescimento dos filamentos de carbono remove a partícula do suporte (Figura

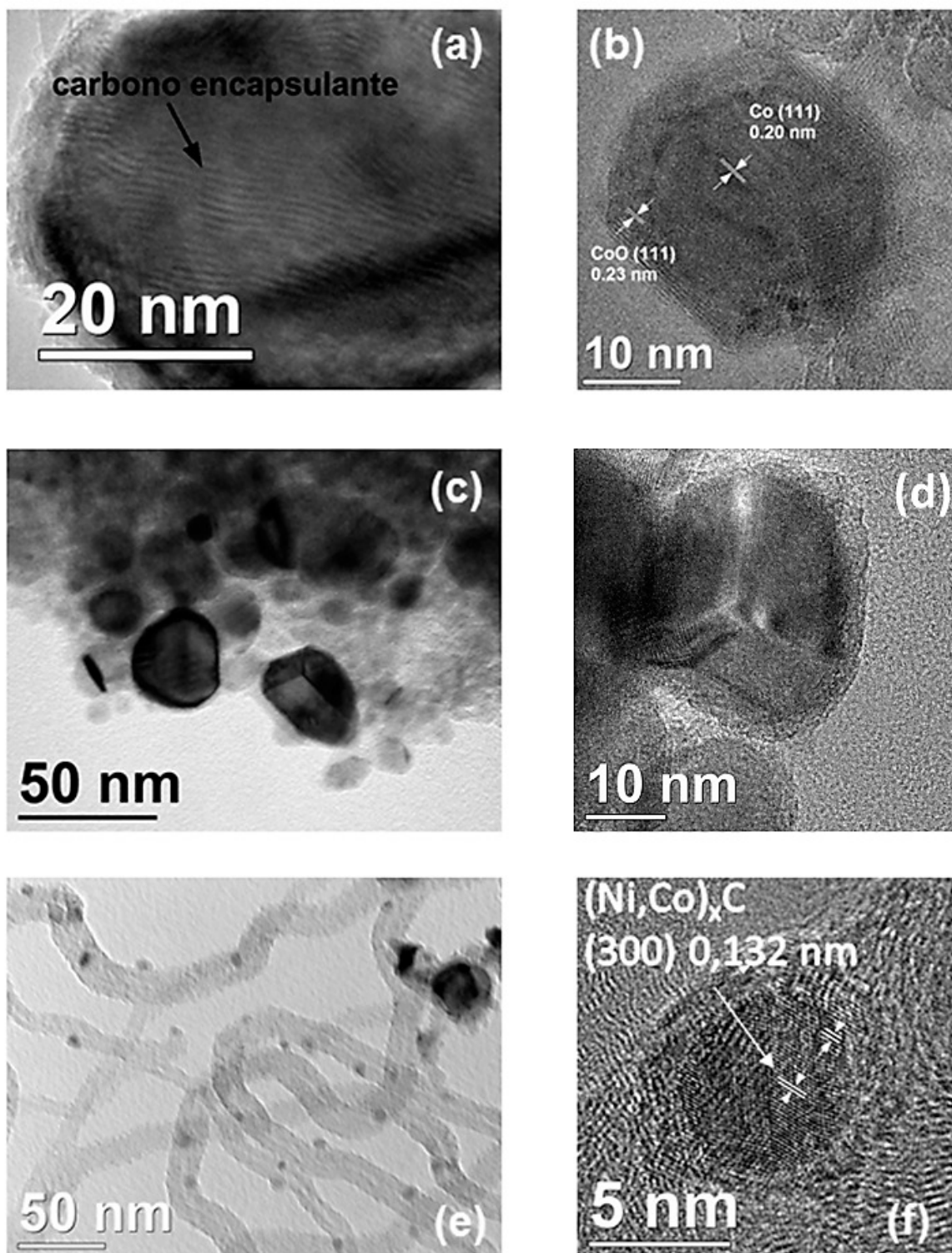


Figura 5.10: Imagens do TEM dos catalisadores após 6h em RVE a 550 °C. (a) 7.5Co7.5Ni, (b) 15Co, (c) 8Ni e (d) HR-TEM do catalisador 8Ni; em (e) 4Co4Ni e (f) HR-TEM do catalisador 4Co4Ni.

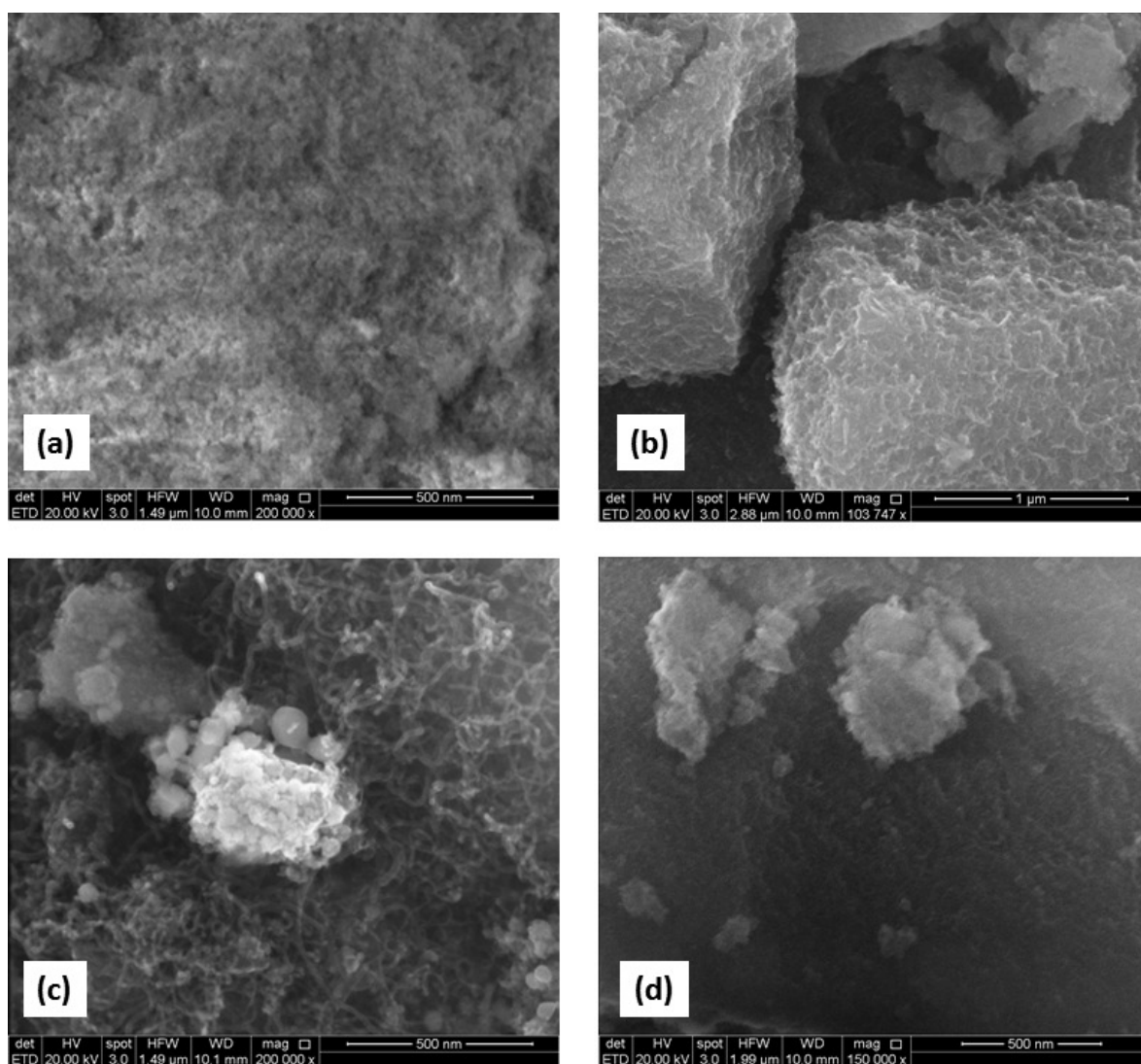


Figura 5.11: Imagens do SEM dos catalisadores (a) 15Ni, (b) 8Ni, (c) 7.5Co7.5Ni e (d) 4Co4Ni após 6h em RVE a 550 °C.

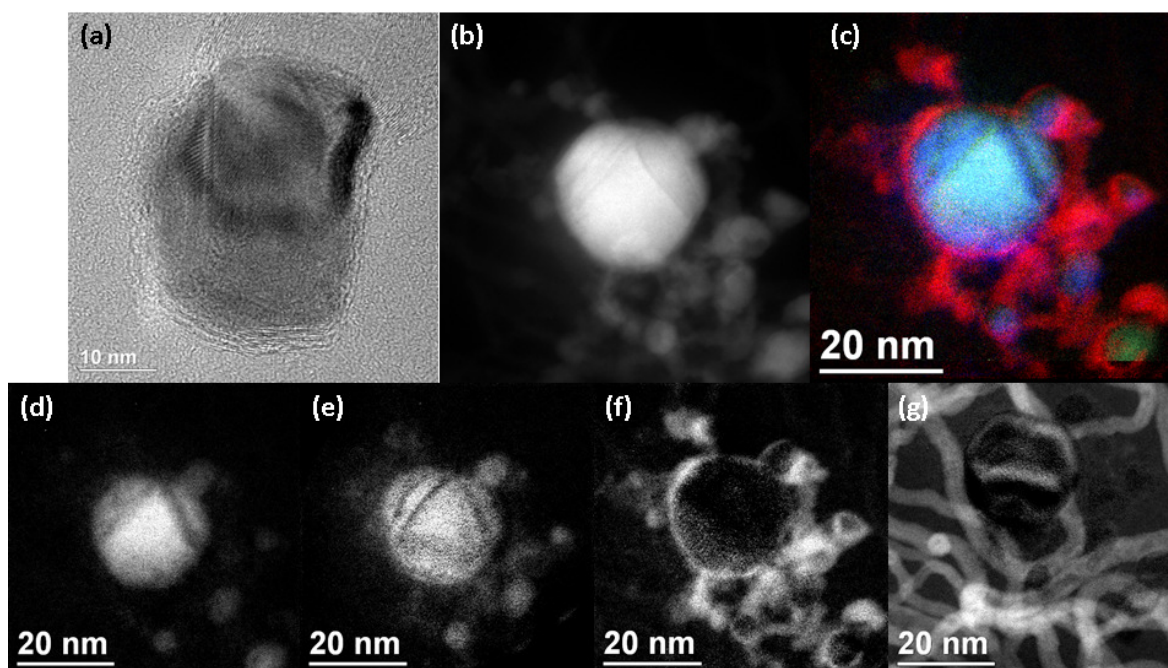


Figura 5.12: Imagens do catalisador 4Co4Ni pós 6h em RVE a 550 °C. HR-TEM (a) mostrando uma partícula removida do suporte pelo crescimento de um filamento de carbono; STEM-HAADF (b) de uma partícula suportada envolvida por filamentos de carbono; mapas de composição obtidas para a imagem em (b), onde (d) é o mapa de Co, (e) de Ni, (f) de O e (g) de C; (c) é a sobreposição dos mapas onde vermelho é oxigênio, verde Co e azul Ni, carbono foi excluído da mistura.

5.12a) e em alguns casos foram encontrados nanotubos com várias partículas pequenas no seu interior.

Além disso, imagens de TEM com energia filtrada foram geradas utilizando as perdas de energia $L_{2,3}$ de Ni e Co, e K de oxigênio e carbono, (Figura 5.12) para o catalisador bimetálico 4Co4Ni utilizado na RVE. Isso permite montar um mapa de composição dos catalisadores. Os mapas elementares de Co e Ni confirmam que a liga se mantém estável após 6h sob corrente de RVE. Este é um resultado bastante importante porque confirma que a liga CoNi se forma, e se mantém estável após 6h sob RVE, uma vez que os mapas de Co e Ni coincidem na imagem. Imagens de EF-TEM adicionais são exibidas no Apêndice F, para mostrar que este efeito não ocorria em um caso isolada.

A taxa de acúmulo de carbono no catalisador 4Co4Ni não pode ser explicada simplesmente pelo tamanho de partícula, ou pelo nível de oxigênio em reação, entre 8Ni e 8Co (Tabela 5.1). Claramente, estas variáveis são importantes, e com teor metálico alto (15%), a taxa de carbono parece ser função delas. No entanto, no catalisador 4Co4Ni aparentemente a natureza do óxido em superfície é a chave para evitar o acúmulo de carbono. As propriedades eletrônicas de pequenas nanoligas podem dirigir a reatividade do oxigênio de superfície, tornando-o mais

disponível para oxidação do carbono formado a partir da decomposição do etanol, e torna o catalisador mais estável. As espécies de carbono formadas nas nanopartículas também são dependentes do tamanho de partícula, bem como da reatividade da nanopartícula devido à sua composição. Conforme apontado por Peng e colaboradores [9], para nanopartículas de Pt na decomposição de isobuteno, partículas grandes são encapsuladas por carbono, no geral. Já nas partículas pequenas, devido à elevada reatividade, ocorreu a formação de espécies de carbono de maneira desordenada. Ainda, partículas de tamanho médio, em torno de 3 nm, formaram filamentos de carbono bem definidos. Esta tendência pode se aplicar aqui, variando o tamanho de partícula por meio da composição metálica e teor metálico.

As imagens de TEM dos catalisadores usados na RVE mostraram que partículas grandes estavam na maior parte recobertas por carbono, como mostra a Figura 5.10. Segundo Helveg et al. [153] e Xu et al. [68], as espécies formadas na reforma de hidrocarbonetos e etanol são fortemente dependentes do tamanho de partícula e composição dos reagentes. O carbono filamentososo pode não causar forte desativação quanto o encapsulante, principalmente porque os sítios de superfície para decomposição de etanol (ou hidrocarbonetos) podem permanecer ativos porque a nanopartícula fica localizada nas extremidades dos filamentos de carbono. Entretanto, a formação de espécies em superfície do tipo carbeto foi relacionada à perda de sítios ativos e posterior desativação.

Na Figura 5.10 pode ser visto que em nanopartículas grandes, como no catalisador 15Co foram formados majoritariamente carbono encapsulante, e as imagens de SEM confirmaram que não foram formados filamentos nas condições da RVE. Em partículas pequenas, como em Fig. 5.10d-f, podem ser vistos os filamentos de carbono. Além disso, o crescimento do filamento de carbono pode causar uma redispersão de nanopartículas metálicas. Na Fig. 5.10e pode ser visto uma nanopartícula grande, de em torno de 20 nm, envolta em filamentos de carbono, e várias partículas pequenas, de em torno de 4 nm, nas paredes dos filamentos. Pode-se discutir que a formação destes filamentos com as nanopartículas possam representar um catalisador diferente, com nanopartículas de Ni, Co e CoNi suportadas nos filamentos, e que é formado *in-situ* durante reação. No entanto, espécies de carbono foram observadas na interface filamento-nanopartícula, como mostra a Figura 5.10f.

Capítulo 6

Estudo da Reforma do Etanol em Condições de Operação

O estado de oxidação durante RVE foi avaliado por XANES, e os resultados de composição de metal e óxido são apresentados na Figura 6.1. A mistura RVE foi alimentada em temperatura ambiente e as amostras foram aquecidas à 500 e 550 °C. Em todos os casos, o nível de oxidação durante aquecimento sob atmosfera de RVE dos catalisadores com teor metálico de 15% foi menor que no grupo de 8%. Isto pode ser devido à existência de partículas maiores no primeiro grupo de amostras, como mostram os dados de TEM (Tabela 4.3), nos quais o tamanho de partícula diminuiu da faixa de 16-10 nm para entre 4 e 5 nm.

Inicialmente, ocorreu reoxidação da superfície das nanopartículas metálicas com a alimentação dos reagentes. Com aquecimento até 250 °C, as partículas dos catalisadores 15Ni, 7.5Ni7.5Co e 15Co se tornaram reduzidas novamente, conforme a ativação do etanol ocorreu. O nível de oxidação em baixa temperatura foi semelhante nos catalisadores contendo Ni. Oposto a isso, o nível de oxidação do catalisador 15Co foi significativamente maior, o qual continuou a sofrer oxidação até 350 °C, quando então a redução de CoO na superfície se iniciou, conforme a atmosfera se tornou mais redutora (Fig. 6.1). Comportamento semelhante foi observado para os catalisadores com teor metálico de 8%, embora com uma oxidação de superfície mais pronunciada. Nos catalisadores bimetálicos, de maneira interessante, na borda K do Ni, o nível de oxidação foi maior que do que o encontrado para Ni monometálico. No entanto, o elemento Co apareceu menos oxidado do que no catalisador monometálico de Co. O comportamento de oxidação do Co em 7.5Co7.5Ni não foi tão severo quanto no catalisador 4Co4Ni. Os catalisadores monometálicos 15Co e 8Co sofreram oxidação profunda. Em temperaturas acima de 200 °C para Ni e 300 e 400 °C em Co, os catalisadores começaram a se reduzir, como consequência da quebra da ligação C-C e produção de H^{*}, como foi observado em reação (Fig. 5.1).

Nos patamares de 500 e 550 °C, os catalisadores monometálicos de Ni (15Ni e 8Ni) se encontraram bem reduzidos, com o nível de espécies metálicas entre 95% a 100% (Fig. 6.1). Os

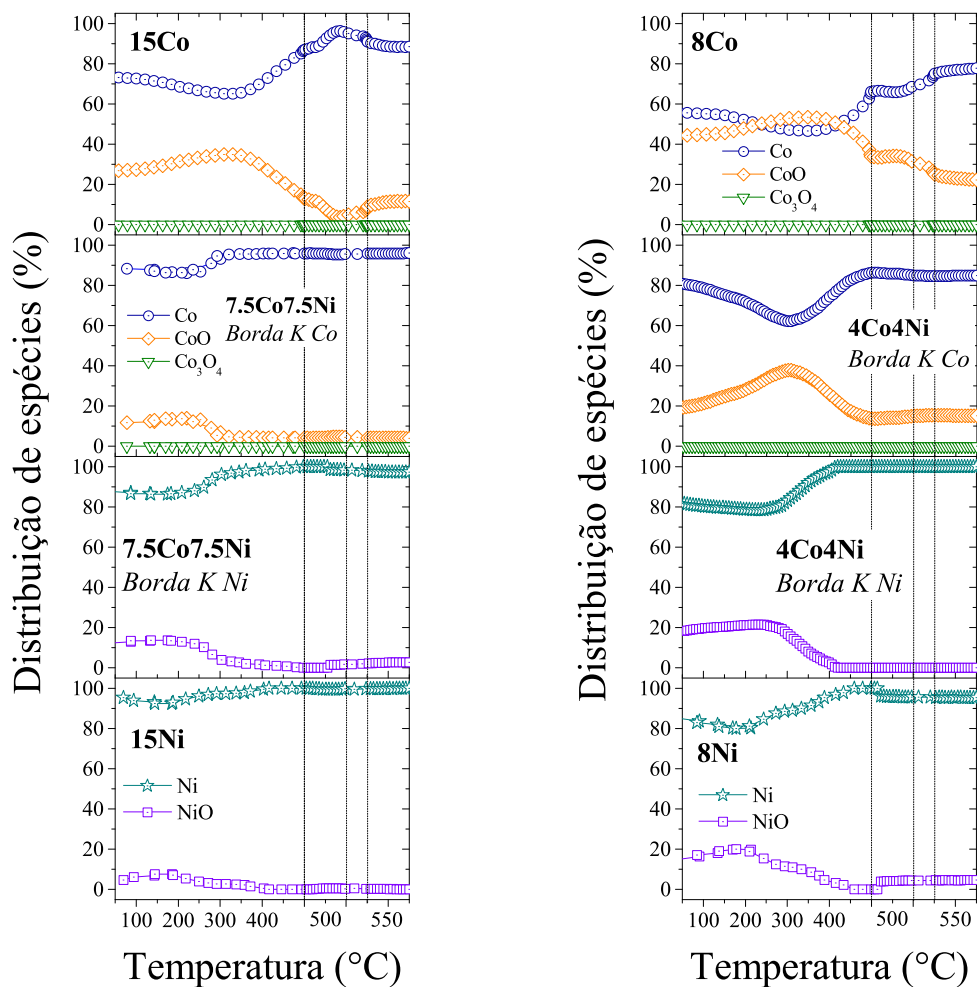


Figura 6.1: Composição de espécies metálicas e óxido durante RVE, a partir dos espectros de XANES nas bordas K do Co e Ni para os catalisadores reduzidos a 750 °C; $H_2O/EtOH=3$; $W_{cat}/F_{EtOH}=114.7 \text{ g}_{cat} \text{ min g}_{EtOH}^{-1}$; $P_{EtOH}=2.75 \text{ kPa}$.

catalisadores bimetálicos exibiram o Ni bem reduzido também, mas Co parcialmente oxidado (aproximadamente 5% de CoO para 7.5Co7.5Ni e 15% para 4Co4Ni); o catalisador 8Co, por outro lado, sofreu mudanças nos patamares, mostrando que o estado estacionário entre Co^{2+}/Co^0 ainda não tinha sido atingido no período de 30 min. Estes resultados permitem o entendimento do comportamento das propriedades catalíticas, de maneira que quando o grau de oxidação é máximo, a produção de acetaldeído também atinge altos valores. O alto grau de óxido nos catalisadores de Co explicam porque estas amostras mostraram menor atividade para RVE em baixa temperatura, e confirmam que o sítio para quebra de das ligações C-C e C-H é o metálico.

É interessante o comportamento do catalisador 4Co4Ni. Na borda K do Ni, o nível de oxidação foi maior do que na borda K do Co no início do experimento, Fig. 6.1. O elemento Co se oxida linearmente até 300 °C, enquanto o elemento Ni atinge o nível máximo de oxidação em por volta de 150 °C, quando volta a se reduzir. Os resultados de XPS dos catalisadores reduzidos (Fig. 4.5) mostraram que a superfície deste catalisador está enriquecida por Ni. Assim, a rápida oxidação do Ni devida a alimentação da mistura RVE é plausível. Os resultados sugerem que com ativação da água ocorre o oxidação da superfície, e o Co segrega à superfície, como resultado da sua maior afinidade por oxigênio. A reestruturação da nanopartícula pode estar acontecendo conforme a atmosfera muda, como demonstrado por [35, 33]. Este comportamento não deve acontecer no catalisador 7.5Co7.5Ni, que mostrou composição de óxidos similar entre os elementos, devido a seu maior tamanho de partícula comparado ao 4Co4Ni.

Para investigar este comportamento metaestável no catalisador 4Co4Ni, experimentos de EXAFS foram realizados em atmosfera reacional para este catalisador em diferentes temperaturas. A Figura 6.2 são exibidos os espectros brutos e na Figura 6.3 é mostrada a magnitude da transformada de Fourier dos espectros de EXAFS. Os parâmetros de EXAFS estão reunidos na Tabela 6.1.

Em 350 °C, assim que a mistura RVE é admitida, o catalisador está bem reduzido. Com o tempo sob corrente de RVE, uma oxidação de superfície ocorreu, aumentando os valores de número de coordenação metal-oxigênio, em c.a. 2.0 Å. Também observa-se o aparecimento do espalhamento metal-metal de óxido, em c.a. 3.0 Å, que não era visível nos catalisadores após redução em atmosfera de H_2 . Isto indica que em todos os casos ocorreu a formação de uma camada de óxido em superfície, mais do que simplesmente a adsorção dos reagentes em superfície. No catalisador bimetálico, em 350 °C, observa-se uma divergência nos valores de NC encontrados para o espalhamento metal-metal medido nas bordas K de Co e Ni, sendo que na borda do Co o NC é significativamente menor (7,2 para Co-Co em comparação a 8,6 para Ni-Ni). Com aumento da temperatura os valores entre os dois espalhamentos se distanciaram ainda mais. O distanciamento do número de coordenação nas bordas do Ni e Co é reflexo, possivelmente, da maior concentração de H_2 e maior afinidade do Ni pelo H_2 , levando novamente a alguma segregação do Ni para superfície (Fig. 6.3c e d). Além disso, o

CAPÍTULO 6. ESTUDO DA REFORMA DO ETANOL EM CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Tabela 6.1: Parâmetros estruturais obtidos nos ajustes dos espectros de EXAFS em RVE em diferentes temperaturas.

Catalisador	E_0 (eV)	Espalhamento	NC	R (Å)	σ^2 ($\times 10^{-3}$)	χ^2 reduzido
350 °C						
8Ni	3.3±0.6	Ni-Ni	8.1±0.5	2.472±0.004	13.3±0.6	133.3
		Ni-O	0.6±0.2	1.979±0.026		
		Ni-Ni,óxido	1.2±0.4	3.002±0.025		
4CoNi <i>Borda K Ni</i>	3.8±0.6	Ni-Ni	8.6±0.5	2.466±0.004	11.9±0.6	115.0
		Ni-O	1.0±0.2	2.014±0.017		
		Ni-Ni,óxido	1.5±0.4	2.989±0.021		
4Co4Ni <i>Borda K Co</i>	6.4±0.8	Co-Co	7.2±0.5	2.471±0.005	11.8±0.6	131.2
		Co-O	1.1±0.2	1.990±0.013		
		Co-Co,óxido	1.1±0.3	3.009±0.024		
8Co	6.4±0.6	Co-Co	5.5±0.4	2.479±0.005	14.2±0.7	150.8
		Co-O	2.1±0.1	2.003±0.005		
		Co-Co,óxido	1.3±0.2	3.039±0.017		
450 °C						
8Ni	3.0±0.7	Ni-Ni	8.7±0.5	2.460±0.005	13.6±0.6	132.2
		Ni-O	0.9±0.2	2.026±0.018		
		Ni-Ni,óxido	1.3±0.4	2.963±0.023		
4Co4Ni <i>Borda K Ni</i>	3.6±0.9	Ni-Ni	9.4±0.8	2.467±0.007	14.2±0.9	115.0
		Ni-O	1.3±0.3	2.015±0.018		
		Ni-Ni,óxido	1.6±0.7	2.981±0.032		
4Co4Ni <i>Borda K Co</i>	6.0±0.9	Co-Co	7.7±0.6	2.470±0.006	14.0±0.8	131.2
		Co-O	1.2±0.2	2.005±0.011		
		Co-Co,óxido	0.9±0.4	2.987±0.029		
8Co	6.7±0.8	Co-Co	6.7±0.6	2.478±0.006	16.4±0.8	196.5
		Co-O	2.2±0.1	2.002±0.006		
		Co-Co,óxido	1.4±0.3	3.041±0.019		
550 °C						
8Ni	2.8±0.7	Ni-Ni	8.9±0.6	2.456±0.005	15.5±0.6	132.2
		Ni-O	1.0±0.2	2.022±0.014		
		Ni-Ni,óxido	1.2±0.5	2.961±0.028		
4Co4Ni <i>Borda K Ni</i>	3.2±0.9	Ni-Ni	9.7±0.8	2.469±0.007	15.9±0.9	115.0
		Ni-O	1.3±0.3	2.025±0.017		
		Ni-Ni,óxido	0.8±0.5	2.977±0.039		
4CoNi <i>Borda K Co</i>	4.6±1.1	Co-Co	7.1±0.7	2.459±0.008	15.1±1.0	131.2
		Co-O	1.3±0.2	2.003±0.012		
		Co-Co,óxido	1.1±0.4	3.001±0.034		
8Co	5.1±0.8	Co-Co	6.6±0.7	2.472±0.007	18.1±1.1	189.9
		Co-O	2.3±0.1	1.996±0.007		
		Co-Co,óxido	1.6±0.3	3.040±0.021		

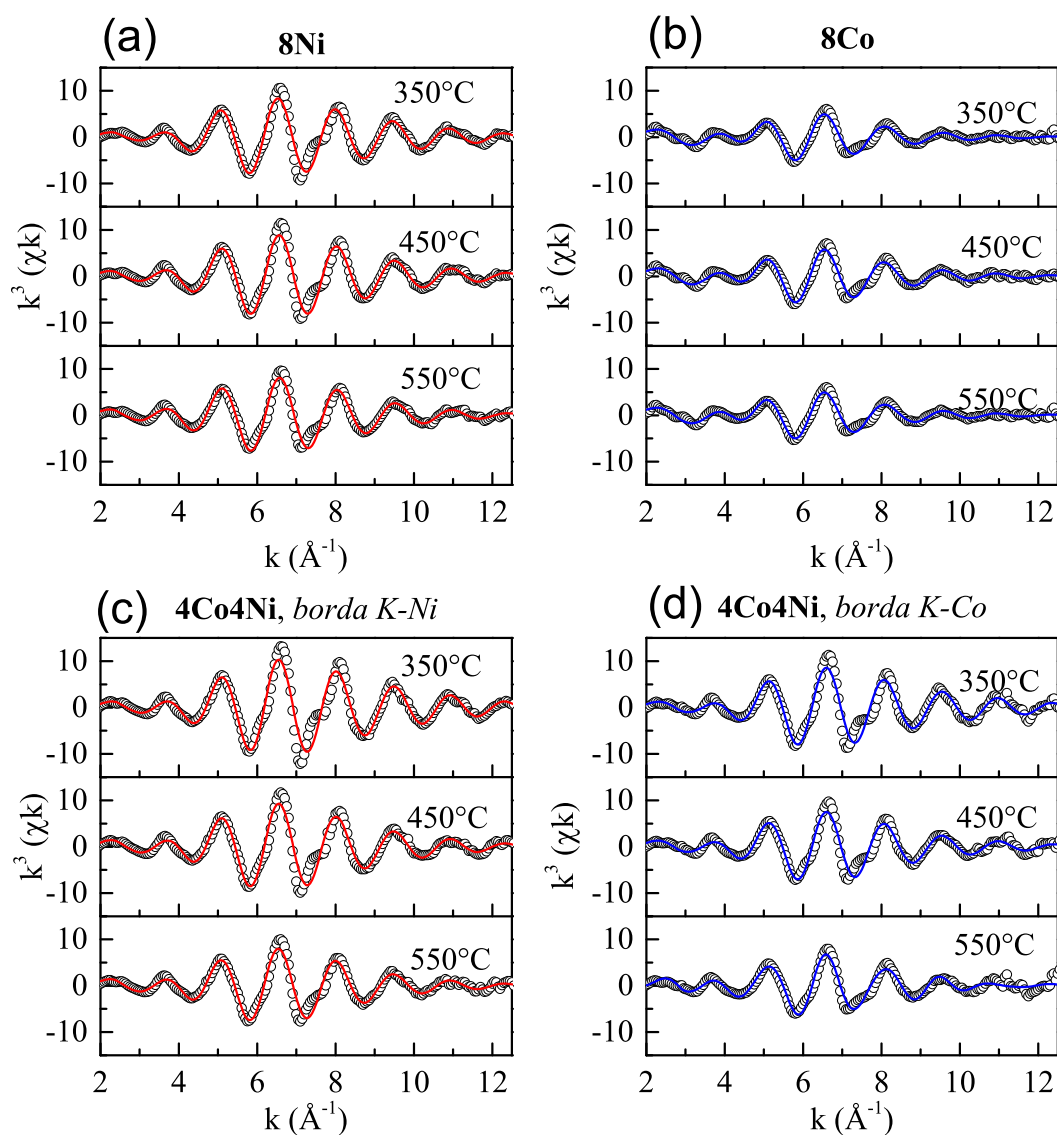


Figura 6.2: Espectros de EXAFS no espaço k com peso de k de 3 dos catalisadores com teor metálico de 8%, em atmosfera de RVE, nas bordas K de Co (direita) e Ni (esquerda); (a) 8Ni, (b) 8Co, (c) 4Co4Ni na borda K do Ni e (d) 4Co4Ni na borda K do Co.

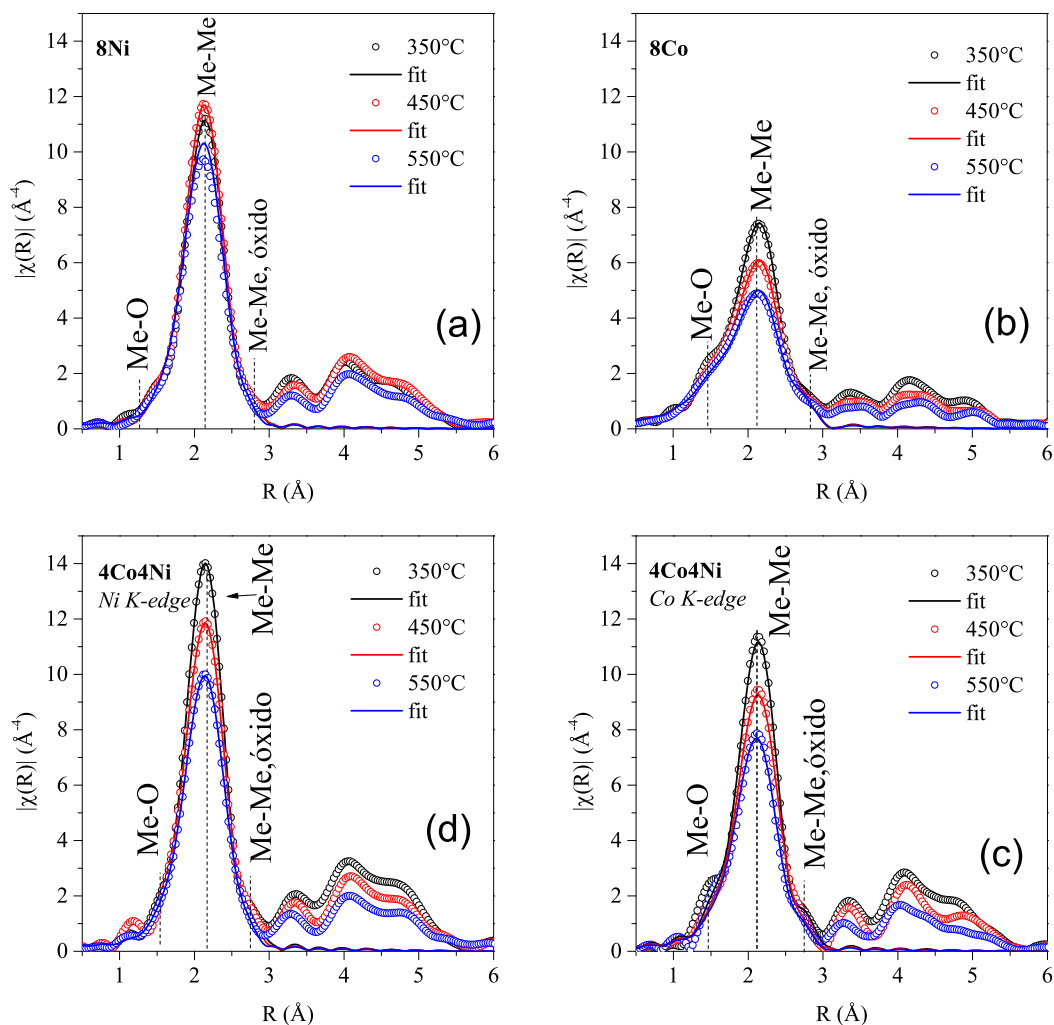


Figura 6.3: Magnitude das transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS com peso de k de 3 coletados para os catalisadores com teor metálico de 8% durante RVE; (a) 8Ni, (b) 8Co, (c) 4Co4Ni na borda K do Ni e (d) 4Co4Ni na borda K do Co. Estão assinalados os espalhamentos referentes as ligações metal-metal e metal-oxigênio na primeira esfera de coordenação. $H_2O/EtOH=3$; $W_{cat}/F_{EtOH}=114.7 \text{ g}_{cat} \text{ min g}_{EtOH}^{-1}$; $P_{EtOH}=2.75 \text{ kPa}$.

número de coordenação da ligação metal-oxigênio (Me-O) também reflete esta diferença. De início, o NC na borda do Ni é maior, refletindo a maior concentração de Ni na superfície; em 450 °C os NCs nas bordas de Co e Ni se aproximam, mostrando a formação de uma distribuição de elementos mais homogênea na superfície das nanopartículas. É interessante notar que em todos os catalisadores, a contribuição do espalhamento metal-metal de natureza oxidada (em torno de 3 Å) apareceu, ao contrário dos espectros em temperatura ambiente em atmosfera de H_2 . Isto indica que a ativação de água nos catalisadores gerou uma superfície oxidada, e não reflete somente as espécies de OH^* adsorvidas, sendo que neste último caso, o NC para distância metal-oxigênio seria baixa e não haveria a diminuição da amplitude do espalhamento metal-metal com concomitante aparecimento do espalhamento metal-metal de óxido.

Com relação às distâncias de ligação, nota-se uma contração da distância de ligação metal-metal conforme a temperatura foi aumentada nos catalisadores monometálicos (Tabela 6.1). No catalisador bimetálico, novamente a discrepância reflete a reconfiguração da nanopartícula, em 350 °C as distâncias são próximas às dos catalisadores monometálicos; em 450 °C, a distância de ligação metal-metal se torna muito próxima nas duas bordas e novamente em 550 °C se distanciam. Isto pode indicar que a estrutura da nanopartícula bimetálica vai de *core-shell* com Ni na superfície para liga homogênea, e voltando a uma estrutura tipo *core-shell*. Já a distância da ligação metal-oxigênio (Tabela 6.1), no catalisador 8Ni a partir de 450 °C tornou-se maior que no catalisador 8Co. Isto pode ser reflexo da maior afinidade do Co por oxigênio, e conseqüente maior força de ligação das espécies adsorvidas na superfície de nanopartículas de Co, especialmente $-OH^*$, ao contrário de superfícies de Ni, na qual a sua estrutura eletrônica, com densidade eletrônica menor que do Co, permite que a ligação dos intermediários seja de natureza mais fraca; deste modo é razoável que a distância de ligação metal-oxigênio seja maior. No catalisador bimetálico, em 350 °C a distância metal-oxigênio na borda K do Ni é maior que a mesma para o Co; em 450 °C as distâncias se aproximam, indicando uma estrutura mais homogênea, e novamente em 550 °C se distanciam, ficando mais próximas dos respectivos metais parentes.

As distâncias de ligação das contribuições metal-metal e metal-oxigênio, Tabela 6.1, correlacionadas com o número de coordenação da ligação metal-oxigênio obtidos no ajuste dos espectros de EXAFS ajudam a explicar a taxa de acúmulo de carbono sob RVE. Embora espécies de oxigênio mais reativas estivessem presentes na superfície do Ni, a menor concentração destas espécies não permitiu a completa oxidação do carbono de superfície, que encapsula as nanopartículas de Ni, levando à posterior desativação. A ligação Co-O estava mais concentrada nas nanopartículas de Co, formando também uma superfície de óxido nestas nanopartículas, permitiu um menor acúmulo de carbono, tanto pela diminuição da decomposição de etanol quanto pela maior taxa de reação de oxidação de carbono. Entretanto, o equilíbrio da reatividade das espécies oxidantes na superfície de nanopartículas de CoNi, maior do que encontrada para Co e menor do que o encontrado para as nanopartículas de Ni, mas a maior concentração

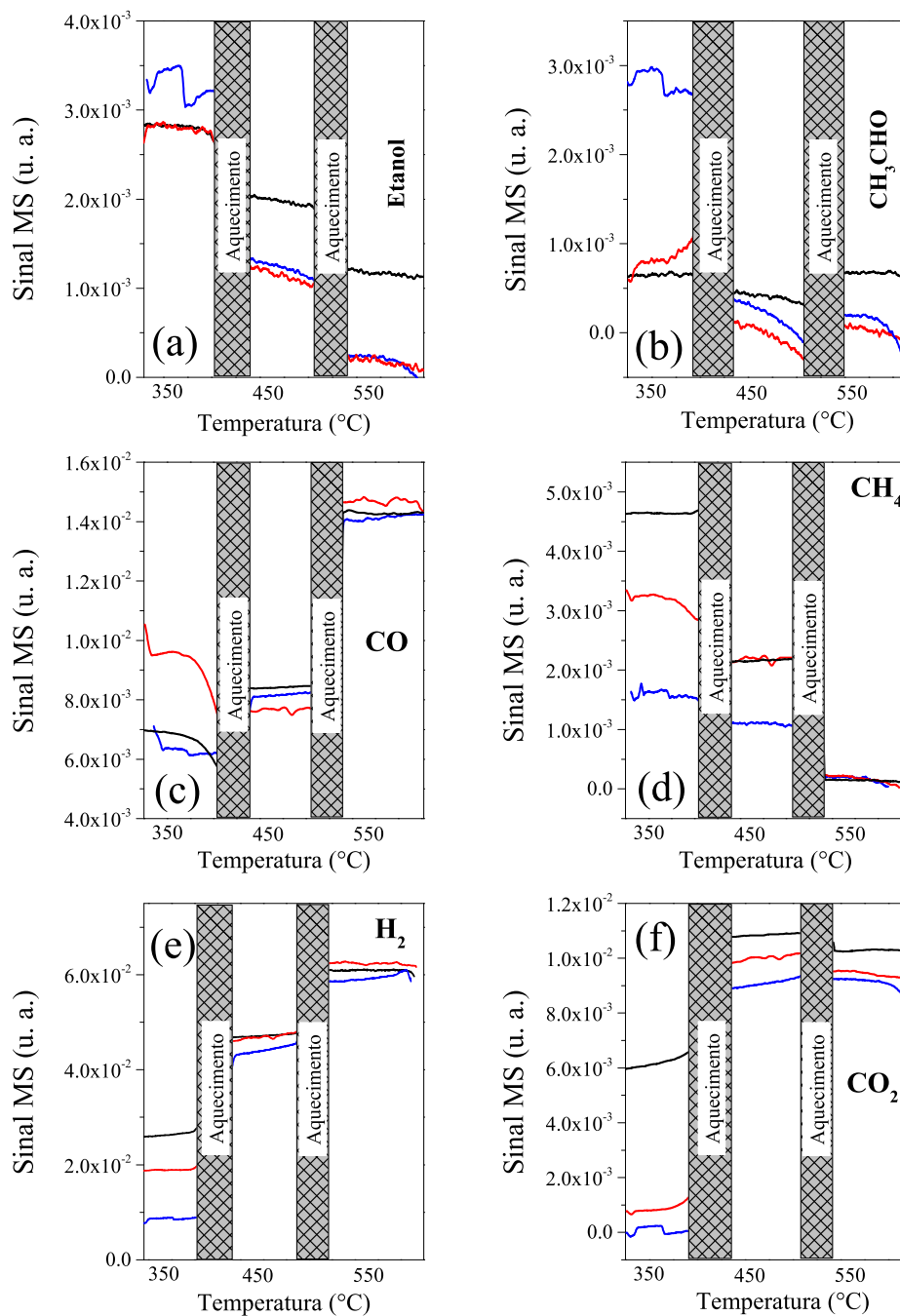


Figura 6.4: Evolução de produtos (a) etanol, (b) acetaldeído, (c) CO, (d) CH₄, (e) H₂ e (f) CO₂, analisados por espectrometria de massas, em função da temperatura, durante medidas de EXAFS em atmosfera de RVE para os catalisadores com teor metálico de 8%: (—) 8Ni, (—) 4Co4Ni e (—) 8Co. $H_2O/EtOH=3$; $W_{cat}/F_{EtOH}=114.7 \text{ g}_{cat} \text{ min g}_{EtOH}^{-1}$; $P_{EtOH}=2.75 \text{ kPa}$.

destas espécies explicam a menor taxa de acúmulo de carbono deste catalisador sob RVE em 550 °C.

A evolução dos produtos de reação durante os ensaios de EXAFS é exibida na Figura 6.4. O perfil é bastante semelhante ao obtido em reação *ex-situ* (Fig. 5.4). A conversão de etanol (Fig. 6.4a) aumenta com aumento da temperatura, especialmente nos catalisadores contendo Ni (8Ni e 4Co4Ni). A concentração de acetaldeído (Fig. 6.4b) maior no catalisador 8Co indica que este tinha uma maior concentração de óxido (CoO) não reduzido ou com uma superfície de CoO mais espessa. A formação de CH_4 é significativamente maior no catalisador 8Ni (Fig. 6.4d), diminuindo com o aumento do teor de Co. A concentração de H_2 e CO_2 em 350 °C é maior para o catalisador 8Ni, reflexo da sua maior atividade para reação de deslocamento gás-água, provavelmente por ter a superfície mais reduzida. Com aumento da temperatura a concentração destes produtos, além de CO, é próxima (Fig. 6.4c, e-f). Devido a baixa precisão dos dados de EXAFS em alta temperatura, que ocorre devido ao aumento da desordem térmica do sistema (Debye-Waller, σ^2) sendo portanto natural, estes valores não podem ser tomados como absolutos. Mesmo assim, indicam uma tendência nos três catalisadores que casam com outros resultados obtidos, como a evolução dos produtos de reação (Fig. 5.4) e das espécies metálicas e oxidadas obtidas por XANES com resolução em temperatura (Fig. 6.1).

É mais claro agora que esta reestruturação aconteceu como função da atmosfera. Sob atmosfera de H_2 , em baixa temperatura Co está em sua maioria no núcleo da nanopartícula, e como somente átomos de Co estão sendo excitados, o número de vizinhos em torno de um átomo de Co absorvedor é baixo. Logo que a mistura é admitida em 350 °C, conforme Co segrega à superfície devido à oxidação causada pela adsorção dos reagentes, (Fig. 6.3d), e se distribui mais igualmente pela nanopartícula, o número de vizinhos se torna maior, ficando próximo ao encontrado para Ni (Fig 6.3c). Neste ponto, pode-se concluir que uma liga homogênea é formada na nanopartícula. Para o Ni, de início estando os átomos de Ni em sua maioria na superfície da nanopartícula, é razoável que o número de vizinhos observado por um átomo de Ni absorvedor seja maior. Este comportamento pode ser válido quando se tem uma nanopartícula de em torno de 4,2 nm, que contém em média 4 mil átomos.

Menores distâncias interatômicas obtidas para nanopartículas metálicas em comparação com a fase *bulk* foram observadas por EXAFS na literatura [], e podem ser explicadas pela redução de interações repulsivas entre elétrons que não contribuem à ligação na interface metal-suporte, resultando no menor número de coordenação médio em sistemas de dimensão finita [154]. Adicionalmente, com o tamanho finito de nanopartículas um desarranjo estrutural natural pode ocorrer, originado pela dimensão reduzida, causando estas distâncias menores observadas nas ligações metal-metal e metal-oxigênio. De fato, estas observações foram feitas por Benedetti e colaboradores para sistemas de Ag/CeO_2 altamente diluídos, com uma significativa diminuição na distância de ligação observada. Outra abordagem para explicar estes efeitos é modelo de gota líquida, no qual a contração está relacionada com estresse de

superfície e compressibilidade.

Apesar de esta contração ser significativa, e apontar para diferentes propriedades que podem ser atribuídas ao teor metálico, e conseqüentemente, ao tamanho de partícula, o número de coordenação médio não refletiu estas observações. Conforme revisado por diversos autores, os números de coordenação obtidos por EXAFS podem estar relacionados com o número de átomos em uma nanopartícula [97, 11, 10], e juntamente com a informação da distância de ligação, estes valores podem gerar uma estimativa do tamanho de partícula com uma determinada morfologia. No entanto, simulações e ajuste não linear de mínimos quadrados utilizando a função de Hill mostram que a sensibilidade do número de coordenação obtido por EXAFS ao tamanho de partícula funciona bem para nanopartículas constituídas por menos de 400 átomos [10]. Qualquer sistema maior do que isto recai sobre a parte assintótica da curva, e portanto, EXAFS pode não ser uma técnica precisa para sondar o tamanho de nanopartículas em sistemas com partículas maiores do que 3 ou 4 nm. A comparação do número de coordenação para os catalisadores contendo Ni (Tabela 6.1) pode representar este caso, já que os resultados apresentados na Tabela 6.1 mostram números de coordenação semelhantes para os catalisadores 15Ni, 8Ni, e bimetálicos. Mas, a diferença na distância de ligação é um parâmetro mais sensível ao tamanho de partícula e claramente mostra que a série de catalisadores com teor metálico de 8% tem menores tamanhos de partícula, concordando com dados de TEM, DRX e TPR.

Considerando todos os resultados apresentados, é possível construir um modelo com nanopartículas bimetálicas de em torno de 4,5 nm, com a superfície enriquecida por Ni sob atmosfera redutora; nas mesmas condições nanopartículas grandes tem composição de superfície homogênea. Em atmosfera reacional, quando o potencial redox se torna mais oxidante, Co segrega à superfície, tornando o catalisador com menores nanopartículas em uma liga mais homogênea. Quando o potencial redox se torna mais redutor, Ni pode voltar a se segregar à superfície. Nanopartículas grandes, como no catalisador 7.5Co7.5Ni, são menos afetadas pela atmosfera reacional. Nas nanopartículas menores, a formação de carbono filamentososo é favorecida, enquanto que nas maiores, a formação de carbono encapsulante parece ser a estrutura mais comum; no entanto, o carbono encapsulante é mais desativante sob atmosfera reacional do que os filamentos. A Figura 6.5 ilustra este modelo em função do tamanho de partícula, composição metálica, e comportamento redox.

As propriedades do catalisador 4Co4Ni são importantes para RVE. Em temperaturas típicas de reforma, o catalisador aparenta ser mais eficiente com relação a catalisadores de Ni, e possuindo um maior número de sítios (oposto a Co), pode evitar o acúmulo de carbono tanto quanto 8Co, além de controlar bem a oxidação. Estes fatos apontam para uma melhor estabilidade frente à RVE.

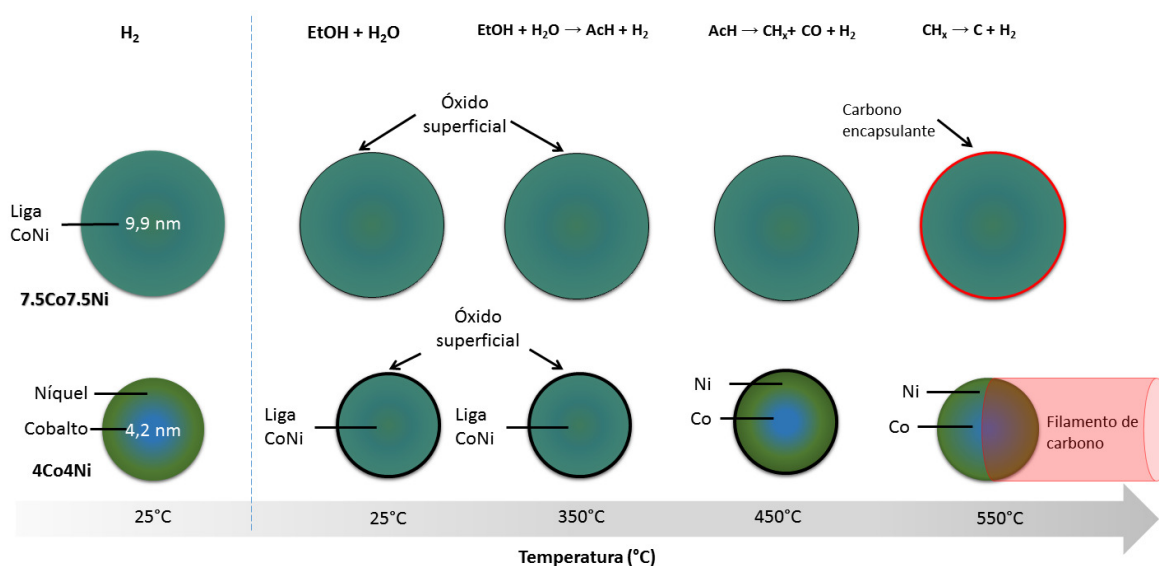


Figura 6.5: Modelo construído com base nos dados de TEM, XPS e XAS in situ, e atividade catalítica.

6.1 Reforma oxidativa do etanol *in-situ*

Os espectros de XANES resolvidos na temperatura foram medidos sob atmosfera de ROE na faixa de temperatura da ambiente a 550 °C e são apresentados nas Figuras 6.6 e 6.7, para os catalisadores monometálicos de Co e Ni e bimetálicos com relação 1Co:1Ni com 15% e 8% de teor metálico total, respectivamente. Previamente aos experiemntos de XANES-ROE as amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂ aquecendo da temperatura ambiente a 750 °C.

Em trabalho anterior do grupo [15], apresentamos dados de XANES-ROE para catalisadores de Co-Ni suportados em alumina. Os resultados demonstraram que Co²⁺ reage com o suporte Al₂O₃ formando CoAl₂O₄ sob condições de ROE, levando à desativação dos catalisadores. Entretanto, a formação da fase *bulk* não foi observada nos catalisadores suportados em MgAl₂O₄.

Nas amostras com teor metálico de 15%, inicialmente, em temperatura ambiente, o H₂ foi trocado pela corrente da ROE e os resultados indicaram que as frações de Co e Ni se oxidaram. A fração de Co e Ni oxidados aumentou com a temperatura, sob reação. Para 15Ni (Fig. 6.6a), uma oxidação além ocorreu com aumento da temperatura atingindo máximo em c.a. 420 °C, e acima desta temperatura as espécies NiO foram reduzidas a Ni metálico, alcançando 90% de Ni⁰ em 550 °C. Estes resultados indicam que a extensão da reação Ni + O* ↔ NiO na superfície depende de temperatura e composição de reagentes. A oxidação de Ni metálico e NiO na faixa de temperatura da ambiente a 400 °C sob ROE é atribuída à presença de O₂ ou H₂O; com aumento da temperatura a decomposição de etanol reduz NiO a Ni⁰. As espécies metálicas de Ni catalisam a reforma do etanol a CO e H₂, contribuindo para redução do NiO,

CAPÍTULO 6. ESTUDO DA REFORMA DO ETANOL EM CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

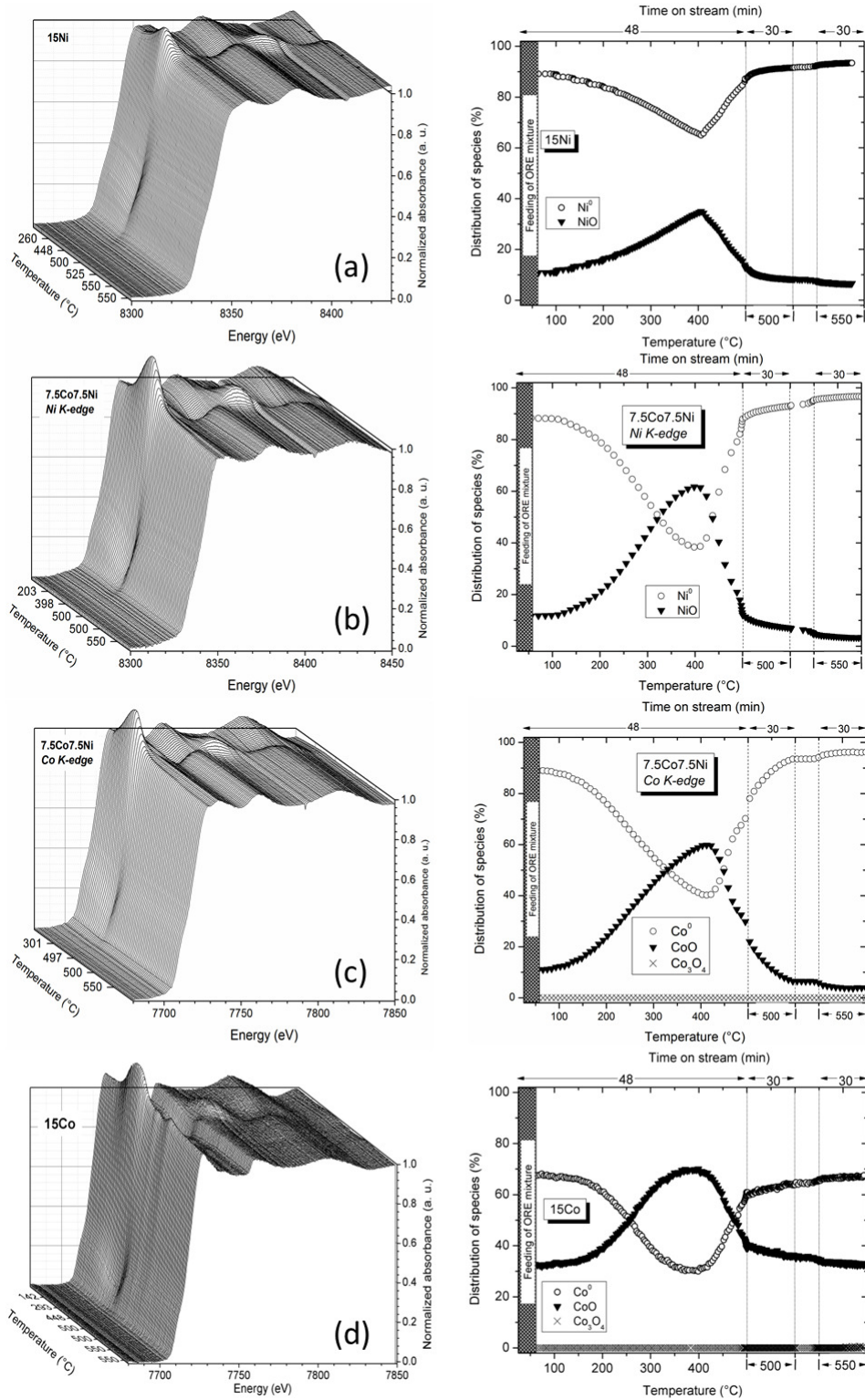


Figura 6.6: Espectros de XANES-ROE resolvidos na temperatura (esquerda) e respectiva distribuição de espécies (direita) para: (a) 15Ni, (b) 7.5Co7.5Ni na borda K do Ni, (c) 7.5Co7.5Ni na borda K do Co, e (d) 15Co.

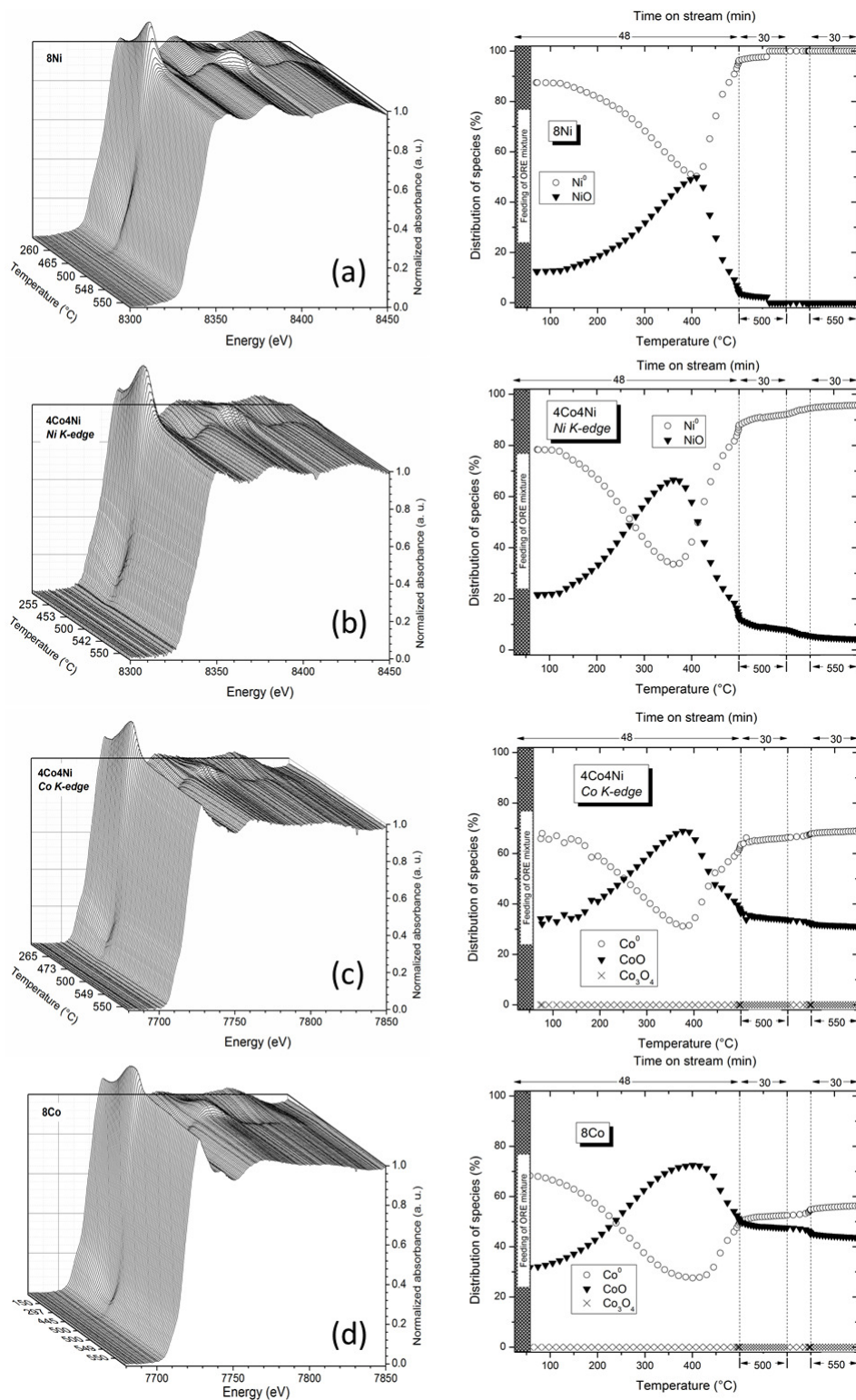


Figura 6.7: Espectros de XANES-ROE resolvidos na temperatura (esquerda) e respectiva distribuição de espécies (direita) para: (a) 8Ni, (b) 4Co4Ni na borda K do Ni, (c) 4Co4Ni na borda K do Co, e (d) 8Co.

acima de 400 °C Considerando isto, a decomposição de reagentes e produtos deve se alterar ao longo do leito catalítico, conforme demonstrado anteriormente [15], levando a uma variação na fração de metal oxidado. Os resultados da Fig. 6.6 representam a fração média de Ni oxidado na direção do leito.

Para o catalisador 15Co (Fig. 6.6d) em baixa temperatura, a fração de Co oxidada é maior do que a obtida para 15Ni (Fig. 6.6a), alcançado na primeira em torno de 30% de óxido de Co, enquanto no 15Ni este nível foi de c.a. 10%. Embora a dinâmica de oxidação-redução do catalisador 15Co tenha sido no geral semelhante à encontrada para 15Ni, o nível de oxidação de Co^0 foi maior do que de Ni^0 durante toda a reação ROE. Por exemplo, em 400 °C a quantidade de espécies CoO foi por volta de 70% (Fig. 6.6d), enquanto aproximadamente 30% de NiO foi formado no catalisador 15Ni na mesma faixa de temperatura (Fig. 6.6a). Em temperaturas mais elevadas de 500 °C a quantidade de óxido se estabilizou ao mesmo nível do início do experimento, com a admissão dos reagentes, para estes dois catalisadores. O comportamento descrito foi devido à maior afinidade de Co por oxigênio. De fato, análises termodinâmicas indicam que pode facilmente ser oxidado por espécies de O ou OH e na presença de mistura H_2O/H_2 [155, 32]. Além disso, a energia livre para oxidação de metal (M) na reação $M + O \leftrightarrow MO$ depende da curvatura da partícula metálica e é favorecida com a diminuição do tamanho de partícula [1]. As partículas menores de Co relativas ao Ni (Tabela xx) podem contribuir para o aumento da fração de Co oxidado.

Os espectros de XANES-ROE nas bordas K de Ni e Co para o catalisador 7.5Co7.5Ni são mostrados na Figura 6.6b e c, respectivamente. Na borda K do Ni o comportamento de oxidação e redução foi semelhante ao obtido para o catalisador 15Ni. No entanto, a fração de Ni oxidado foi maior do que a encontrada para a amostra 15Ni abaixo de 400 °C. O comportamento do catalisador bimetálico medido na borda K do Co foi similar ao observado na borda K do Ni. Interessante, porém, Co no catalisador bimetálico apresentou comportamento mais reduzido do que no catalisador 15Co durante ROE tanto em baixa quanto em na alta faixa de temperatura, acima de 500 °C. Estes resultados podem indicar uma menor interação das nanopartículas com suporte no catalisador bimetálico, e podem também indicar uma interação próxima entre os dois metais no material, formando um material bimetálico. É razoável supor que na presença de Ni a difusão do Co para o suporte, e consequente reação para formar espécies de $CoAl_2O_4$, foi suprimida. Portanto o catalisador bimetálico Co-Ni pode ter mais sítios ativos disponíveis para reação ROE do que o catalisador 15Co.

Os resultados de XANES-ROE para os catalisadores com 8% de metal são exibidos na Figura 6.7. O comportamento de oxidação e redução foi similar ao obtido para os respectivos catalisadores com 15% de metal. No entanto, a fração de CoO reduzido à Co metálico para o catalisador 8Co foi menor do que a obtida no catalisador 15Co, reflexo da variação do tamanho de partícula na reação ROE. De fato, os perfis de redução (TPR, apresentado na seção ??) mostraram uma maior interação de óxidos de Co com suporte para este catalisador,

em comparação com o 15Co, indicando que menores partículas de Co estavam dispersas no suporte. Para o catalisador bimetálico 4Co4Ni, porém, acima de 500 °C, temperatura na qual a corrente da ROE é mais redutora, a fração de CoO reduzido foi maior do que no catalisador 8Co, conforme o obtido no catalisador bimetálico 7.5Co7.5Ni. Entretanto a quantidade de espécies oxidadas nas bordas K de Co e Ni são significativamente diferentes das encontradas no respectivo catalisador com teor metálico de 15%, no qual o nível foi muito próximo. A maior fração de Co oxidado pode sugerir que uma liga não homogênea seja formada neste catalisador, com algum dos metais, provavelmente o Co, na superfície da nanopartícula, já que Co tem maior afinidade por O. Law e colaboradores demonstraram utilizando espectroscopia de fotoemissão por raios X [35, 33] que para filmes de Ni-Co após *annealing* na presença de O_2 , Co segrega para a superfície formando CoO e até mesmo Co_3O_4 dependendo das condições utilizadas. Isto pode facilmente ser explicado a partir da maior afinidade do Co por oxigênio, conforme demonstrou Jones et al. [6].

Estes resultados confirmam os dados de EXAFS discutidos anteriormente. Em atmosfera de RVE, devido ao alto potencial redutor da corrente, os dados de EXAFS podem ser interpretados como resultado de uma migração de Ni para a superfície da nanopartícula bimetálica, já que um maior número de coordenação para o espalhamento Ni-metal foi encontrado do que o NC para Co-metal. Além disso, os dados de XPS após redução com H_2 também sugerem um enriquecimento de Ni na superfície. Com base nestes dados, e nos aqui apresentados, pode-se pensar em um modelo no qual nanopartículas de tamanhos relativamente grandes não sofrem a ação do potencial redox das correntes de RVE e ROE quanto nanopartículas pequenas. Em atmosfera com potencial mais redutor, e.g. RVE, nas nanopartículas pequenas uma liga não-homogênea pode ser formada, em uma estrutura semelhante a um *core-shell* com Ni na superfície. Já em atmosfera com potencial mais oxidante o oposto é observado, os dados de ROE sugerem que Co sofre mais a ativação dos reagentes do que Ni, estando portanto mais concentrado na superfície.

Referências Bibliográficas

- [1] Daniela Zanchet, Joao Batista O. Santos, Sonia Damyanova, Jean Marcel R. Gallo, and José Maria C. Bueno. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. *ACS Catalysis*, 5(6):3841–3863, jun 2015. xv, 1, 2, 5, 7, 14, 74, 75, 81, 84, 85, 86, 106
- [2] R M Navarro, M A Peña, and J L G Fierro. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chemical reviews*, 107(10):3952–91, oct 2007. xv, 5, 6
- [3] J.W.C. Liberatori, R.U. Ribeiro, D. Zanchet, F.B. Noronha, and J.M.C. Bueno. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 327(2):197–204, aug 2007. xv, 5, 7, 8, 13, 74
- [4] Renata U. Ribeiro, Janete W.C. Liberatori, Herbert Winnishofer, José Maria C. Bueno, and Daniela Zanchet. Colloidal Co nanoparticles supported on SiO₂: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(3-4):670–678, sep 2009. xv, 5, 7, 8, 11
- [5] Eric van Steen, Michael Claeys, Mark E Dry, Jan van de Loosdrecht, Elvera L Viljoen, and Jacobus L Visagie. Stability of nanocrystals: thermodynamic analysis of oxidation and re-reduction of cobalt in water/hydrogen mixtures. *The journal of physical chemistry. B*, 109(8):3575–7, mar 2005. xv, 8, 9
- [6] G Jones, J Jakobsen, S Shim, J Kleis, M Andersson, J Rossmeisl, F Abildpederson, T Bligaard, S Helveg, and B Hinnemann. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 259(1):147–160, oct 2008. xv, 6, 7, 9, 10, 29, 59, 78, 81, 107
- [7] Bert D. Chandler. An extra layer of complexity. *Nature Chemistry*, 9(2):108–109, 2017. xv, 10, 11
- [8] Selim Alayoglu, Anand U. Nilekar, Manos Mavrikakis, and Bryan Eichhorn. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*, 7(4):333–338, apr 2008. xv, 13
- [9] Zhenmeng Peng, Ferenc Somodi, Stig Helveg, Christian Kisielowski, Petra Specht, and Alexis T. Bell. High-resolution in situ and ex situ TEM studies on graphene formation and growth on Pt nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 286:22–29, feb 2012. xvi, 14, 15, 91

- [10] Andrew M Beale and Bert M Weckhuysen. EXAFS as a tool to interrogate the size and shape of mono and bimetallic catalyst nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 12(21):5562–74, jun 2010. xvi, 24, 25, 52, 57, 102
- [11] S. Calvin, M. M. Miller, R. Goswami, S.-F. Cheng, S. P. Mulvaney, L. J. Whitman, and V. G. Harris. Determination of crystallite size in a magnetic nanocomposite using extended x-ray absorption fine structure. *Journal of Applied Physics*, 94(1):778, jun 2003. xvi, 24, 25, 57, 102
- [12] William D Pyrz and Douglas J Buttrey. Particle Size Determination Using TEM: A Discussion of Image Acquisition and Analysis for the Novice Microscopist. *Langmuir*, 24(35):11350–11360, 2008. xvi, 26, 27
- [13] Nicola Armaroli and Vincenzo Balzani. The hydrogen issue. *ChemSusChem*, 4(1):21–36, 2011. 1
- [14] Olusola O. James, Sudip Maity, M. Adediran Mesubi, Kehinde O. Ogunniran, Tolu O. Siyanbola, Satanand Sahu, and Rashmi Chaubey. Towards reforming technologies for production of hydrogen exclusively from renewable resources. *Green Chemistry*, 13(9):2272, 2011. 1
- [15] C.N. Ávila-Neto, J.W.C. Liberatori, A.M. da Silva, D. Zanchet, C.E. Hori, F.B. Noronha, and J.M.C. Bueno. Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. *Journal of Catalysis*, 287:124–137, mar 2012. 5, 7, 12, 18, 23, 81, 85, 103, 106
- [16] C.N. Ávila-Neto, D. Zanchet, C.E. Hori, R.U. Ribeiro, and J.M.C. Bueno. Interplay between particle size, composition, and structure of MgAl₂O₄-supported Co–Cu catalysts and their influence on carbon accumulation during steam reforming of ethanol. *Journal of Catalysis*, 307:222–237, nov 2013. 5, 7, 13, 33, 59, 62
- [17] Lisiane V Mattos, Gary Jacobs, Burtron H Davis, and Fábio B Noronha. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chemical reviews*, 112(7):4094–123, jul 2012. 5, 85, 86
- [18] Sania M. de Lima, Adriana M. da Silva, Lídia O.O. da Costa, Uschi M. Graham, Gary Jacobs, Burtron H. Davis, Lisiane V. Mattos, and Fábio B. Noronha. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, 268(2):268–281, dec 2009. 5, 7, 86
- [19] M.P. Andersson, F. Abild-Pedersen, I.N. Remediakis, T. Bligaard, G. Jones, J. Engbæk, O. Lytken, S. Horch, J.H. Nielsen, and J. Sehested. Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*, 255(1):6–19, apr 2008. 5, 7
- [20] Orest Skoplyak, Mark A Barteau, and Jinguang G Chen. Reforming of oxygenates for H₂ production: correlating reactivity of ethylene glycol and ethanol on Pt(111) and Ni/Pt(111) with surface d-band center. *The journal of physical chemistry. B*, 110(4):1686–94, feb 2006. 5, 12

-
- [21] Jonathan E. Sutton and Dionisios G. Vlachos. Ethanol Activation on Closed-Packed Surfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, page 141223153813000, dec 2014. 5, 6, 78
- [22] Jonathan E. Sutton and Dionisios G. Vlachos. Effect of errors in linear scaling relations and Brønsted–Evans–Polanyi relations on activity and selectivity maps. *Journal of Catalysis*, 338:273–283, 2016. 5, 78
- [23] V. Fierro, O. Akdim, and C. Mirodatos. On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts. *Green Chemistry*, 5(1):20–24, feb 2003. 6
- [24] G A Deluga, J R Salge, L D Schmidt, and X E Verykios. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science (New York, N.Y.)*, 303(5660):993–7, feb 2004. 6
- [25] Jeng-Han Wang, C. S. Lee, and M. C. Lin. Mechanism of Ethanol Reforming: Theoretical Foundations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(16):6681–6688, apr 2009. 6, 14
- [26] R.M. Watwe, H.S. Bengaard, J.R. Rostrup-Nielsen, J.A. Dumesic, and J.K. Nørskov. Theoretical Studies of Stability and Reactivity of CH_x Species on Ni(111). *Journal of Catalysis*, 189(1):16–30, jan 2000. 6, 78
- [27] Hua Song and Umit S Ozkan. Changing the Oxygen Mobility in Co/Ceria Catalysts by Ca Incorporation : Implications for Ethanol Steam Reforming. *Journal of Physical Chemistry A*, 114:3796–3801, 2010. 7
- [28] Burcu Bayram, I. Ilgaz Soykal, Dieter von Deak, Jeffrey T. Miller, and Umit S. Ozkan. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions. *Journal of Catalysis*, 284(1):77–89, nov 2011. 7
- [29] Adriana M. da Silva, Kátia Regina de Souza, Lisiane V. Mattos, Gary Jacobs, Burtron H. Davis, and Fábio B. Noronha. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*, 164(1):234–239, apr 2011. 7
- [30] Yuguang Ma, Liliana Hernández, Carlos Guadarrama-Pérez, and Perla B Balbuena. Ethanol reforming on Co(0001) surfaces: a density functional theory study. *The journal of physical chemistry. A*, 116(5):1409–16, feb 2012. 7
- [31] A. Kumar, A.S. Mukasyan, and E.E. Wolf. Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming. *Applied Catalysis A: General*, 401(1-2):20–28, jul 2011. 7
- [32] Wenjia Luo and Aravind Asthagiri. An ab initio thermodynamics study of cobalt surface phases under ethanol steam reforming conditions. *Catalysis Science & Technology*, 4(9):3379, jun 2014. 8, 106
- [33] Y. T. Law, T. Skála, I. Píš, V. Nehasil, M. Vondráček, S. Zafeiratos, T. Sk??la, I. P????, V. Nehasil, M. Vondr????ek, and S. Zafeiratos. Bimetallic nickel-cobalt nanosized layers
-

- supported on polar ZnO surfaces: Metal-support interaction and alloy effects studied by synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(18):10048–10056, may 2012. 8, 60, 95, 107
- [34] Y.T. Law, W.H. Doh, W. Luo, and S. Zafeiratos. A comparative study of ethanol reactivity over Ni, Co and NiCo-ZnO model catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 381:89–98, jan 2014. 8, 60
- [35] Y.T. Law, T. Dintzer, and S. Zafeiratos. Surface oxidation of NiCo alloy: A comparative X-ray photoelectron spectroscopy study in a wide pressure range. *Applied Surface Science*, 258(4):1480–1487, dec 2011. 8, 21, 60, 95, 107
- [36] Vasiliki Papaefthimiou, Thierry Dintzer, Veronique Dupuis, Alexandre Tamion, Florent Tournus, Detre Teschner, Michael Havecker, Axel Knop-Gericke, Robert Schlögl, and Spiros Zafeiratos. When a Metastable Oxide Stabilizes at the Nanoscale: Wurtzite CoO Formation upon Dealloying of PtCo Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(8):900–904, apr 2011. 8
- [37] Julia Schumann, Maik Eichelbaum, Thomas Lunkenbein, Nygil Thomas, Maria Consuelo Álvarez Galván, Robert Schlögl, and Malte Behrens. Promoting strong metal support interaction: Doping ZnO for enhanced activity of Cu/ZnO:M (M = Al, Ga, Mg) catalysts. *ACS Catalysis*, 5(6):3260–3270, 2015. 10
- [38] Adriano H. Braga, Elaine R. Sodr e, João Batista O. Santos, Clelia M. de Paula Marques, and José Maria C. Bueno. Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 195:16–28, apr 2016. 11, 49
- [39] P. Ciambelli, V. Palma, and A. Ruggiero. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 1. The effect of the support on the activity and stability of Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1-2):18–27, apr 2010. 11, 12
- [40] P. Ciambelli, V. Palma, and A. Ruggiero. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1-2):190–197, apr 2010. 11
- [41] Catherine K.S. Choong, Lin Huang, Ziyi Zhong, Jianyi Lin, Liang Hong, and Luwei Chen. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2):155–162, nov 2011. 11, 78
- [42] Tamara Siqueira Moraes, Raimundo Crisostomo Rabelo Neto, Mauro Celso Ribeiro, Lisiane Veiga Mattos, Marios Kourtelesis, Spyros Ladas, Xenophon Verykios, and Fábio Bellot Noronha. The study of the performance of PtNi/CeO₂-nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*, 242:35–49, mar 2015. 11, 12, 13
- [43] Junichiro Kugai, Subramani Velu, and Chunshan Song. Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. *Catalysis Letters*, 101(3-4):255–264, jun 2005. 11

-
- [44] Neetha A. Khan, Luis E. Murillo, and Jingguang G. Chen. Observation of Novel Low-Temperature Hydrogenation Activity on Co/Pt(111) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40):15748–15754, oct 2004. 12
- [45] John R Kitchin, Neetha A Khan, Mark A Barteau, Jingguang G Chen, Boris Yakshinskiy, and Theodore E Madey. Elucidation of the active surface and origin of the weak metal–hydrogen bond on Ni/Pt(111) bimetallic surfaces: a surface science and density functional theory study. *Surface Science*, 544(2-3):295–308, oct 2003. 12
- [46] J R Kitchin, J K Nørskov, M A Barteau, and J G Chen. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals. *The Journal of chemical physics*, 120(21):10240–6, jun 2004. 12
- [47] Orest Skoplyak, Mark A. Barteau, and Jingguang G. Chen. Ethanol and ethylene glycol on Ni/Pt(111) bimetallic surfaces: A DFT and HREELS study. *Surface Science*, 602(23):3578–3587, dec 2008. 12
- [48] N.V. Parizotto, D. Zanchet, K.O. Rocha, C.M.P. Marques, and J.M.C. Bueno. The effects of Pt promotion on the oxi-reduction properties of alumina supported nickel catalysts for oxidative steam-reforming of methane: Temperature-resolved XAFS analysis. *Applied Catalysis A: General*, 366(1):122–129, sep 2009. 12
- [49] Carl A Menning, Henry H Hwu, and Jingguang G Chen. Experimental and theoretical investigation of the stability of Pt-3d-Pt(111) bimetallic surfaces under oxygen environment. *The journal of physical chemistry. B*, 110(31):15471–7, aug 2006. 12
- [50] Maria Cruz Sanchez-Sanchez, Rufino M Navarro Yerga, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, and Jose Luis G Fierro. Mechanistic aspects of the ethanol steam reforming reaction for hydrogen production on Pt, Ni, and PtNi catalysts supported on gamma-Al₂O₃. *Journal of Physical Chemistry A*, 114:3873–3882, 2010. 13, 75
- [51] M. C. Sanchez-Sanchez, R. M. Navarro, I. Espartero, a. a. Ismail, S. a. Al-Sayari, and J. L. G. Fierro. Role of Pt in the Activity and Stability of PtNi/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts in Ethanol Steam Reforming for H₂ Production. *Topics in Catalysis*, 56(18-20):1672–1685, jul 2013. 13
- [52] J. Remón, J.A. Medrano, F. Bimbela, L. García, and J. Arauzo. Ni/Al–Mg–O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133:433–444, mar 2013. 13
- [53] R.M. Navarro, R. Guil-Lopez, A.A. Ismail, S.A. Al-Sayari, and J.L.G. Fierro. Ni- and PtNi-catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. *Catalysis Today*, 242:60–70, mar 2015. 13
- [54] A. J. Vizcaíno, A. Carrero, and J. A. Calles. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11):1450–1461, jul 2007. 13
- [55] R.M. Navarro, R. Guil-Lopez, J.M. Gonzalez-Carballo, A. Cubero, A.A. Ismail, S.A. Al-Sayari, and J.L.G. Fierro. Bimetallic MNi/Al₂O₃-La catalysts (M=Pt, Cu) for acetone steam reforming: Role of M on catalyst structure and activity. *Applied Catalysis A: General*, 474:168–177, mar 2014. 13
-

- [56] J Zhang, H Wang, and a Dalai. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 249(2):300–310, jul 2007. 13, 36, 62
- [57] S. Andonova, C.N. De Ávila, K. Arishtirova, J.M.C. Bueno, and S. Damyanova. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105(3-4):346–360, jun 2011. 13, 18, 33, 36, 38, 40, 61, 62
- [58] Luwei Chen, Catherine Kai Shin Choong, Ziyi Zhong, Lin Huang, Zhan Wang, and Jianyi Lin. Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21):16321–16332, nov 2012. 13, 75
- [59] Faisal M. Althenayan, Say Yei Foo, Eric M. Kennedy, Bogdan Z. Dlugogorski, and Ade-soji A. Adesina. Bimetallic Co–Ni/Al₂O₃ catalyst for propane dry reforming: Estimation of reaction metrics from longevity runs. *Chemical Engineering Science*, 65(1):66–73, jan 2010. 13, 36
- [60] K Takanabe, K Nagaoka, K Nariai, and K Aika. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 232(2):268–275, jun 2005. 13
- [61] F. Besenbacher. Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming. *Science*, 279(5358):1913–1915, mar 1998. 13
- [62] N.V. Parizotto, K.O. Rocha, S. Damyanova, F.B. Passos, D. Zanchet, C.M.P. Marques, and J.M.C. Bueno. Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, 330:12–22, oct 2007. 13, 14
- [63] JoséA. Rodriguez. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. *Surface Science Reports*, 24(7-8):223–287, jan 1996. 13
- [64] Jeff Greeley and Manos Mavrikakis. Alloy catalysts designed from first principles. *Nature materials*, 3(11):810–5, nov 2004. 13
- [65] Dingsheng Wang and Yadong Li. Bimetallic Nanocrystals: Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications. *Advanced Materials*, 23(9):1044–1060, mar 2011. 13
- [66] J. H. Larsen and I Chorkendorff. From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts. *Surface Science Reports*, 35(5-8):163–222, dec 1999. 13, 14
- [67] C. H. Collett and J. McGregor. Things go better with coke: the beneficial role of carbonaceous deposits in heterogeneous catalysis. *Catal. Sci. Technol.*, 6(2):363–378, 2016. 14, 16
- [68] Wenqian Xu, Zongyuan Liu, Aaron C. Johnston-Peck, Sanjaya D. Senanayake, Gong Zhou, Dario Stacchiola, Eric A. Stach, and José A. Rodriguez. Steam Reforming of Ethanol on Ni/CeO₂ : Reaction Pathway and Interaction between Ni and the CeO₂ Support. *ACS Catalysis*, 3(5):975–984, may 2013. 14, 87, 91

-
- [69] P. G. Menon. Coke on catalysts-harmful, harmless, invisible and beneficial types. *Journal of Molecular Catalysis*, 59(2):207–220, 1990. 14
- [70] Cécile Glasson, Christophe Geantet, Michel Lacroix, Franck Labruyere, and Pierre Dufresne. Beneficial Effect of Carbon on Hydrotreating Catalysts. *Journal of Catalysis*, 212(1):76–85, nov 2002. 16
- [71] S.L. Chen, H.L. Zhang, J. Hu, C. Contescu, and J.A. Schwarz. Effect of alumina supports on the properties of supported nickel catalysts. *Applied Catalysis*, 73(2):289–312, jun 1991. 17
- [72] Y.J. Huang and J.A. Schwarz. The effect of catalyst preparation on catalytic activity: II. The design of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by wet impregnation. *Applied Catalysis*, 30(2):255–263, apr 1987. 17
- [73] M.S Heise and J.A Schwarz. Preparation of metal distributions within catalyst supports. II. Effect of Ionic Strength on Catalytic Metal Profiles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 113(1):55–61, sep 1986. 18
- [74] Y.J. Huang and J.A. Schwarz. The effect of catalyst preparation on catalytic activity: I. The catalytic activity of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by wet impregnation. *Applied Catalysis*, 30(2):239–253, apr 1987. 18
- [75] Keith B. Kester and John L. Falconer. CO Methanation on Low-Weight Loading Ni/Al₂O₃: Multiple Reaction Sites Ni/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 89:380–391, 1984. 18
- [76] S.C. Dantas, K.A. Resende, C.N. Ávila-Neto, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno, and C.E. Hori. Nickel supported catalysts for hydrogen production by reforming of ethanol as addressed by in situ temperature and spatial resolved XANES analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5):3399–3413, feb 2016. 18
- [77] Jan Kehres, Jon Geest Jakobsen, Jens Wenzel Andreasen, Jakob B. Wagner, Haihua Liu, Alfons Molenbroek, Jens Sehested, Ib Chorkendorff, and Tejs Vegge. Dynamical Properties of a Ru/MgAl₂O₄ Catalyst during Reduction and Dry Methane Reforming. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(40):21407–21415, oct 2012. 18
- [78] Donghai Mei, Vassiliki-Alexandra Glezakou, Vanessa Lebarbier, Libor Kovarik, Haiying Wan, Karl O. Albrecht, Mark Gerber, Roger Rousseau, and Robert A. Dagle. Highly active and stable MgAl₂O₄-supported Rh and Ir catalysts for methane steam reforming: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Catalysis*, 316:11–23, jul 2014. 18
- [79] Jan Kehres, Jens Wenzel Andreasen, Jostein Bø Fløystad, Haihua Liu, Alfons Molenbroek, Jon Geest Jakobsen, Ib Chorkendorff, Jane Hvolbæk Nielsen, Kristin Høydalsvik, Dag Werner Breiby, and Tejs Vegge. Reduction of a Ni/Spinel Catalyst for Methane Reforming. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(3):1424–1432, jan 2015. 18
- [80] Tulio C R Rocha, Andreas Oestereich, Demid V Demidov, Michael Hävecker, Spiros Zafeiratos, Gisela Weinberg, Valerii I Bukhtiyarov, Axel Knop-Gericke, and Robert Schlögl. The silver-oxygen system in catalysis: new insights by near ambient pressure X-ray
-

- photoelectron spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(13):4554–64, apr 2012. 21
- [81] M. T. Greiner, T. E. Jones, B. E. Johnson, T. C. R. Rocha, Z. J. Wang, M. Armbrüster, M. Willinger, a. Knop-Gericke, and R. Schlögl. The oxidation of copper catalysts during ethylene epoxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pages 25073–25089, 2015. 21
- [82] Alexander Yu Klyushin, Tulio C R Rocha, Michael Hävecker, Axel Knop-Gericke, and Robert Schlögl. A near ambient pressure XPS study of Au oxidation. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16(17):7881–6, may 2014. 21
- [83] Mark T. Greiner, Tulio C. R. Rocha, Benjamin Johnson, Alexander Klyushin, Axel Knop-Gericke, and Robert Schlögl. The Oxidation of Rhenium and Identification of Rhenium Oxides During Catalytic Partial Oxidation of Ethylene: An In-Situ XPS Study. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 228(4-5), jan 2014. 21
- [84] Carlos Escudero and Miquel Salmeron. From solid–vacuum to solid–gas and solid–liquid interfaces: In situ studies of structure and dynamics under relevant conditions. *Surface Science*, 607:2–9, jan 2013. 21
- [85] Sarp Kaya, Hirohito Ogasawara, Lars-åke Näslund, Jan-olof Forsell, Hernan Sanchez, Daniel J Miller, and Anders Nilsson. Ambient-pressure photoelectron spectroscopy for heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Catalysis Today*, 205:101–105, 2013. 21
- [86] Fabiano Bernardi, Gerhard H. Fecher, Maria C. M. Alves, and Jonder Morais. Unraveling the Formation of CoreShell Structures in Nanoparticles by S-XPS. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(6):912–917, mar 2010. 21
- [87] Fabiano Bernardi, Michael E. Grass, Young P. Hong, Rui Chang, Naila Jabeen, Chunjuan Zhang, Bryan W. Eichhorn, Bora Seo, Selim Alayoglu, Zahid Hussain, Sang Hoon Joo, and Zhi Liu. Control of the surface atomic population of Rh_{0.5}Pd_{0.5} bimetallic nanoparticles supported on CeO₂. *Catalysis Today*, 260:95–99, 2016. 21
- [88] Feng Tao, Michael E Grass, Yawen Zhang, Derek R Butcher, James R Renzas, Zhi Liu, Jen Y Chung, Bongjin S Mun, Miquel Salmeron, and Gabor A Somorjai. Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Science (New York, N. Y.)*, 322(5903):932–4, nov 2008. 21
- [89] Atsushi Fujimori and Fujio Minami. Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds. *Physical Review B*, 30(2):957–971, jul 1984. 22
- [90] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura, and M. Onoda. Electronic structure of early 3 *d*-transition-metal oxides by analysis of the 2 *p* core-level photoemission spectra. *Physical Review B*, 53(3):1161–1170, jan 1996. 22
- [91] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky. 2 *p* x-ray absorption of 3 *d* transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field. *Physical Review B*, 42(9):5459–5468, sep 1990. 22

-
- [92] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and T. S. Turner. Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO₂. *Physical Review B*, 44(12):6090–6103, sep 1991. 22
- [93] G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak, and J.-M. Esteve. Comparison of x-ray absorption with x-ray photoemission of nickel dihalides and NiO. *Physical Review B*, 33(6):4253–4263, mar 1986. 22
- [94] R J O Mossanek, G Domínguez-Cañizares, A Gutiérrez, M Abbate, D Díaz-Fernández, and L Soriano. Effects of Ni vacancies and crystallite size on the O 1s and Ni 2p x-ray absorption spectra of nanocrystalline NiO. *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal*, 25(49):495506, dec 2013. 22, 43, 44
- [95] Eli Stavitski and Frank M.F. de Groot. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges. *Micron*, 41(7):687–694, 2010. 23
- [96] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, P. J. F. Harris, R. H. Jones, S. Natarajan, G. Sankar, N. J. Stedman, and J. M. Thomas. Particle size studies of supported metal catalysts: a comparative study by X-ray diffraction, EXAFS and electron microscopy. *Catalysis Letters*, 24(1-2):47–57, 1994. 24, 26
- [97] Anatoly I Frenkel, Charles W Hills, and Ralph G Nuzzo. A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(51):12689–12703, 2001. 24, 52, 57, 102
- [98] David Bernard Williams and Barry C. Carter. *Transmission electron microscopy*. Springer, 2009. 26, 28
- [99] Jens R. Rostrup-Nielsen, Jens Sehested, and Jens K. Nørskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, 47:65–139, 2002. 29, 86
- [100] Sanchai Kuboon and Yun Hang Hu. Study of NiOCoO and Co₃O₄ Ni₃O₄ Solid Solutions in Multiphase NiCoO Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4):2015–2020, feb 2011. 36, 65
- [101] Gábor P. Szijjártó, Zoltán Pászti, István Sajó, András Erdőhelyi, György Radnóczy, and András Tompos. Nature of the active sites in Ni/MgAl₂O₄-based catalysts designed for steam reforming of ethanol. *Journal of Catalysis*, 305:290–306, sep 2013. 36
- [102] M.A. Peña, J.P. Gómez, and J.L.G. Fierro. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, 144(1-2):7–57, sep 1996. 36
- [103] F.J. Mariño, E.G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, and M.A. Laborde. Hydrogen from steam reforming of ethanol. characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(12):1095–1101, dec 1998. 36
- [104] L. Kubelkova, J. Novakova, N.I. Jaeger, and G. Schulz-Ekloff. Characterization of nickel species at Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption. *Applied Catalysis A: General*, 95(1):87–101, feb 1993. 36
-

- [105] Zdeněk Bastl, Jiří Franc, Pavel Janda, Hana Pelouchová, and Zdeněk Samec. Nickel nanoparticle assembly on single-crystal support: formation, composition and stability. *Nanotechnology*, 17(5):1492–1500, 2006. 38
- [106] I. Preda, R.J.O. Mossaneck, M. Abbate, L. Alvarez, J. Méndez, A. Gutiérrez, and L. Soriano. Surface contributions to the XPS spectra of nanostructured NiO deposited on HOPG. *Surface Science*, 606(17-18):1426–1430, sep 2012. 38
- [107] Maria Chiara Spadaro Ponti, Sergio D’Addato, Paola Luches, Sergio Valeri, Vincenzo Grillo, Enzo Rotunno, Manuel A Roldan, Stephen J Pennycook, Anna Maria Ferretti, Elena Capetti, and Alessandro. Tunability of exchange bias in Ni@NiO core-shell nanoparticles obtained by sequential layer deposition. *Nanotechnology*, 26(40):405704, 2015. 38, 59
- [108] S D’Addato, V Grillo, S Altieri, R Tondi, S Valeri, and S Frabboni. Structure and stability of nickel/nickel oxide core-shell nanoparticles. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 23(17):175003, 2011. 38, 57, 59
- [109] Sittichai Natesakhawat, Rick B. Watson, Xueqin Wang, and Umit S. Ozkan. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. *Journal of Catalysis*, 234(2):496–508, 2005. 38
- [110] Seung Ju Han, Ji Hwan Song, Yongju Bang, Jaekyeong Yoo, Seungwon Park, Ki Hyuk Kang, and In Kyu Song. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Cu–Ni–Al₂O₃–ZrO₂ xerogel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, dec 2015. 38
- [111] Jianguo Zhang, Hui Wang, and Ajay K. Dalai. Kinetic Studies of Carbon Dioxide Reforming of Methane over NiCo/AlMgO Bimetallic Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(2):677–684, jan 2009. 38, 62
- [112] Marta Maria Natile and Antonella Glisenti. New NiO/Co₃O₄ and Fe₂O₃/Co₃O₄ Nanocomposite Catalysts: Synthesis and Characterization. *Chemistry of Materials*, 15(13):2502–2510, jul 2003. 40
- [113] Sarah C. Petitto, Erin M. Marsh, Gregory A. Carson, and Marjorie A. Langell. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(100), Co₃O₄(110) and Co₃O₄(111) with oxygen and water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281(1-2):49–58, feb 2008. 40
- [114] F B. Noronha, C A. Perez, Martin Schmal, and R Frety. Determination of cobalt species in niobia supported catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(11):2861–2867, jan 1999. 40
- [115] D. Díaz-Fernández, J. Méndez, A. del Campo, R.J.O. Mossaneck, M. Abbate, M.A. Rodríguez, G. Domínguez-Cañizares, O. Bomati-Miguel, A. Gutiérrez, and L. Soriano. Nanopatterning on highly oriented pyrolytic graphite surfaces promoted by cobalt oxides. *Carbon*, 85:89–98, apr 2015. 41
- [116] A. R. Denton and N. W. Ashcroft. Vegard’s law. *Physical Review A*, 43(6):3161–3164, mar 1991. 45

-
- [117] Matteo Leoni. Grain Surface Relaxation and Grain Interaction in Powder Diffraction. *Materials Science Forum*, 443-444(January 2004):1–10, 2004. 47
- [118] Herbert Winnischofer, Tulio C R Rocha, Wallace C Nunes, Leandro M Socolovsky, Marcelo Knobel, and Daniela Zanchet. Chemical synthesis and structural characterization of highly disordered N colloidal nanoparticles. *ACS nano*, 2(6):1313–9, 2008. 49
- [119] L Dsouza, J Regalbuto, and J Miller. Preparation of carbon supported cobalt by electrostatic adsorption of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. *Journal of Catalysis*, 254(2):157–169, mar 2008. 56
- [120] Hong Zhang, Tao Yao, Zhihu Sun, Yuanyuan Li, Qinghua Liu, Fengchun Hu, Zhiyun Pan, Bo He, Zhi Xie, and Shiqiang Wei. Structural Study on CoNi Bimetallic Nanoparticles by X-ray Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(32):13596–13600, 2010. 56
- [121] Matthea A. Peck and Marjorie A. Langell. Comparison of Nanoscaled and Bulk NiO Structural and Environmental Characteristics by XRD, XAFS, and XPS. *Chemistry of Materials*, 24(23):4483–4490, dec 2012. 56
- [122] Tarak Mondal, Kamal K. Pant, and Ajay K. Dalai. Oxidative and non-oxidative steam reforming of crude bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 499:19–31, jun 2015. 56
- [123] Xiao-jian Zhang, Yu-hua Wang, Hua-jian Chen, and Li-rong Zheng. Local structure study of the Ni nanoparticles embedded in SiO₂ by ion implantation. *Journal of Alloys and Compounds*, 654:176–179, jan 2016. 56
- [124] Luisa Sciortino, Francesco Giannici, Antonino Martorana, Angela Monia Ruggirello, Vincenzo Turco Liveri, Giuseppe Portale, Maria Pia Casaletto, and Alessandro Longo. Structural Characterization of Surfactant-Coated Bimetallic Cobalt/Nickel Nanoclusters by XPS, EXAFS, WAXS, and SAXS. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(14):6360–6366, apr 2011. 56
- [125] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. *Surface and Interface Analysis*, 43(3):689–713, mar 2011. 57
- [126] Jianjun Guo, Hui Lou, Hong Zhao, Dingfeng Chai, and Xiaoming Zheng. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, 273(1-2):75–82, oct 2004. 61
- [127] Narges Hadian, Mehran Rezaei, Zeinab Mosayebi, and Fereshteh Meshkani. CO₂ reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline MgAl₂O₄ with high surface area. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(2):200–206, mar 2012. 61
- [128] Hasan Özdemir, M.A. Faruk Öksüzömer, and M. Ali Gürkaynak. Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane. *Fuel*, 116:63–70, jan 2014. 61
-

- [129] J.T. Richardson, M. Lei, B. Turk, K. Forster, and Martyn V. Twigg. Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/ α -Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, 110(2):217–237, mar 1994. 61
- [130] J.A. Peña, J. Herguido, C. Guimon, A. Monzón, and J. Santamaria. Hydrogenation of Acetylene over Ni/NiAl₂O₄ Catalyst: Characterization, Coking, and Reaction Studies. *Journal of Catalysis*, 159(2):313–322, apr 1996. 61
- [131] Gary Jacobs, Patricia M Patterson, Tapan K Das, Mingsheng Luo, and Burtron H Davis. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on Co/Al₂O₃ catalysts and XAFS characterization of reoxidation phenomena. *Applied Catalysis A: General*, 270(1-2):65–76, aug 2004. 62
- [132] Yuguo Ji, Zhen Zhao, Aijun Duan, Guiyuan Jiang, and Jian Liu. Comparative Study on the Formation and Reduction of Bulk and Al₂O₃-Supported Cobalt Oxides by H₂-TPR Technique. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(17):7186–7199, apr 2009. 62
- [133] Gary Jacobs, Tapan K Das, Patricia M Patterson, Jinlin Li, Luc Sanchez, and Burtron H Davis. Fischer–Tropsch synthesis XAFS XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst synthesis XAFS. *Applied Catalysis A: General*, 247(2):335–343, jul 2003. 62
- [134] K Nagaoka. Modification of Co/TiO₂ for dry reforming of methane at 2MPa by Pt, Ru or Ni. *Applied Catalysis A: General*, 268(1-2):151–158, aug 2004. 62
- [135] E.L. Rodrigues, a.J. Marchi, C.R. Apesteguia, and J.M.C. Bueno. Promoting effect of zinc on the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde over copper-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 294(2):197–207, oct 2005. 65
- [136] André G. Sato, Diogo P. Volanti, Isabel C. de Freitas, Elson Longo, and José Maria C. Bueno. Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts. *Catalysis Communications*, 26:122–126, sep 2012. 72
- [137] A.G. Sato, D.P. Volanti, D.M. Meira, S. Damyanova, E. Longo, and J.M.C. Bueno. Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. *Journal of Catalysis*, 307:1–17, nov 2013. 72
- [138] Marta León, Eva Díaz, and Salvador Ordóñez. Ethanol catalytic condensation over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catalysis Today*, 164(1):436–442, apr 2011. 72
- [139] Tsuyoshi Nakajima, Kozo Tanabe, Tsutomu Yamaguchi, Isao Matsuzaki, and Shozi Mishima. Conversion of ethanol to acetone over zinc oxide-calcium oxide catalyst. Optimization of Catalyst Preparation and Reaction Conditions and Deduction of Reaction Mechanism. *Applied Catalysis*, 52(1):237–248, 1989. 72, 73
- [140] Junming Sun, Kake Zhu, Feng Gao, Chongmin Wang, Jun Liu, Charles H F Peden, and Yong Wang. Direct conversion of bio-ethanol to isobutene on nanosized Zn(x)Zr(y)O(z) mixed oxides with balanced acid-base sites. *Journal of the American Chemical Society*, 133(29):11096–9, 2011. 73

- [141] R. Sreerama Murthy, P. Patnaik, P. Sidheswaran, and M. Jayamani. Conversion of ethanol to acetone over promoted iron oxide catalysis. *Journal of Catalysis*, 109(2):298–302, 1988. 73
- [142] Federica Prinetto, Giovanna Ghiotti, Via P Giuria, Robert Durand, and Didier Tichit. Investigation of Acid - Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(47):11117–11126, 2000. 73
- [143] Matthew P. Hyman and John M. Vohs. Reaction of ethanol on oxidized and metallic cobalt surfaces. *Surface Science*, 605(3-4):383–389, feb 2011. 75
- [144] Adam F. Lee, David E. Gawthrope, Nicholas J. Hart, and Karen Wilson. A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{111}. *Surface Science*, 548(1-3):200–208, jan 2004. 75
- [145] Guangming Zeng, Yongdan Li, and Unni Olsbye. Kinetic and process study of ethanol steam reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts: The initial steps. *Catalysis Today*, 259:312–322, jan 2016. 78
- [146] P. C. Thüne, C. J. Weststrate, P. Moodley, a. M. Saib, J. van de Loosdrecht, J. T. Miller, and J. W. Niemantsverdriet. Studying Fischer–Tropsch catalysts using transmission electron microscopy and model systems of nanoparticles on planar supports. *Catalysis Science & Technology*, 1(5):689, 2011. 79
- [147] G r me Melaet, Walter T. Ralston, Cheng-Shiuan Li, Selim Alayoglu, Kwangjin An, Nathan Musselwhite, Bora Kalkan, and Gabor A. Somorjai. Evidence of Highly Active Cobalt Oxide Catalyst for the Fischer Tropsch Synthesis and CO₂ Hydrogenation. *JACS*, 136:2260–2263, 2014. 79
- [148] Lin Zhao, Tong Han, Hong Wang, Lihong Zhang, and Yuan Liu. Ni-Co alloy catalyst from LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187:19–29, 2016. 79
- [149] D Chen, K Christensen, E Ochoafernandez, Z Yu, B Totdal, N Latorre, A Monzon, and A Holmen. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 229(1):82–96, jan 2005. 85, 86, 87
- [150] Luhui WANG, Shaoxing ZHANG, and Yuan LIU. Reverse water gas shift reaction over Co-precipitated Ni-CeO₂ catalysts. *Journal of Rare Earths*, 26(1):66–70, 2008. 85
- [151] Andre L.M. da Silva, Johan P. den Breejen, Lisiane V. Mattos, Johannes H. Bitter, Krijn P. de Jong, and F bio B. Noronha. Cobalt particle size effects on catalytic performance for ethanol steam reforming – Smaller is better. *Journal of Catalysis*, 318:67–74, oct 2014. 86
- [152] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, and J.L.G. Fierro. Ni-based catalysts for reforming of methane with CO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21):15966–15975, nov 2012. 86
- [153] Stig Helveg, Carlos López-Cartes, Jens Sehested, Poul L Hansen, Bjerne S Clausen, Jens R Rostrup-Nielsen, Frank Abild-Pedersen, and Jens K Nørskov. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 427(6973):426–9, jan 2004. 87, 91

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [154] Paola Luches, Federico Pagliuca, Sergio Valeri, Francesc Illas, Gloria Preda, and Gianfranco Pacchioni. Nature of Ag Islands and Nanoparticles on the CeO₂(111) Surface. 2011. 101
- [155] Eric van Steen, Michael Claeys, Mark E Dry, Jan van de Loosdrecht, Elvera L Viljoen, and Jacobus L Visagie. Stability of nanocrystals: thermodynamic analysis of oxidation and re-reduction of cobalt in water/hydrogen mixtures. *The journal of physical chemistry. B*, 109(8):3575–7, mar 2005. 106

Apêndice A

Difratogramas Padrão

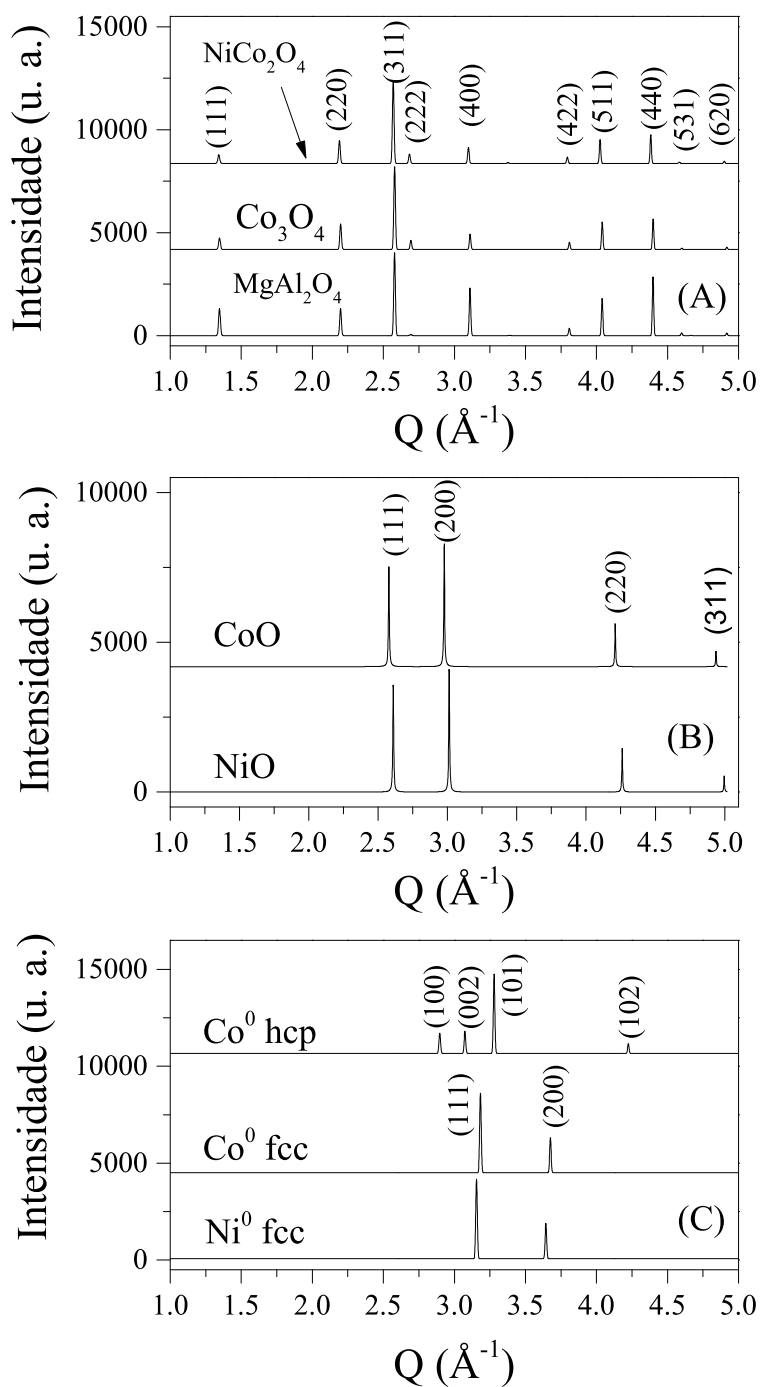


Figura A.1: Difratoogramas padrão de (A) espécies tipo espinélio: suporte $MgAl_2O_4$, Co_3O_4 , $NiCo_2O_4$; (B) espécies tipo rock-salt: CoO e NiO ; e (C) espécies metálicas: Ni fcc, Co fcc e Co hcp.

Apêndice B

Referências de XAS

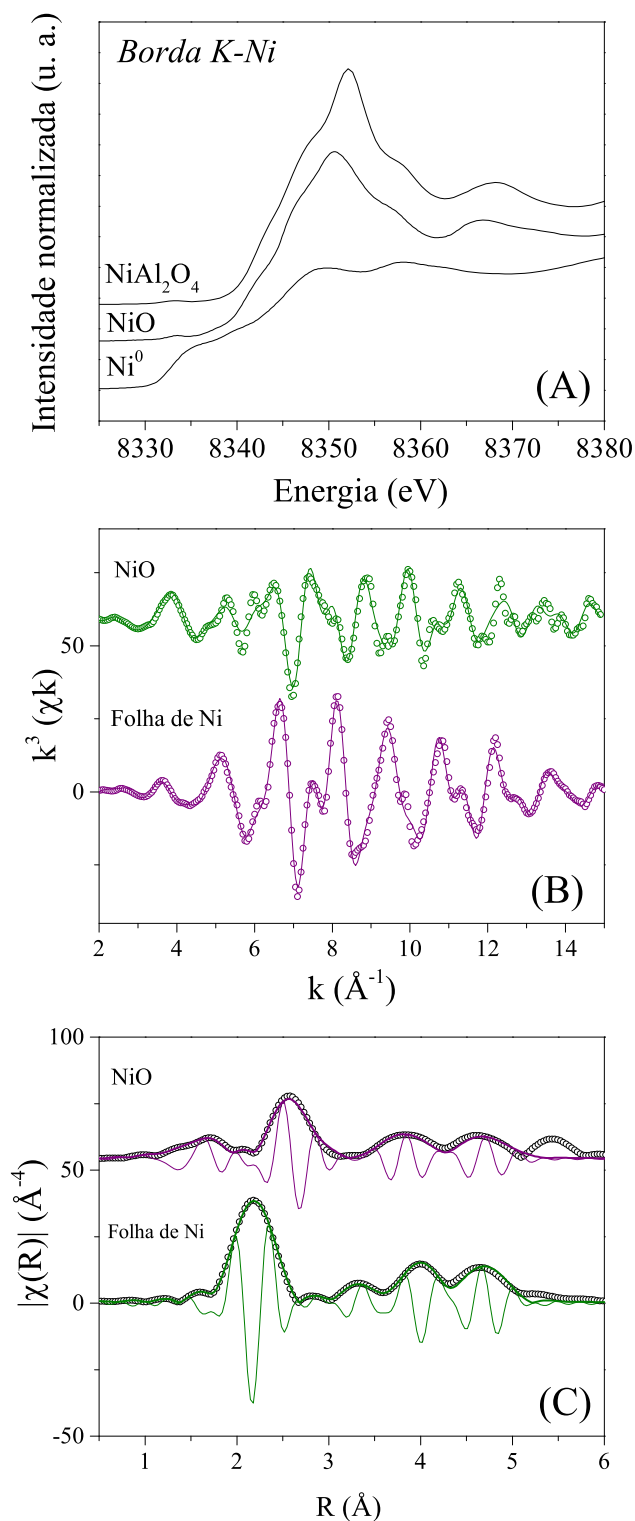


Figura B.1: Espectros de XAS na borda K-Ni para as referências de Ni metálico, NiO e $NiAl_2O_4$: (A) região de XANES; (B) espectros de EXAFS no espaço k com peso k^3 ; e (C) transformada de Fourier de (B) com peso k^3 . Em (B) e (C) os círculos são os espectros experimentais e as linhas os ajustes.

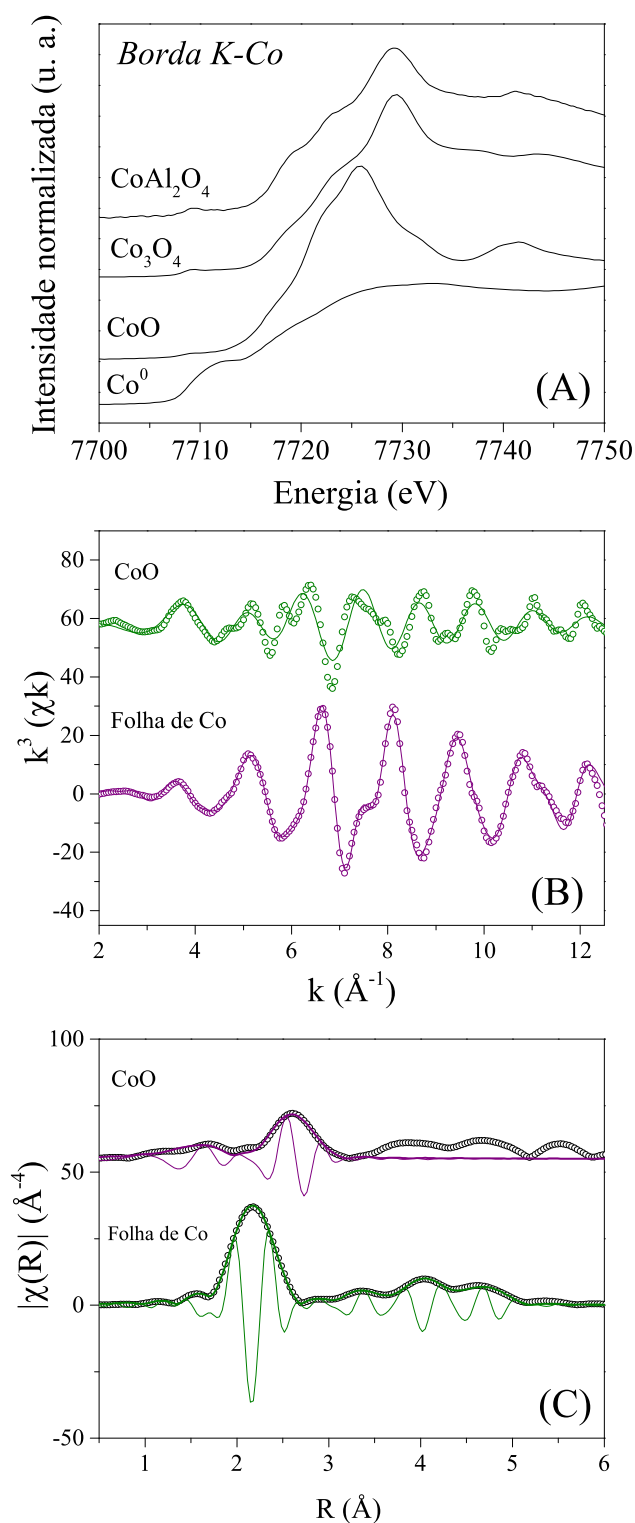


Figura B.2: Espectros de XAS na borda K-Co para as referências de Co metálico, CoO, Co_3O_4 e $NiAl_2O_4$: (A) região de XANES; (B) espectros de EXAFS no espaço k com peso k^3 ; e (C) transformada de Fourier de (B) com peso k^3 . Em (B) e (C) os círculos são os espectros experimentais e as linhas os ajustes.

Apêndice C

Ajustes de Combinação Linear

A Figura C.1 exibe espectros nas bordas K do Ni (esquerda) e Co (direita), respectivamente, do catalisador 4Co4Ni no patamar de 750 °C, em atmosfera de H_2 .

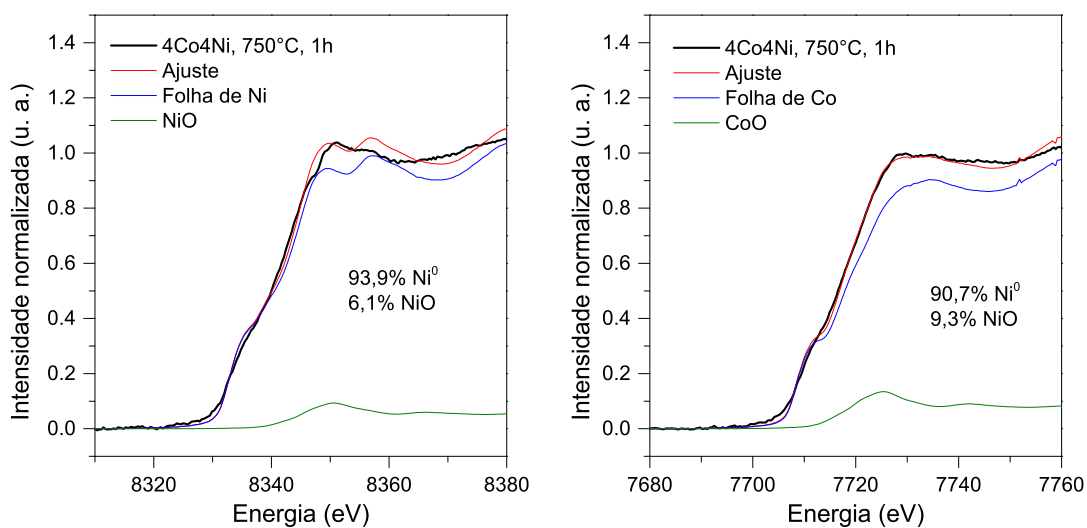


Figura C.1: Espectros de XANES, componentes pesadas e ajuste, geradas por combinação linear com referências de metal e óxido de Co e Ni.

Apêndice D

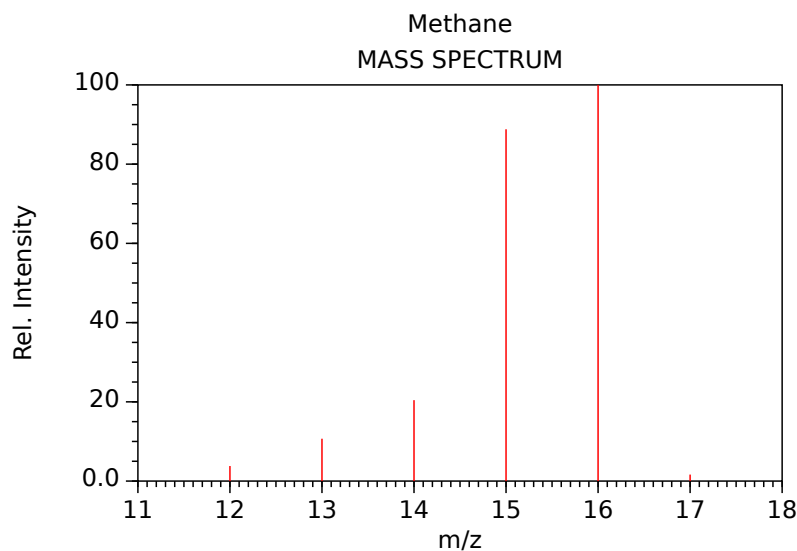
Abundância de fragmentos utilizados no TPD-Etanol

APÊNDICE D. ABUNDÂNCIA DE FRAGMENTOS UTILIZADOS NO TPD-ETANOL

Tabela D.1: Abundância dos fragmentos para etanol e produtos de decomposição, utilizados nos dados de TPD de etanol adsorvido ^a

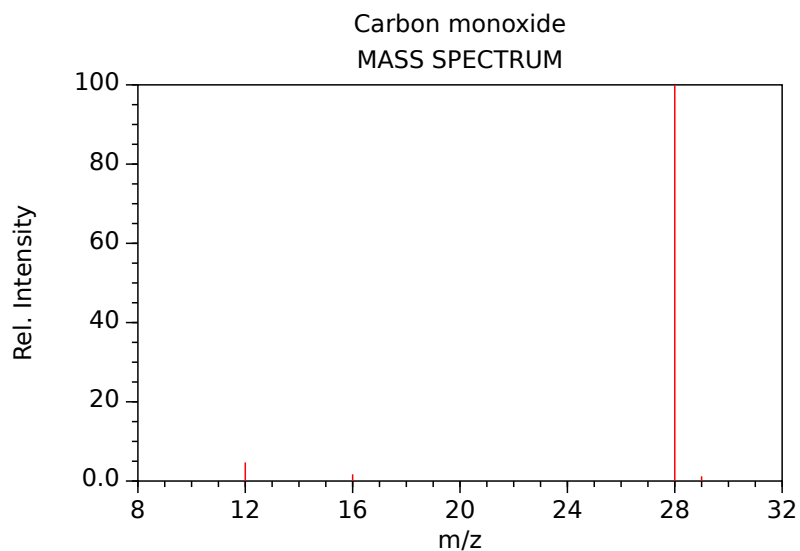
Espécie	Fragmentos																	
	2	12	15	16	18	27	28	29	31	39	41	42	43	44	45	46	58	60
H_2	100																	
H_2O				2	100													
CH_4		5	90	100														
CO		5		2			100	1										
C_2H_4			6			33	100	22										
C_2H_6						62	100	2										
CO_2		8		8			8							100	1			
Acetaldeído		2	36	7	2	5	4	100			7	13	47	82	2			
Etanol			6			10	5	30	100		1	6	12				52	
Propeno	4		8			45	2			75	100	70	2					
Propano			10			42	59	100			15		25	28				
Ácido Acético		1	17	2			7	10	3		5	18	100	3	92	1		75
Acetona			15			8	2	5		6	4	10	100				25	

^a Obtido com base em biblioteca do NIST, a partir de ionização por impacto de elétrons.



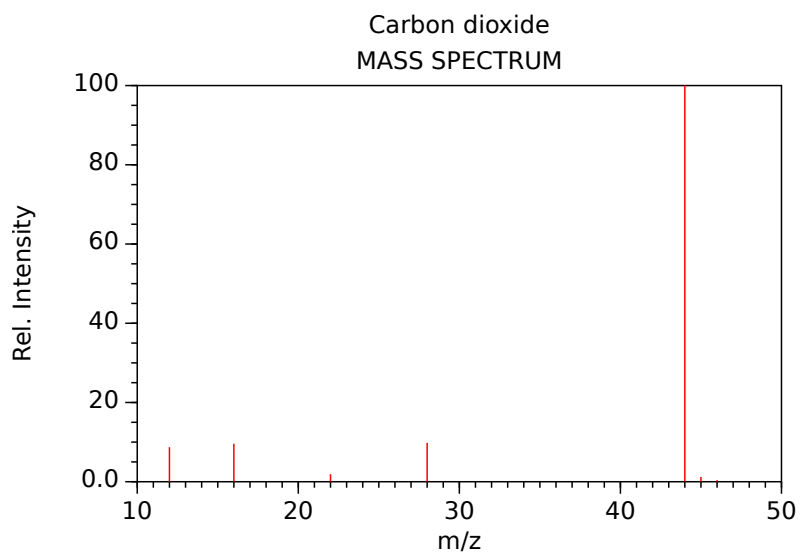
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura D.1: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do metano.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura D.2: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do monóxido de carbono.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura D.3: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do dióxido de carbono.

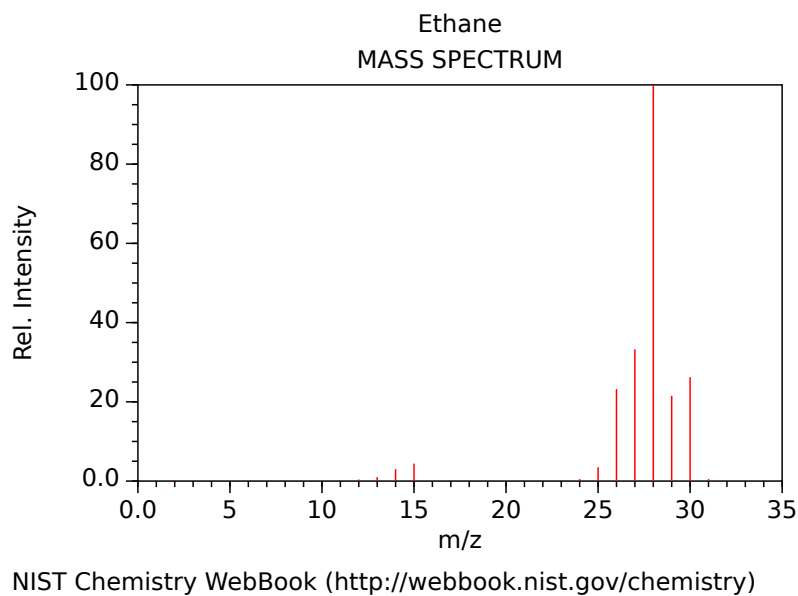


Figura D.4: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do etano.

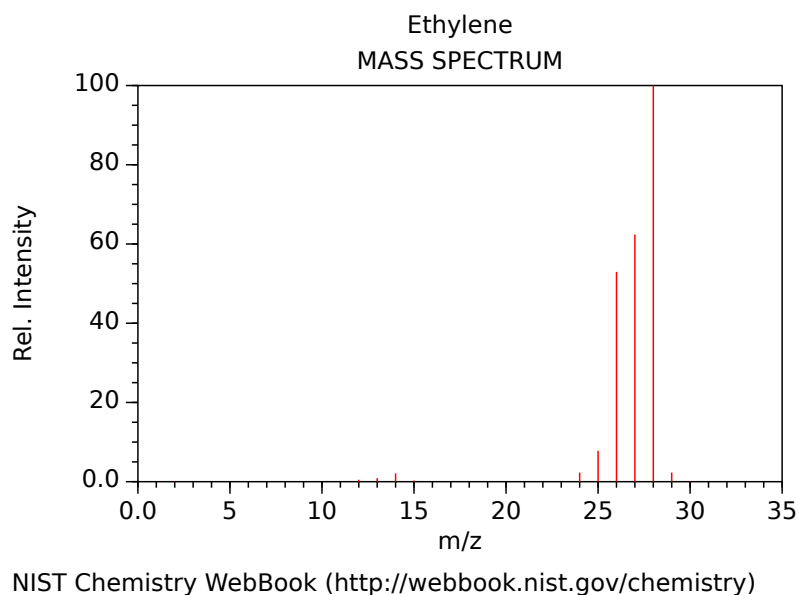


Figura D.5: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do etileno.

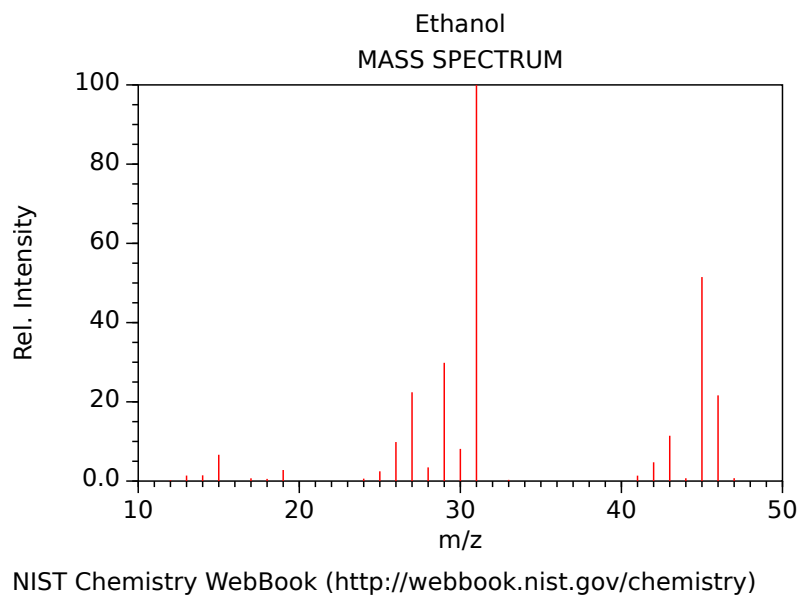


Figura D.6: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do etanol.

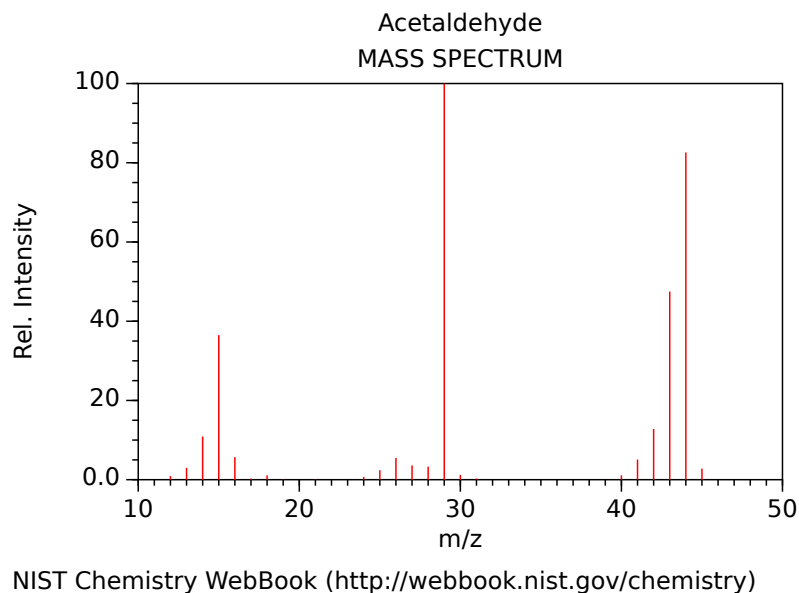


Figura D.7: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do acetaldeído.

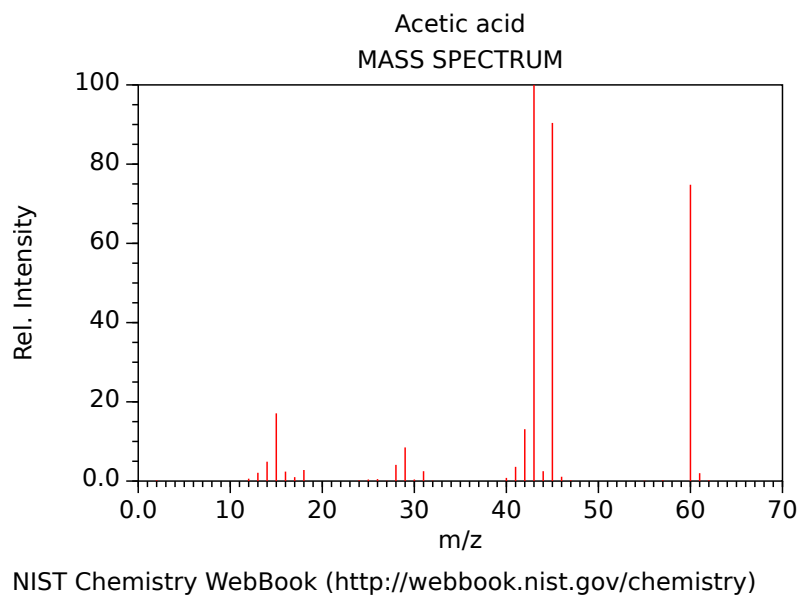


Figura D.8: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do ácido acético.

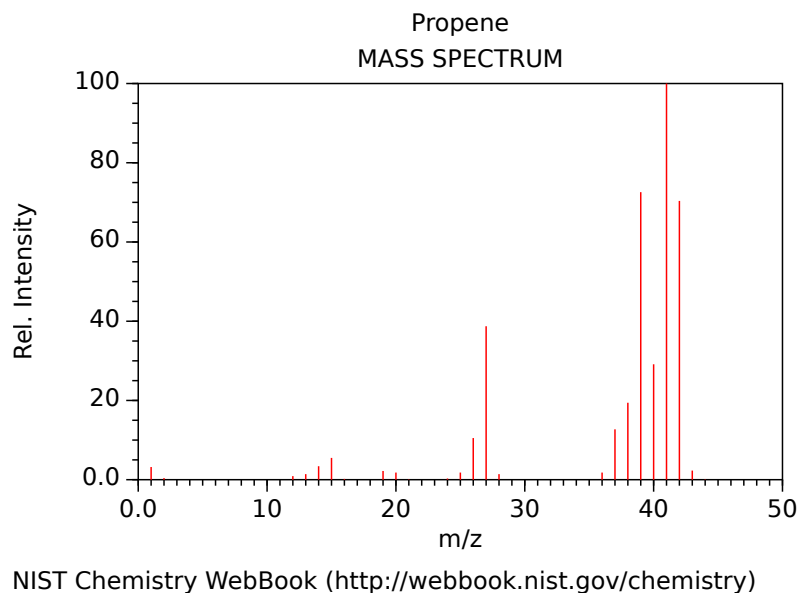


Figura D.9: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do propileno.

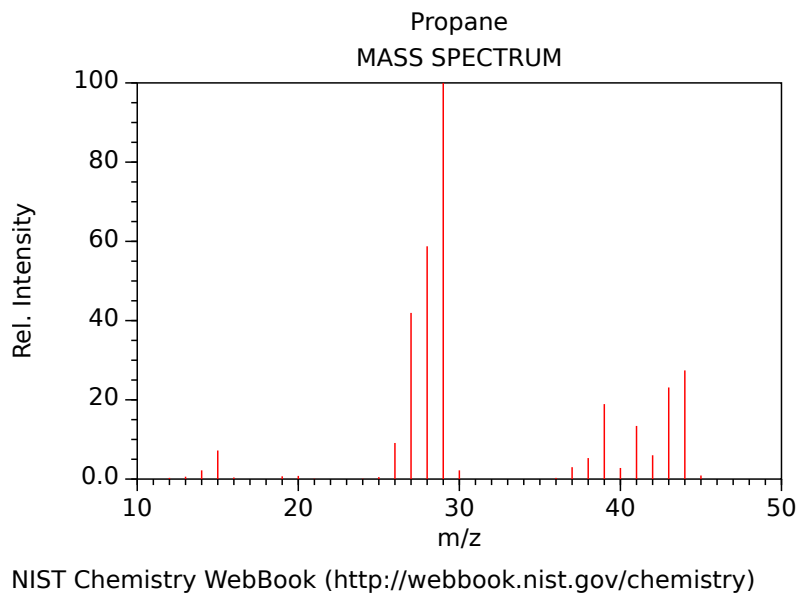


Figura D.10: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons do propano.

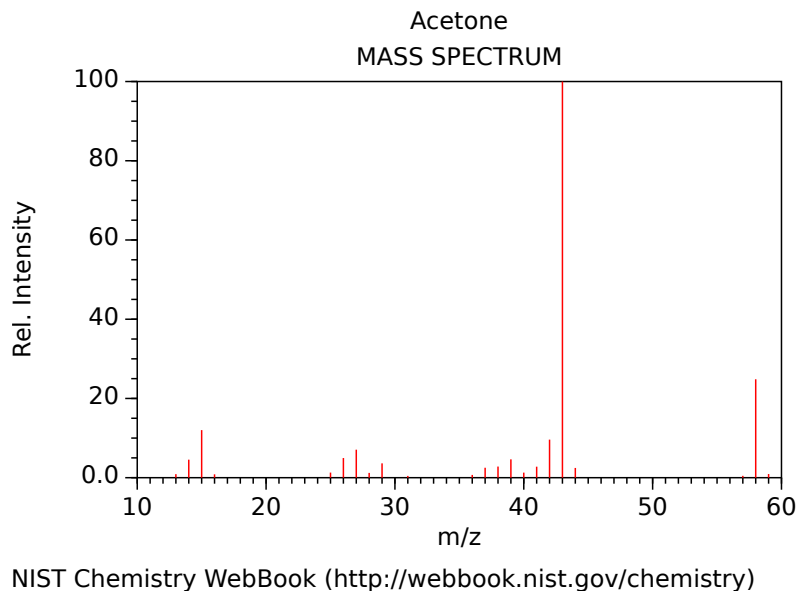


Figura D.11: Espectro de massas com ionização por impacto de elétrons da acetona.

APÊNDICE D. ABUNDÂNCIA DE FRAGMENTOS UTILIZADOS NO TPD-ETANOL

Apêndice E

Termogramas dos catalisadores usados na reforma do etanol

E.1 Reforma Oxidativa do Etanol

APÊNDICE E. TERMOGRAMAS DOS CATALISADORES USADOS NA REFORMA DO ETANOL

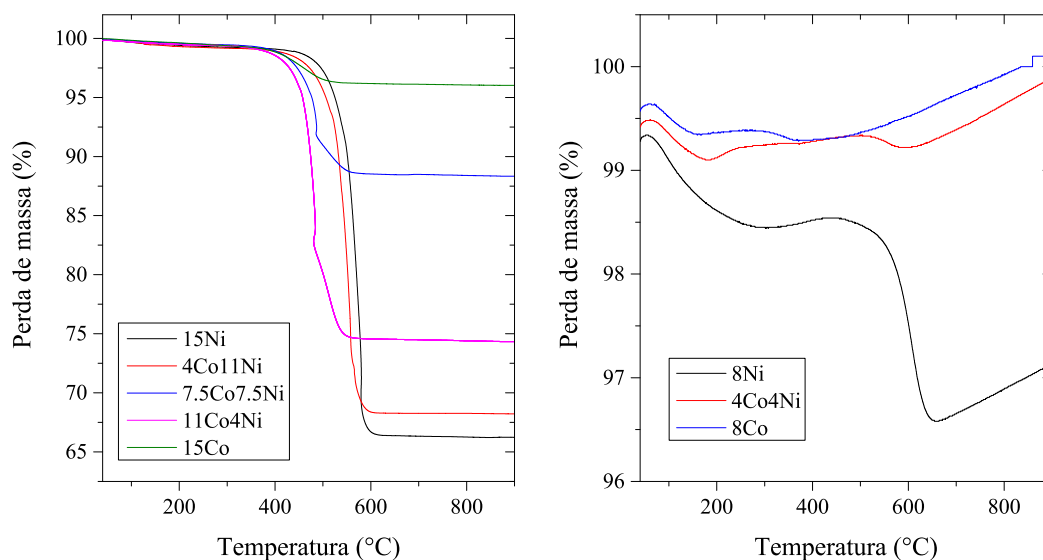


Figura E.1: Termograma obtido para os catalisadores utilizados na ROE durante 28h a 500 °C.

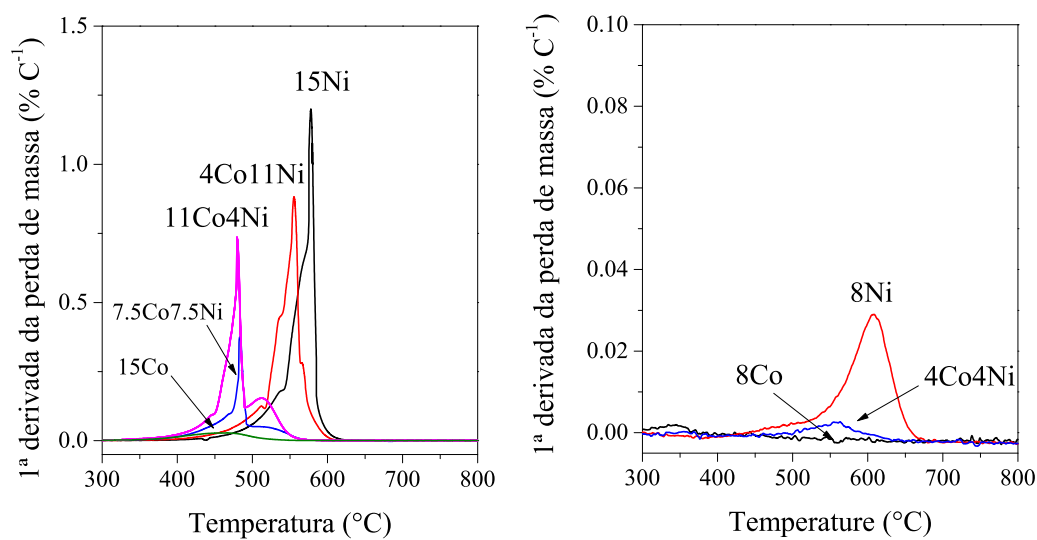


Figura E.2: Primeira derivada dos termogramas dos catalisadores usados na ROE durante 28h a 500 °C.

Apêndice F

EF-TEM de catalisador usado em reação RVE

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão com Energia Filtrada do catalisador 4Co4Ni após 6h sobre atmosfera reacional de reforma a vapor do etanol. A reação foi realizada a 550 °C, com relação molar $H_2O/EtOH$ de 3. São exibidos os mapas dos elementos Cobalto, Níquel, Oxigênio e Carbono.

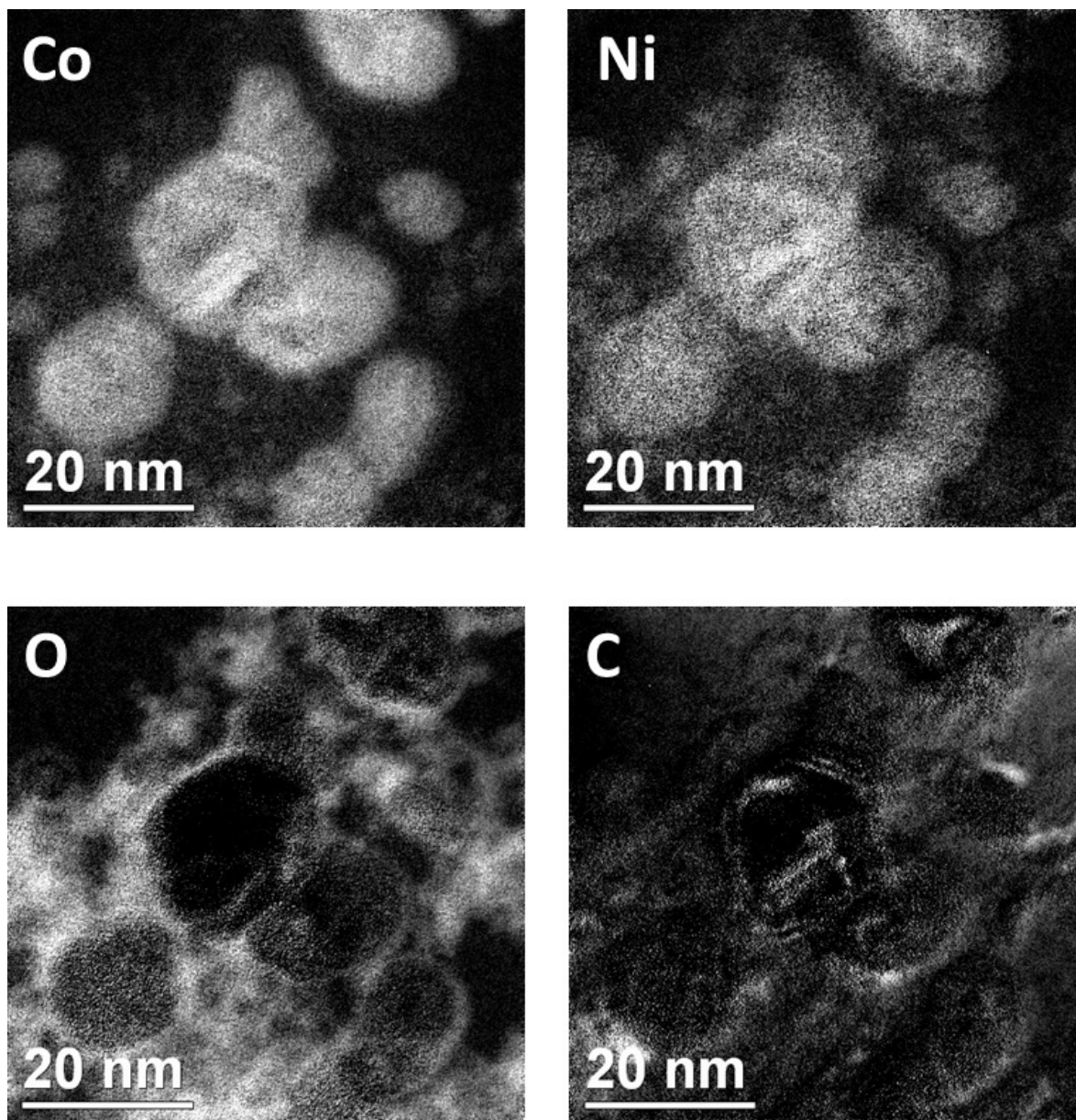


Figura F.1: Imagem de EF-TEM do catalisador 4Co4Ni utilizado em reação RVE durante 6h a 550 °C.

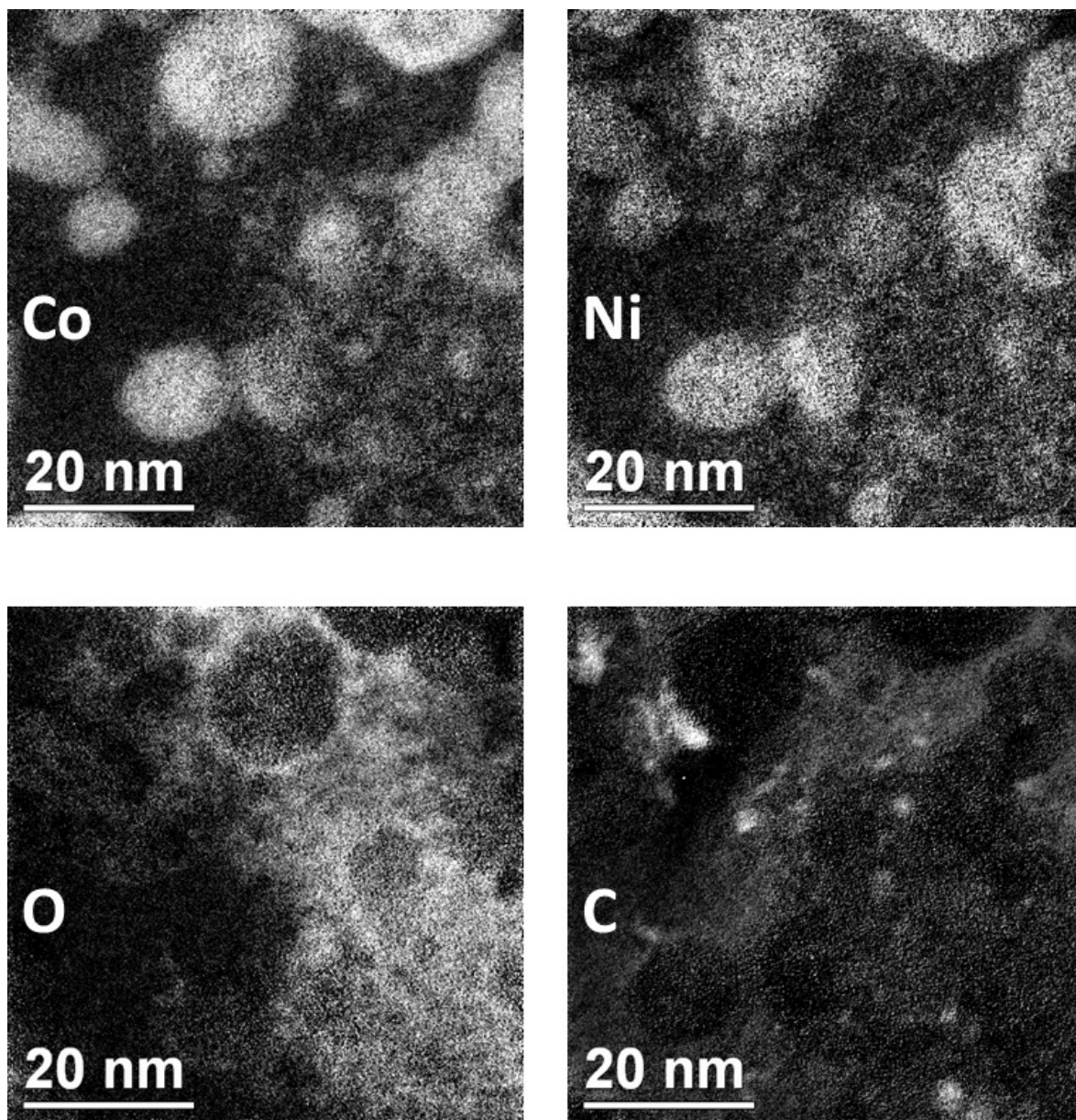


Figura F.2: Imagem de EF-TEM do catalisador 4Co4Ni utilizado em reação RVE durante 6h a 550 °C.