

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

THAIS PAULA NOGUEIRA LARA

**Influência da composição da mistura reacional no desempenho
de catalisadores NiFe/MgAl₂O₄ em reações de reforma**

São Carlos

2021

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

THAIS PAULA NOGUEIRA LARA

**Influência da composição da mistura reacional no desempenho
de catalisadores NiFe/MgAl₂O₄ em reações de reforma**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
de São Carlos, como requisito para obtenção do
título de Doutor em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

São Carlos

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Thais Paula Nogueira Lara, realizada em 20/12/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno (UFSCar)

Prof. Dr. Kleper de Oliveira Rocha (UNESP)

Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra (USP)

Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares (UFSCar)

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter estado presente em todos os momentos da minha vida guiando os meus passos.

Agradeço aos meus pais Maria Rita Nogueira Lara e Wilson da Silva Lara pela dedicação, carinho, esforço e cuidado que sempre tiveram comigo e com minhas irmãs.

Agradeço ao Andrew Milli pela paciência e força nos momentos necessários.

Agradeço as minhas irmãs Mayara Nogueira Lara e Natália Nogueira Lara pelo companheirismo.

Agradeço aos amigos de pós, em especial a Adriana Ramon, Aline Miranda, Ananda Valezzi, Cássia Santana, Eduarda Dias, Karen Franke, João Vítor Corrêa, Jussara Reis e Tássia Passos pelas orientações, discussões sobre experimentos e bons momentos fora da vida acadêmica.

Agradeço aos meus familiares e amigos que entenderam a distância e a ausência em momentos importantes durante a pós-graduação.

Agradeço ao grupo Famílias em Oração pelas orações, consolo e alento, principalmente quando eu mais precisei.

Agradeço aos colegas de grupo de pesquisa que participaram deste trabalho durante os turnos do LNLS, com contribuições sobre como tratar e interpretar melhor os dados, em especial a Alan Taschin, Adriano Braga, Camila Lacerda, Breno Ferreira, Igor Ferreira, Lais Reis, Paula Caldas, Priscila Destro e Stefanie Mizuno.

Agradeço a todos os professores que participaram da minha formação com orientações e ensinamentos.

Agradeço aos professores Adriana Paula Ferreira, Daniela Zanchet, João Batista Oliveira dos Santos, José Mansur Assaf, Kleper Olivera Rocha, Oscar Lopez e Sandra Cristina Dantas que de alguma forma participaram da elaboração deste trabalho durante o mestrado e doutorado.

Agradeço ao professor José Maria pela oportunidade e orientação durante o mestrado e doutorado.

Agradeço a Hérica Oliveira por auxiliar em algumas questões burocráticas do laboratório de catálise, pela prestatividade e por organizar os eventos e dinâmicas do grupo de catálise.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios da UFCar que auxiliaram na realização de alguns experimentos, especialmente ao Rômulo, Oscar e Ademir. Agradeço aos coordenadores

e técnicos das linhas de pesquisa do LNLS que conseguiram dar suporte e resolver os problemas o mais rapidamente possível, permitindo a realização dos experimentos no curto espaço de tempo disponível.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). As equipes das linhas de luz XPD e DXAS são reconhecidas pela assistência durante os experimentos (propostas 20190267, 20190016, 20170356).

A autora agradece à FAPESP (Processos 2011/50727-9, 2013/10858-3, 2018/01258-5) e ao CNPQ (Projeto 407030/2013-1) pelo suporte financeiro.

RESUMO

Esta tese avaliou a aplicação de catalisadores Ni-, Fe- e Ni-Fe/MgAl₂O₄ nas reações de Reforma à Vapor do Etanol (ESR), Reforma a Vapor do Etanol com Gás Hidrogênio (ESRH), Reforma Seca do Metano (RSM), Reforma a Vapor do Metano (RVM) e Bireforma do Metano (BRM) avaliando a influência da composição do meio reacional e da proporção Ni:Fe no comportamento catalítico. Foram preparadas duas séries de catalisadores NiFe/MgAl₂O₄, a primeira com a carga de Ni mantida em 8 wt.% e variando-se a carga de Fe, e a segunda mantendo-se a carga metálica total fixada em 15 wt.%. As propriedades dos catalisadores foram investigadas por difração de Raios X, fisissorção de N₂ e redução programada à temperatura. As caracterizações mostraram a formação de suporte de alta pureza e elevada área superficial. Embora o catalisador de ferro tenha apresentado baixa atividade nas reformas do metano, os catalisadores de Ni e NiFe se mostraram ativos nestas reações. A adição de ferro aumentou a conversão de metano na RVM, indicando o caráter promotor do ferro nessa reação. Os testes catalíticos de etanol foram realizados nas condições de ESR (relação H₂O/C₂H₆O igual a 3) e em ESRH (ESR fortemente redutor pela adição de H₂) entre 250 e 650 °C. As análises de DRX *in situ* e XANES *in situ* foram realizadas durante a redução em H₂ e nas reações ESR e ESRH para avaliar a dinâmica dos catalisadores nestas condições. A adição de ferro reduziu a produção de metano e a deposição de carbono, aumentando a estabilidade em ESR. Nos catalisadores bimetálicos ocorreu a formação da fase NiFe₂O₄ que ao ser reduzida formou a liga NiFe. Quando os catalisadores foram colocados em contato com os reagentes de ESR ocorreu a oxidação parcial das partículas de níquel e de ferro em baixas temperaturas, reduzindo a atividade catalítica. Com o aumento de temperatura as partículas de níquel se reduziam e a atividade aumentava. As partículas de ferro foram mais suscetíveis a oxidação, migrando para a superfície na forma de óxidos e segregando parcialmente da liga. Essa pequena oxidação favoreceu a estabilidade catalítica ao reduzir a produção de carbono em relação ao catalisador que continha apenas níquel. A intensidade desse processo dependeu da composição dos reagentes e dos catalisadores. Em ESRH o processo de oxidação das partículas foi mais brando, estabilizando a estrutura do catalisador e aumentando a atividade em baixas temperaturas. Desta forma foi possível avaliar que a composição do meio reacional e a carga metálica influenciaram no desempenho catalítico.

Palavras-chave: catalisador bimetálico; produção de H₂; gás de síntese; liga metálica.

ABSTRACT

This thesis evaluated the application of Ni-, Fe- and Ni-Fe/MgAl₂O₄ catalysts in Ethanol Steam Reforming (ESR), Ethanol Steam Reforming with hydrogen gas (ESRH), Methane Dry Reforming (RSM), Methane Steam Reforming (RVM) and Methane Bi-Reforming (BRM) reactions evaluating the influence of reaction medium composition and Ni:Fe ratio on the catalytic behavior. Two series of NiFe/MgAl₂O₄ catalysts were prepared, the first keeping the Ni content at 8 wt.% and varying the Fe content, and the second keeping the total metallic content fixed at 15 wt.%. The properties of the catalysts were investigated by X-ray diffraction, N₂ physisorption and temperature-programmed reduction. The characterizations showed the formation of high purity support with high surface area. Although the iron catalyst had low activity in methane reforms, the Ni and NiFe catalysts were active in these reactions. The addition of iron increased the conversion of methane on RVM, indicating the iron-promoter character on this reaction. Ethanol catalytic tests were carried out under ESR conditions (H₂O/C₂H₆O ratio equal to 3) and in ESRH (ESR strongly reduced by the addition of H₂) between 250 and 650 °C. *In situ* XRD and *in situ* XANES analyzes were performed during the reduction in H₂ and in the ESR and ESRH reactions to evaluate the catalyst dynamics under these conditions. The addition of iron reduced methane production and carbon deposition, increasing stability in ESR. The bimetallic catalysts formed the NiFe₂O₄ phase which, when reduced, formed the NiFe alloy. When the catalysts were placed in contact with the ESR reagents, partial oxidation of nickel and iron particles occurred at low temperatures, reducing the catalytic activity. As the temperature increased, nickel particles reduced and activity increased. Iron particles were more susceptible to oxidation, migrating to the surface in the form of oxides and partially segregating from the alloy. This small oxidation favored the catalytic stability by reducing the carbon production compared to the catalyst that contained only nickel. The intensity of this process depends on the composition of the reactants and catalysts. In ESRH, the oxidation process of the particles was milder, stabilizing the catalyst structure and increasing the activity at low temperatures. In this way, it was possible to evaluate that the composition of the reaction medium and the metallic charge influenced the catalytic performance.

Keywords: bimetallic catalyst; H₂ production; syngas; alloy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aumento da temperatura global observado e estimado desde 1850, aumento das emissões globais de gases do efeito estufa e aumento das concentrações de CO ₂ e CH ₄ na atmosfera.	2
Figura 2 - Mecanismo de reforma a vapor de etanol em função da temperatura e em diferentes superfícies metálicas.	5
Figura 3 - Propriedades termodinâmicas de alguns metais na presença dos reagentes da reforma seca do metano.	13
Figura 4 - Diagrama esquemático da formação de liga Ni-Fe após a redução em H ₂ e sua decomposição durante a oxidação de CO ₂	14
Figura 5 - Mecanismo de decomposição e recomposição da liga NiFe proposto por Kim et al. (2017).	15
Figura 6 – Esquema da Síntese do suporte.	18
Figura 7 - Impregnação úmida do suporte.	19
Figura 8 – Esquema da Síntese do NiFe ₂ O ₄	20
Figura 9 - Rampas de aquecimento utilizadas nos DRX in situ durante a redução, ESR e ESRH.	24
Figura 10 - Espectro de XAS da borda K do Selênio.	25
Figura 11 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os catalisadores e o suporte.	28
Figura 12 - Difractogramas dos catalisadores, do suporte e do padrão sintetizados.	30
Figura 13 - Perfil de TPR-H ₂ dos catalisadores.	32
Figura 14 - Diagrama de equilíbrio de Bell para Fe–C–O e Fe–H–O a 1 atm e esquema de redução de Fe ₂ O ₃ em H ₂ /N ₂	33
Figura 15 - Difractogramas selecionados da redução in situ dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.	36
Figura 16- Difractogramas selecionados da redução in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8NiFe e 10Ni5Fe.	38
Figura 17 - Difractogramas selecionados da redução in situ dos catalisadores 8Ni15Fe e 5Ni10Fe.	40
Figura 18 - Catalisadores e padrão reduzidos em 100 mL/min 5% H ₂ /He a 750 °C por 1h.	41
Figura 19 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante o processo de redução dos catalisadores monometálicos de níquel e ferro nas bordas K do Ni e do Fe.	42

Figura 20 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante o processo de redução dos catalisadores com 8 wt.% de Ni nas bordas K do Ni e do Fe.	44
Figura 21 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante o processo de redução dos catalisadores com carga metálica total de 15 wt.% nas bordas K do Ni e do Fe.....	45
Figura 22 - Ensaio de ESR dos catalisadores. Razão vapor/ etanol = 3.....	49
Figura 23 - Difratomogramas selecionados e perfil de DRX da ESR in situ do catalisador 8Ni..	51
Figura 24 - Difratomogramas selecionados da ESR in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Fe, 10Ni5Fe e 5Ni10Fe.	52
Figura 25 - Difratomogramas dos catalisadores após a ESR.	53
Figura 26 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante a ESR dos catalisadores monometálicos de níquel e ferro nas bordas K do Ni e do Fe.	54
Figura 27 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ a ESR dos catalisadores com 8 wt.% de Ni nas bordas K do Ni e do Fe.	56
Figura 28 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante a ESR dos catalisadores com carga metálica total de 15 wt.% nas bordas K do Ni e do Fe.....	57
Figura 29 - Ensaio de ESRH dos catalisadores. Razão vapor/ etanol = 3.	60
Figura 30 - Difratomogramas selecionados da ESRH in situ dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.	62
Figura 31 - Difratomogramas selecionados da ESRH in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Fe, 10Ni5Fe e 5Ni10Fe.	63
Figura 32 - Difratomogramas dos catalisadores após ESRH.	64
Figura 33 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante a ESRH dos catalisadores monometálicos de níquel e ferro nas bordas K do Ni e do Fe.	66
Figura 34 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ a ESRH dos catalisadores com 8 wt.% de Ni nas bordas K do Ni e do Fe.....	67
Figura 35 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante a ESRH dos catalisadores com carga metálica total de 15 wt.% nas bordas K do Ni e do Fe.....	68
Figura 36 - Teste de estabilidade de 6h dos catalisadores na ESR.....	70

Figura 37 - ATG e DTA das amostras após teste de estabilidade de 6 horas a 550 °C na ESR.	71
Figura 38 - Concentração dos produtos e reagentes em função da temperatura na RSM (20% CO ₂ , 20% CH ₄ e 60% He).....	73
Figura 39 - Conversão dos reagentes e razão molar H ₂ /CO em função da temperatura na RSM (20% CO ₂ , 20% CH ₄ e 60% He, fluxo total de 100 mL/min).	75
Figura 40 - Concentração dos produtos e reagentes em função da temperatura na RVM (20% H ₂ O, 20% CH ₄ e 60% He, fluxo total de 100 mL/min).	77
Figura 41 - Conversão dos reagentes e razão molar H ₂ /(CO+CO ₂) em função da temperatura na RVM (20% H ₂ O, 20% CH ₄ e 60% He, fluxo total de 100 mL/min).	78
Figura 42 - Concentração dos produtos e reagentes em função da temperatura na BRM (13,7 % H ₂ O, 6,7% CO ₂ , 20% CH ₄ e 60% He, fluxo total de 100 mL/min).....	80
Figura 43 - Conversão dos reagentes e razão molar H ₂ /CO em função da temperatura na BRM (13,7 % H ₂ O, 6,7% CO ₂ , 20% CH ₄ e 60% He, fluxo total de 100 mL/min).	81
Figura 44 - Modificação estrutural dos catalisadores Ni-Fe durante a ESR e ESRH.....	83
Figura 45 - Padrões de XANES de Ni (à esquerda) e de Fe (à direita) utilizados na combinação linear.....	99
Figura 46 - Perfil de DRX da redução in situ dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.	100
Figura 47 - Perfil de DRX da redução in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Fe, 10Ni5Fe e 5Ni10Fe.....	101
Figura 48- Perfil de DRX da ESR in situ dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.	102
Figura 49 - Perfil de DRX da ESR in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Ni, 10ni5Fe e 5Ni10Fe.	103
Figura 50 - Perfil de DRX da ESRH in situ dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.	104
Figura 51 - Perfil de DRX da ESRH in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Ni, 10N	105
Figura 52 - Padrão MgAl ₂ O ₄	109
Figura 53 - Padrão MgFeAlO ₄	109
Figura 54 - Padrão NiAl ₂ O ₄	110
Figura 55- Padrão NiO.....	110
Figura 56 - Padrão Ni ⁰	111
Figura 57 - Padrão Fe ₂ O ₃	111
Figura 58 - Padrão Fe ₃ O ₄	112
Figura 59 - Padrão FeO.....	112

Figura 60 - Padrão Fe^0	113
Figura 61 - Padrão NiFe_2O_4	113
Figura 62 - Padrão NiFe	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação das amostras finais	19
Tabela 2 - Propriedades Texturais e Razão Ni/(Ni+Fe) dos catalisadores.....	27
Tabela 3 - Grau de redução obtido através da combinação linear dos dados de XANES após 1h de redução a 750 °C.	46
Tabela 4 - Grau de redução obtido através da combinação linear dos dados de XANES após a ESR.	58
Tabela 5 - Grau de redução obtido através da combinação linear dos dados de XANES após a ESRH.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS

SYNGAS	Gás de Síntese
RSM	Reforma Seca do Metano
RVM	Reforma a Vapor do Metano
BRM	Bireforma do Metano
RWGS	Reação Reversa de Shift
METGAS	Gás de síntese com razão molar $H_2/CO = 2$
DRX	Difração de Raios X
TPR	Redução A Temperatura Programada
XANES	X-ray absorption near edge structure
ESR	Reforma a Vapor de Etanol com razão Vapor/Etanol=3
ESRH	Reforma a Vapor de Etanol com razão Vapor/Etanol=3 enriquecida com H_2
S_{BET}	área superficial BET
V_{poro}	Volume de poro
D_{poro}	Diâmetro de poro

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Reforma a Vapor do Etanol	4
2.2	Reformas do Metano	7
2.3	Catalisadores	11
3	OBJETIVO	16
4	METODOLOGIA	17
4.1	Reagentes e gases utilizados	17
4.2	Síntese e Caracterização dos Catalisadores	17
4.2.1	Síntese do Aluminato de Magnésio (suporte)	17
4.2.2	Impregnação do suporte	18
4.2.3	Síntese do padrão NiFe ₂ O ₄	19
4.2.4	Análise textural de fissiorção de N ₂	20
4.2.5	Redução à temperatura programada	20
4.3	Testes catalíticos	21
4.3.1	Reforma a Vapor do Etanol	21
4.3.2	Reformas do Metano	23
4.4	Difração de Raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>)	23
4.5	Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda (XANES)	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
6	ATIVAÇÃO DO CATALISADOR	31
6.1	Redução à Temperatura Programada (TPR-H ₂)	31
6.2	DRX <i>in situ</i> Redução	34
6.3	XANES Redução	42
7	REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL	47
7.1	ESR	47

7.1.1	DRX in-situ.....	50
7.1.2	XANES in-situ.....	54
7.2	ESRH.....	59
7.2.1	DRX in-situ.....	61
7.2.2	XANES in-situ.....	65
7.3	Estabilidade.....	69
7.3.1	Análise Termogravimétrica (ATG) Pós-reforma a vapor do Etanol.....	71
8	REFORMAS DO METANO.....	73
9	COMPORTAMENTO CATALÍTICO.....	82
10	CONCLUSÕES.....	86
11	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
	APÊNDICES.....	99
	ANEXOS.....	109

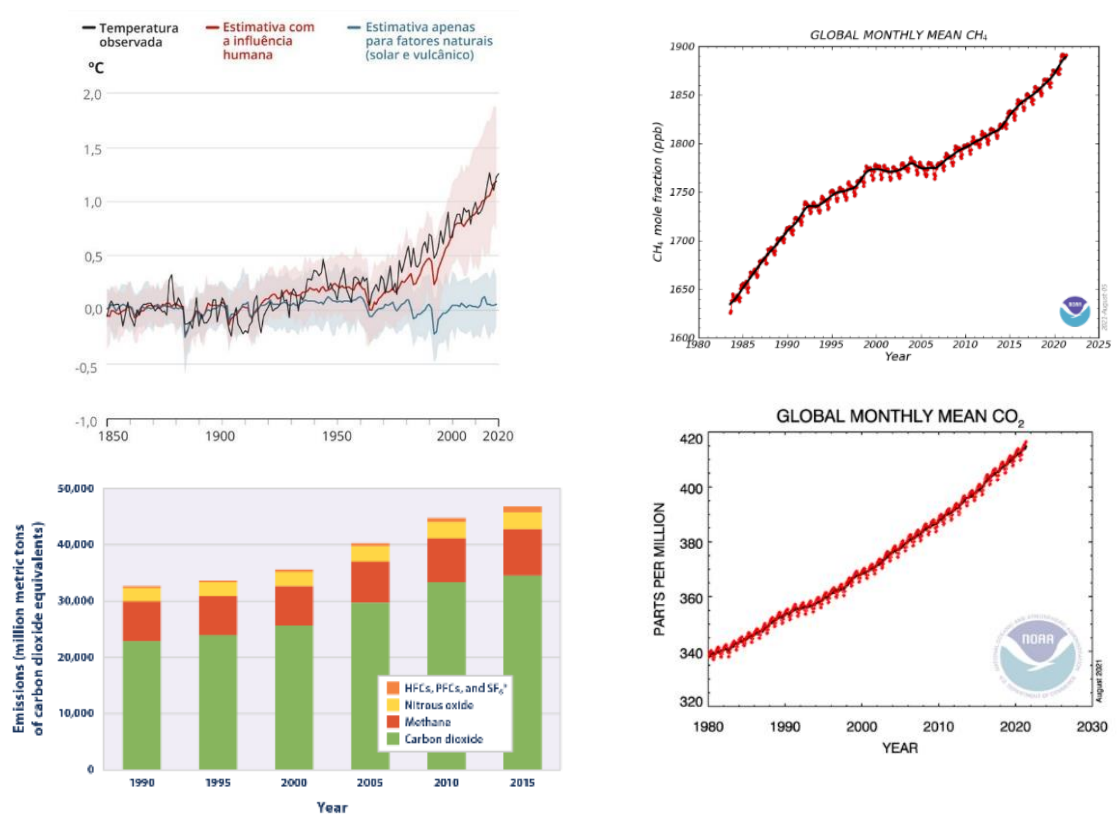
1 INTRODUÇÃO

O último relatório da ONU, *Climate Change 2021*, quantificou o papel da ação humana nas mudanças climáticas e mostrou que boa parte delas será irreversível por centenas ou milhares de anos. Entre tais mudanças destacam-se o derretimento das geleiras, o aumento do nível do mar, o aumento da temperatura global, e a maior ocorrência de chuvas torrenciais, incêndios florestais e de ondas de calor. O relatório também aponta que se houver um corte nas emissões de gases do efeito estufa nos próximos nove anos, zerando suas emissões até o final deste século, será possível interromper ou reverter o aumento de temperatura global (DANTAS, 2021).

Entre os gases que causam o efeito estufa, o dióxido de carbono e o metano são os gases mais prejudiciais e estão presentes em maior quantidade. Nos últimos 40 anos (Figura 1), as emissões desses dois gases aumentaram consideravelmente, assim como a sua concentração na atmosfera e a temperatura média global (EPA, 2021; GLOBAL MONITORING LABORATORY, 2021a, b).

A emissão de CO₂ ocorre principalmente pelo desmatamento e pelo uso de combustíveis fósseis. Uma alternativa aos combustíveis fósseis é a utilização de gás hidrogênio como vetor energético devido ao seu grande potencial energético e a baixa quantidade de resíduos gerados durante o seu consumo. As políticas públicas atuais procuram reduzir os custos e expandir as tecnologias para permitir a plena utilização do gás hidrogênio (IEA, 2019). O gás hidrogênio é produzido industrialmente através da reforma de hidrocarbonetos, porém a quantidade produzida é insuficiente para atender a demanda energética e industrial.

Figura 1 - Aumento da temperatura global observado e estimado desde 1850, aumento das emissões globais de gases do efeito estufa e aumento das concentrações de CO_2 e CH_4 na atmosfera.



fonte: G1 (2021), EPA (2021) e NOAA (2021).

O etanol é um hidrocarboneto proveniente da biomassa que é capaz de produzir grande quantidade de hidrogênio por unidade reformada e possui rotas de produção, armazenamento e transporte bem estabelecidas (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA), 2018). A produção brasileira de etanol atingiu recorde histórico na safra 2019/2020, evidenciando a grande disponibilidade deste hidrocarboneto no mercado nacional (“Brasil alcança a maior produção de etanol da história”, 2020). Além disto, a utilização do etanol diminui a emissão de CO_2 em relação aos combustíveis fósseis porque este gás é utilizado como fonte de energia da cana-de-açúcar durante o cultivo da planta (SOARES, L. H. DE B.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, 2009). Deste modo, o gás hidrogênio obtido através da reforma a vapor de etanol é considerado sustentável pois é uma fonte renovável e neutra em emissão de gás carbônico.

O gás metano é proveniente da distribuição de combustíveis fósseis, da decomposição de matéria orgânica e da criação de gado. Esse gás tem maior potencial de aquecimento que o CO_2 , sendo mais prejudicial ao efeito estufa ao se comparar quantidades equivalentes destes

gases. O metano pode ser reformado para a produção de gás de síntese, o qual possui diversas aplicações na indústria, entre elas destacam-se a síntese de amônia, a reação de Fischer-Tropsch, a produção de químicos finos e de metanol (MALLIKARJUN et al., 2020).

Dentre os catalisadores utilizados nos processos de reforma os catalisadores de níquel se destacam pela eficiência na quebra de ligação C-C e C-H e pelo menor custo quando comparado aos metais mais nobres. A maior desvantagem destes catalisadores é a sua desativação pela deposição de carbono. A deposição de carbono pode ser suprimida através do controle do tamanho de partícula, da maior dispersão metálica e a adição de outros metais como promotores ou co-catalisadores.

Alguns estudos mostram que o ferro é um bom aditivo ao níquel devido a sua proximidade em relação ao tamanho atômico que possibilitaria a formação de liga metálica e a sua maior afinidade com o oxigênio, o que evitaria a perda de sítios por oxidação do níquel e poderia auxiliar na oxidação do carbono depositado na superfície.

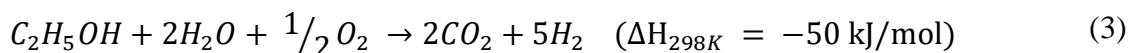
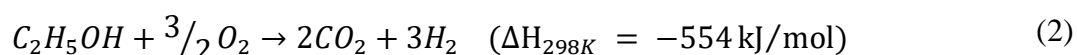
Este trabalho estuda a aplicação de catalisadores Ni-Fe/MgAl₂O₄ nas reações de reforma a vapor do etanol e nas reformas seca, a vapor e bireforma do metano. Pretende-se avaliar o comportamento desses catalisadores em meio reacional, justificando os resultados obtidos através das técnicas de XANES e DRX-*in situ*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reforma a Vapor do Etanol

O gás hidrogênio produzido a partir do etanol é considerado um excelente vetor energético por emitir menos gases poluentes do que o H₂ de fonte fóssil, ser um vetor neutro em emissão de CO₂ e não emitir materiais particulados, óxidos de enxofre ou outras substâncias tóxicas (ABOUDHEIR *et al.*, 2006).

O etanol é um hidrocarboneto renovável com estrutura de armazenamento, produção e transporte bem desenvolvidos (Chiou *et al.*, 2014). A conversão do etanol a hidrogênio pode ser realizada através das reações de oxidação parcial (Silva *et al.*, 2008), reforma a vapor (Liberatori *et al.*, 2007) ou da reforma oxidativa do etanol, também denominada reforma autotérmica (Biswas e Kunzru, 2008). A reação global das reações de reforma a vapor, oxidação parcial do etanol e reforma oxidativa do etanol estão representadas nas equações (1), (2) e (3), respectivamente.

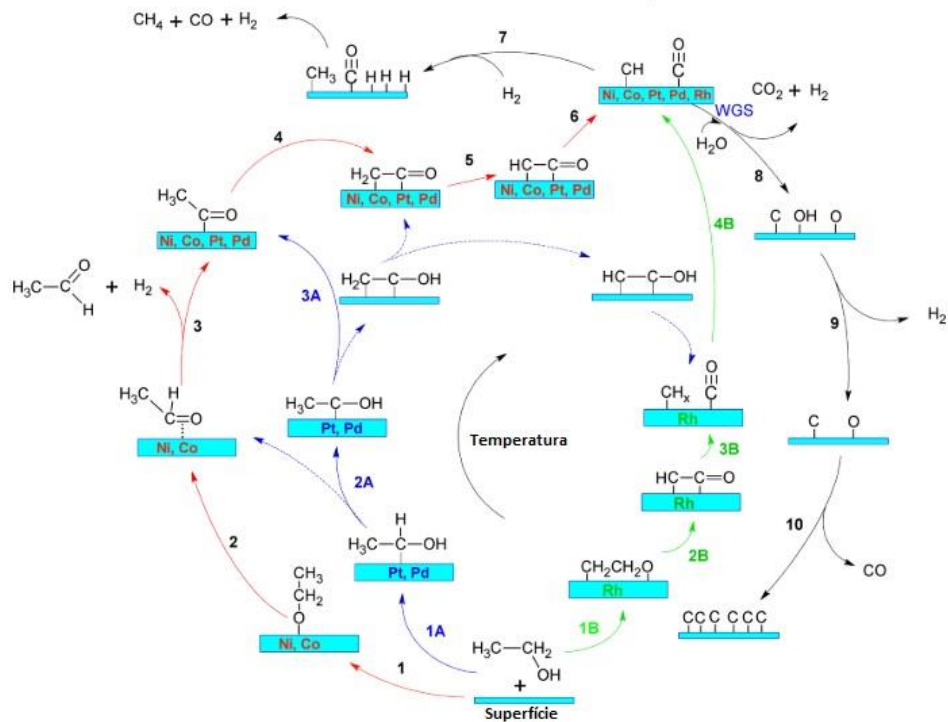


A maior desvantagem da produção de gás hidrogênio a partir do etanol é que dependendo das condições de operação utilizadas pode haver formação de diferentes produtos devido a variedade de possíveis rotas de reação (DE LIMA *et al.*, 2008).

A reação de etanol com O₂ (oxidação parcial) ou a adição de O₂ a reação de reforma a vapor denominada reforma oxidativa visam reduzir a deposição de carbono pela ação de um forte agente oxidante, porém a seletividade a H₂ é diminuída pela formação de água (DE LIMA *et al.*, 2008; ZANCHET *et al.*, 2015).

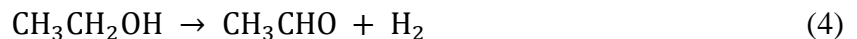
O mecanismo da reação de reforma a vapor do etanol possui diferentes rotas reacionais que são determinadas pelo catalisador e pelas condições reacionais. Na Figura 2 são representadas as possíveis etapas deste processo para alguns catalisadores metálicos.

Figura 2 - Mecanismo de reforma a vapor de etanol em função da temperatura e em diferentes superfícies metálicas.



Fonte: Reprinted with permission from (ZANCHET et al., 2015). Copyright {2015} American Chemical Society.

Segundo o mecanismo apresentado, a ativação das ligações da molécula de etanol sobre o níquel metálico ocorre na seguinte ordem: (1) O–H, (2) CH₂ (metileno C–H), (3) C–C, e (4) CH₃ (metil C–H) (ZANCHET et al., 2015). Num primeiro momento, o etanol é adsorvido na superfície metálica, a ligação O–H é quebrada (etapa 1) e o etanol desidrogenado a acetaldeído [Equação (4) e etapa 2] (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; ZANCHET et al., 2015).

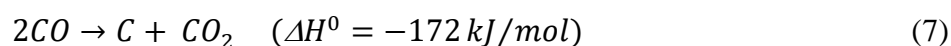


Entre as etapas 3-5 ocorrem desidrogenações sequenciais com o aumento da temperatura formando os intermediários acetil (CH₃C*O), (*CH₂C*O) e (*CHC*O). No passo 6 a ligação C–C é rompida, produzindo CO e radicais metis (CH_x*) que ao serem hidrogenados formam metano (etapa 7) resultando na reação de decomposição do acetaldeído [Equação (5)] (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; ZANCHET et al., 2015).



Um dos problemas do processo de reforma a vapor do etanol é a produção de metano, um composto altamente estável que precisa de altas temperaturas para ser reformado e reduz a seletividade a gás hidrogênio.

Os radicais metis podem ser desidrogenados sucessivamente e a ligação C-O pode ser quebrada produzindo carbono (etapas de 8-10). Estas etapas representadas pela reação de decomposição do metano (6) e pela reação de Boudouard (7) (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; ZANCHET et al., 2015).



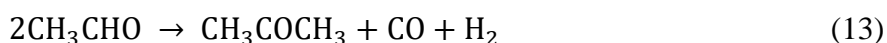
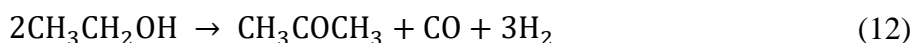
A deposição de carbono nos sítios ativos do catalisador é uma das principais causas de desativação catalítica. Por este motivo o acúmulo de carbono deve ser suprimido. O monóxido de carbono e o carbono produzido podem reagir com o vapor produzindo CO, CO₂ e mais H₂, equações (8) e (9) respectivamente (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; ZANCHET et al., 2015).



Além da rota de desidrogenação do etanol mostrada para os catalisadores de níquel, outra possível rota é a de desidratação do etanol com formação de etileno (10) que é um intermediário indesejado porque reduz a seletividade a hidrogênio e pode formar carbono encapsulado (11) (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; ALBERTON; SOUZA; SCHMAL, 2007; FATSIKOSTAS; VERYKIOS, 2004; VIZCAÍNO; CARRERO; CALLES, 2007).



Outro intermediário possível é a acetona que pode ser produzida por decomposição do etanol (12) ou por condensação aldólica do acetaldeído (13). (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; CHIOU et al., 2014)



A seletividade a alguns intermediários e a formação de carbono podem ser controladas através da razão molar vapor/carbono. ALBERTON; SOUZA; SCHMAL e (2007) realizaram a análise termodinâmica da formação de carbono pela minimização da energia livre de Gibbs em função da temperatura para diferentes razões vapor/etanol. Eles concluíram que o aumento da quantidade de carbono entre 773-873 K (500-600 °C) ocorria devido a reação de decomposição do metano. A deposição de carbono acima de 600 K foi zerada para razões vapor/etanol (R) > 3. Outros estudos também mostram que para $R=3$ a seletividade a dióxido e monóxido de carbono aumenta enquanto a seletividade a carbono diminui (COMAS et al., 2006).

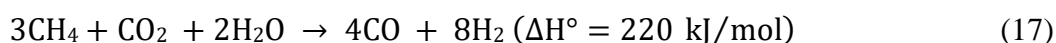
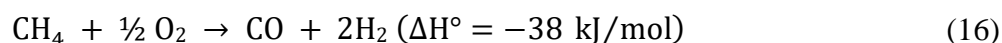
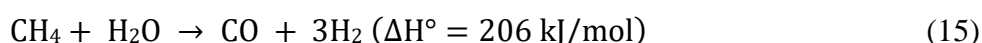
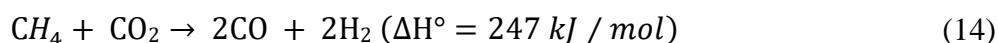
De Lima et al. (2008) aplicaram valores $R= 2, 3$ e 5 para a reforma a vapor do etanol. Eles observaram que aumentar o valor de R de 2 para 3 aumentava a conversão inicial de etanol, porém quando aumentaram de 3 para 5 ocorria uma drástica desativação durante a reação.

Estes estudos mostraram que a razão vapor/etanol = 3 é a melhor condição de trabalho para a reação de reforma a vapor do etanol. Além desta razão, a escolha de um bom catalisador também influencia o desempenho catalítico.

2.2 Reformas do Metano

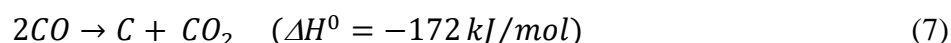
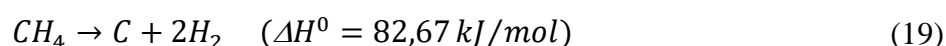
Outro importante componente da biomassa que pode ser utilizado para a produção de gás de síntese (SYNGAS) é o gás metano, uma vez que ele contribui mais que o CO_2 para a intensificação do efeito estufa.

Existem diversas maneiras de se obter gás de síntese à partir do metano, entre elas destacam-se as seguintes reações: Reforma Seca do Metano (14), Reforma a Vapor do Metano (15), Oxidação Parcial do Metano (16) e a Birreforma do metano ou Dupla Reforma CO_2 -Vapor do metano (17). A principal diferença entre essas reações é a razão $\text{H}_2:\text{CO}$ do Syngas formado e a energia requerida. Dependendo da finalidade do Syngas, é necessário adicionar etapas de purificação ou de adição de H_2 (Mallikarjun et al., 2020).



Dentre os processos listados acima, a reforma seca é o mais dispendioso energeticamente. As altas temperaturas necessárias ao processo levam à formação de carbono e a sinterização do suporte e das partículas metálicas ativas (Theofanidis et al., 2015). Embora o grande acúmulo de carbono inviabilize a aplicação industrial da reforma seca, este ainda é um processo amplamente estudado devido a transformação do CO_2 em produtos de maior valor agregado.

Os maiores desafios da reação de reforma seca do metano são a diminuição da razão H_2/CO pela ocorrência da reação reversa de shift [RWGS – Equação (18)], a necessidade de se trabalhar em altas temperaturas e a deposição de carbono oriundos da decomposição do metano (19) e da reação de Boudouard (7) que desativam o catalisador (THEOFANIDIS et al., 2019). Diversos estudos têm sido realizados para contornar esses problemas.



Um estudo termodinâmico na região de equilíbrio feito por Palmer et al. (2020) mostrou que quando a razão $\text{CH}_4:\text{CO}$ é 2:1 ocorre a conversão total dos produtos, sem formação de água. Ou seja, quando o CH_4 é colocado em excesso, além de consumir todo o CO_2 da corrente de entrada, ele também consome todo o CO_2 produzido pela reação de Boudouard. Em 1000°C não há formação de H_2O quando o equilíbrio é alcançado e a razão H_2/CO aumenta com o aumento de CH_4 devido a produção de H_2 pelas reações de Reforma Seca e de pirólise do CH_4 .

Porém o sistema de reação utilizado nesse estudo era mais complexo, consistia em catalisadores de metal fundido em retores de coluna de bolhas, o que dificultaria sua aplicação em larga escala. No processo convencional a utilização de metano em maior quantidade que a estequiométrica provocaria o aumento da produção de carbono e consequentemente, a

desativação do catalisador. O ideal é usar razões molares $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \leq 1$, reduzindo a probabilidade de produção de carbono.

Kim et al. (2017) estudaram a reforma seca do metano com razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 1:1 em catalisadores $\text{NiFe}/\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$. Eles observaram que o consumo de metano era proporcional a quantidade de Ni na superfície e que o catalisador monometálico de Ni desativava em reação devido a formação de coque nos sítios ativos. Ao normalizarem o consumo de metano em relação a quantidade de níquel na superfície, eles observaram que os catalisadores ricos em níquel consumiam mais metano do que os catalisadores ricos em ferro, ou seja, o Ni era a fase ativa na reação e o Fe melhorava a estabilidade em reação.

A utilização de altas velocidades espaciais minimizam a influência da reação reversa de shift nos estudos cinéticos da reforma seca do metano (BRADFORD; VANNICE, 1999; PORTUGAL et al., 2002).

Em seu estudo comparativo entre a RVM e a RSM em função da pressão, Oyama et al. (2012) concluíram que a RSM não era vantajosa para a produção de hidrogênio porque a reação de shift reversa consumia o hidrogênio produzido na reforma seca, enquanto na reforma a vapor a reação de shift (20) aumentava a sua produção.



No estudo de Comas et al. (2006) foi observado que com o aumento da razão vapor/metano ocorria a diminuição da conversão do metano porque os reagentes competiam pelo mesmo sítio ativo. Além disto, em razões vapor/metano maiores que 2 a seletividade a CO diminuía, o que não é vantajoso quando se deseja produzir syngas. O maior desafio da reforma a vapor é a desativação do catalisador pela deposição de carbono ou por sinterização (HORN; SCHLÖGL, 2015).

O processo de birreforma do metano proporciona a mesma razão de Syngas que a oxidação parcial, porém é mais oneroso energeticamente. Suas grandes vantagens em relação à oxidação parcial são a ausência de formação de pontos quentes no leito catalítico, não necessitar O_2 purificado, não ter risco de explosão e poder utilizar gás natural com diferentes proporções de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ através da adição de vapor de água (LUCREDIO; JERKIEWICZ; ASSAF, 2008; OLAH et al., 2013b).

Alguns autores conseguiram alcançar a razão de metgas para a bireforma do metano. Kumar et al. (2016) estudaram catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ aplicados na BRM entre 700 e 950 °C,

alcançando conversão próximas ao equilíbrio acima de 850 °C e razões H₂/CO próximas a 2 em todo o intervalo analisado.

Olah et al. (2013) estudaram a aplicação de catalisadores NiO/MgO no processo de bireforma do metano puro e do gás natural, que tinha metano como composto principal e outros hidrocarbonetos como etano, propano e butano. No estudo da influência da pressão foi observado que embora o aumento de pressão provocasse a diminuição da conversão, a adição de vapor e o aumento de temperatura retornavam para a conversão inicial. Devido a diferença entre a razão H/C do metano puro e do gás natural, a razão H₂/CO era 1,9 quando o gás natural era reformado, menor do que o valor 1,99 obtido na birreforma do metano puro, porém este valor era facilmente corrigido através da adição de vapor na alimentação de gás natural. O processo de bireforma se mostrou efetivo na reforma do metano puro e do gás natural, sendo possível a correção da razão H₂/CO através da modificação da proporção de alimentação. O uso de uma corrente de reciclo dos reagentes não reagidos torna possível a utilização do SYNGAS resultante nos processos de produção de metanol e outros químicos sem a necessidade de uma etapa de purificação.

Mallikarjun et al. (2020) avaliaram catalisadores de Ni/CeO₂-SrO aplicados na bireforma do metano. A presença de Sr aumentava a interação do níquel com o suporte e a dispersão metálica. O níquel disperso aumentava a ativação do CH₄, enquanto os sítios básicos do suporte aumentavam a ativação do CO₂. O aumento do teor de estrôncio provocou o aumento da conversão e da produção de H₂, mas diminuiu a razão do SYNGAS. O catalisador 12NCS11 (12 wt.% Ni/CeO₂-SrO com razão molar Ce:Sr 1:1) foi o de melhor performance, sendo ativo e estável para a reação de BRM devido a maior dispersão metálica.

Le Saché et al., (2019) observaram que quando o vapor é adicionado na reforma seca do metano, ocorria o desfavorecimento da reação reversa de Shift em função do favorecimento das reações de reforma a vapor do metano e de shift direta, aumentando a conversão de metano e a razão H₂/CO. Eles também observaram que a razão H₂/CO aumentava com a adição gradual de água, porém reduzia a conversão de ambos os reagentes devido a competição dos reagentes pelos sítios ativos. A etapa de ativação do metano era a etapa limitante fazendo com que a conversão metano fosse mais afetada pela diminuição da velocidade espacial e que a conversão do metano aumentasse com o aumento da temperatura. A razão H₂/CO permaneceu constante durante a variação de velocidade espacial e diminuiu com o aumento de temperatura.

2.3 Catalisadores

Estudos sobre o processo de reforma em hidrocarbonetos mostram que o metal e o suporte influenciam no desempenho catalítico (ALBERTON; SOUZA; SCHMAL, 2007; MATTOS; NORONHA, 2005; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). Entre os diversos suportes estudados, a alta área superficial, a forte interação metal-suporte, a alta resistência química e mecânica da alumina fazem com que esse suporte seja um dos mais utilizados, porém seu caráter ácido interfere na seletividade e atividade catalítica (HUANG et al., 2009).

No processo de reforma a vapor do etanol a alumina favorece a produção de etileno que diminui a seletividade a H_2 (HUANG et al., 2009). Diversos aditivos têm sido estudados na tentativa de reduzir o caráter ácido da alumina. A adição de lantânio foi capaz de reduzir a acidez da alumina e conseqüentemente, a produção de etileno, porém aumentou os produtos de condensação aldólica (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). A adição de Ce na alumina reduziu a acidez pela formação de CeO_2 que cobre ou destrói os sítios ácidos da superfície, favorecendo a formação do intermediário acetaldeído e a rota de desidrogenação, (HUANG et al., 2009). Suportes derivados de $Mg_xAl_yO_z$ apresentaram bons resultados na reforma de hidrocarbonetos. Sánchez-Sánchez; Navarro e Fierro (2007) aplicaram diferentes aditivos a alumina no estudo de reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de níquel. Eles observaram que a adição de Mg provocou a maior dispersão do Ni e diminuiu a acidez da alumina, resultando em maior atividade catalítica na reforma a vapor do etanol e menor seletividade ao etileno do que quando se adicionou La, Ce e Zr ao suporte. KOIKE et al. (2012) obtiveram valores de atividade maiores em catalisadores níquel e níquel-ferro em Mg/Al do que em $\alpha-Al_2O_3$ na reforma a vapor do tolueno e observaram que o efeito promotor do ferro era maior em Mg/Al devido a maior uniformidade das partículas da liga NiFe nesse suporte.

O suporte $MgAl_2O_4$ se mostrou resistente a sinterização, apresentou baixa acidez, foi resistente a deposição de carbono e obteve partículas de níquel bem dispersas em diferentes estudos (CHAMOUMI et al., 2017; IQBAL; FAROOQ, 2007; ÖZDEMIR; FARUK ÖKSÜZÖMER; ALI GÜRKAYNAK, 2010).

Um bom catalisador para reforma a vapor do etanol deve ser capaz de quebrar as ligações C-C, C-H e O-H produzindo CO , CO_2 e H_2 (ZANCHET et al., 2015). Embora os catalisadores de metais nobres sejam mais eficientes na quebra de ligações C-C, seu alto custo inviabiliza o processo. Catalisadores de Ni apresentam alta atividade na quebra de ligação C-C nos processos de reforma e menor custo do que os metais nobres, porém desativam pela

deposição de carbono e por sinterização das partículas. (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007; ZANCHET et al., 2015).

Algumas estratégias como o controle do tamanho de partícula de Ni, a dopagem com metais alcalinos e a utilização de suportes básicos são utilizadas para minimizar a formação de coque nas reações de reforma seca (KIM et al., 2017a; REN; ZHAO, 2019).

A combinação do níquel com outro metal também pode melhorar o desempenho catalítico (HUANG et al., 2009). A interação entre diferentes metais é capaz de produzir novos sítios ativos diferentes dos óxidos ou nanopartículas dos metais sozinhos, fazendo com que se comporte como um novo metal (RESHETENKO et al., 2004; SAN-JOSÉ-ALONSO et al., 2009; YUAN et al., 2021).

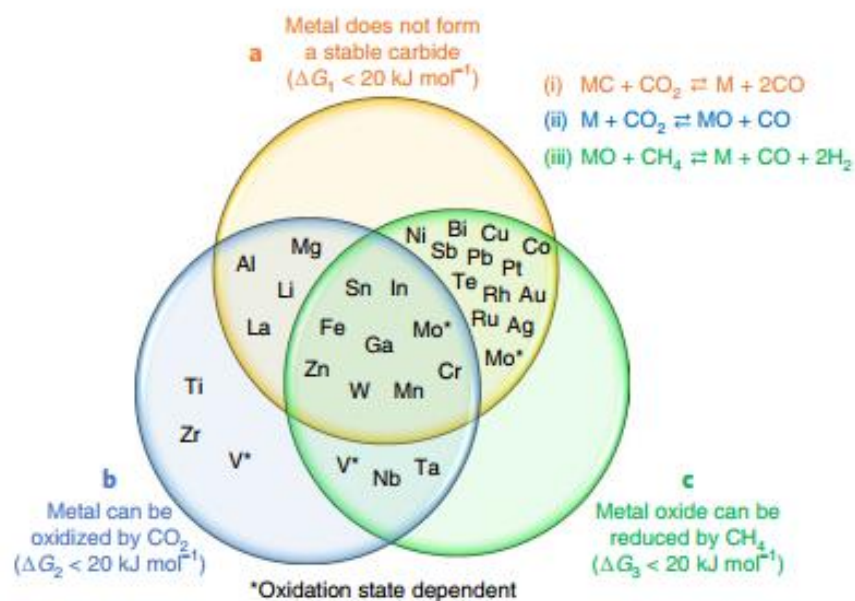
A utilização de catalisadores bimetálicos do tipo níquel-cobalto nas reformas de componentes da biomassa tem sido objeto de estudo do nosso grupo de pesquisa (ANDONOVA et al., 2011; BRAGA et al., 2018, 2021; BRAGA; OLIVEIRA; et al., 2016; BRAGA; SODRÉ; et al., 2016; MIZUNO et al., 2017). Nestes estudos foi observado que a composição dos sítios da superfície depende da composição do catalisador, da carga metálica, do tamanho de partícula e da composição do meio reacional. A quantidade apropriada de Co e de Ni, assim como o uso de tamanho de partículas adequados foram capazes de equilibrar as reações de ativação dos hidrocarbonetos com a etapa de oxidação de carbono, resultando em catalisadores bimetálicos Ni-Co ativos e mais estáveis do que o catalisador monometálico de níquel.

No caso da interação do ferro com o níquel, a maior eletronegatividade do ferro pode aumentar o estado de valência dos átomos de níquel circundantes e inibir a oxidação do níquel, um vez que o ferro tem maior afinidade com o oxigênio (Qi et al., 2015; Deng et al. 2013). Além disto, a proximidade dos raios iônicos do ferro e do níquel possibilita a formação de óxidos mistos do tipo Ni-Fe (HUANG et al., 2009). O ferro também é capaz de fornecer átomos de oxigênio aos hidrocarbonetos adsorvidos, resultando em alta atividade e resistência à formação de coque (KOIKE et al., 2012). A adição de ferro se mostrou mais eficiente em suprimir a produção de coque do que a adição de Co uma vez que o Fe foi mais favorável a catalisar a reação de shift, aumentando a produção de H₂, CO e CO₂ (CHAIPRASERT; VITIDSANT, 2009).

Diversos estudos mostraram que a adição de ferro ao catalisador de níquel pode ser benéfica na redução da deposição de carbono em reações de reforma de hidrocarbonetos provenientes da biomassa (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; AHMED et al., 2018; CHIOU et al., 2014; KIM et al., 2017a; KOIKE et al., 2012; LI, D. et al., 2014; THEOFANIDIS et al., 2015, 2019; TIAN et al., 2013).

Através de cálculos termodinâmicos, Palmer et al. (2020) avaliaram a possibilidade de alguns metais fundidos não formarem carbeto estável durante a reação de reforma seca do metano (a), se oxidarem a todos os estados de oxidação na presença de CO_2 (b) e de seus óxidos se reduzirem em CH_4 (c). Os resultados destes cálculos estão apresentados como diagrama de Vern (Figura 3). É possível observar que o Ni é favorável a redução em CH_4 , enquanto o Fe pode ser reduzido na presença de CH_4 ou oxidado em CO_2 .

Figura 3 - Propriedades termodinâmicas de alguns metais na presença dos reagentes da reforma seca do metano.



Fonte: PALMER et al., (2020).

A proporção de Ni:Fe é determinante na atividade catalítica em diferentes reações (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; AHMED et al., 2018; QI et al., 2015). No estudo de Kim et al., (2017a), os catalisadores bimetálicos eram mais estáveis do que os catalisadores monometálicos de níquel. O catalisador com a razão $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}) = 0,8$ foi mais ativo que o catalisador de níquel e o catalisador monometálico de ferro quase não apresentou atividade para a RSM. O consumo de metano foi proporcional a porcentagem de níquel presente do catalisador, mostrando aos autores que neste caso apenas o níquel era a fase ativa no processo enquanto o ferro atuava como promotor.

Koike et al. (2012) avaliaram catalisadores Ni-Fe/Mg/Al na reforma a vapor do tolueno e do fenol e também constaram que havia um quantidade ótima de Ni e de Fe na atividade catalítica. Eles concluíram que a diferença de atividade estava relacionada ao efeito

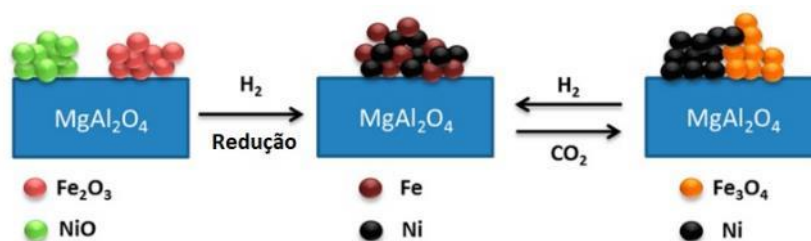
promotor do ferro e não era influenciada pela quantidade de sítios ativos pois o catalisador monometálico de níquel possuía mais sítios disponíveis do que o bimetálico de Ni-Fe.

O catalisador de NiFe apresentou maior atividade em baixas temperaturas na reforma a vapor do etanol do que o monometálico de níquel devido a forte interação entre o Ni, Fe e La (SHI et al., 2011). Eles também apresentaram maior seletividade a H_2 do que os monometálicos uma vez que o Fe promove a reação de shift, aumentando a produção de H_2 e reduzindo a produção de CO.

A formação de liga metálica tem se mostrado benéfica na atividade e estabilidade catalítica (LI, D. et al., 2014; PUDUKUDY; YAAKOB; AKMAL, 2015). ABE et al. (2018) observaram que a presença da liga NiFe aumentava a atividade catalítica na reforma seca do metano porque aumentava a área superficial de Ni no catalisador.

THEOFANIDIS et al. (2015) estudaram catalisadores Ni-Fe/ $MgAl_2O_4$ na reforma seca do metano. Eles observaram que a estrutura do catalisador sofria algumas modificações durante o processo (Figura 4). Conforme a temperatura aumentava durante a ativação com H_2 , os óxidos de Ni e de Fe eram reduzidos a sua forma metálica e formavam liga metálica Ni-Fe. A liga era estável em CO_2 até $627\text{ }^\circ C$, quando se decompunha em Fe_3O_4 e Ni metálico.

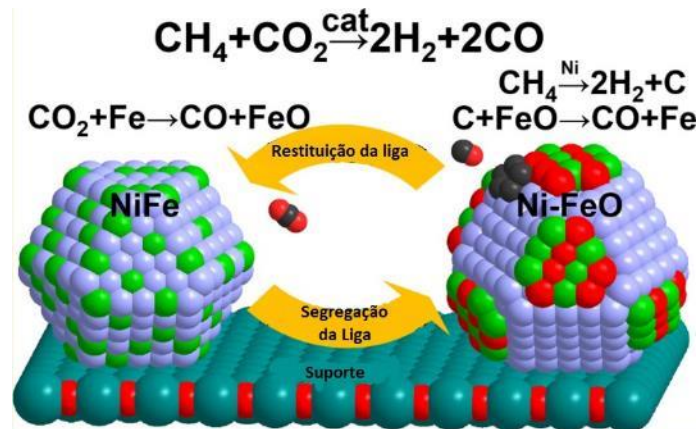
Figura 4 - Diagrama esquemático da formação de liga Ni-Fe após a redução em H_2 e sua decomposição durante a oxidação de CO_2 .



Fonte: Reprinted (adapted) with permission from (THEOFANIDIS et al., 2015). Copyright {2015} American Chemical Society.

No estudo de catalisadores Ni-Fe/ $Mg_xAl_yO_z$ na reforma seca do metano realizado por (KIM et al., 2017a), em condições reacionais a liga NiFe ficava enriquecida em Ni devido a oxidação parcial do Fe^0 a FeO (Figura 5). A posição preferencial do ferro na superfície da liga facilitava o mecanismo de redução da formação de carbono.

Figura 5 - Mecanismo de decomposição e recomposição da liga NiFe proposto por Kim et al. (2017).



Fonte: Reprinted (adapted) with permission from (KIM et al., 2017b). Copyright {2017} American Chemical Society.

O mecanismo de formação de carbono passa pelas etapas de adsorção de átomos de carbono e moléculas de água. A seletividade das ligações C-C e C-O influencia se haverá formação de CO ou carbono grafite. Um bom catalisador deve possuir baixa energia de adsorção de água, facilitando a adsorção de dissociação de H₂O e alta energia de adsorção de C para inibir sua adsorção. LI, K. et al., (2015) observaram que o catalisador Ni_{0,9}Fe_{0,1} foi mais resistente a deposição de carbono do que o catalisador monometálico de níquel e calcularam os valores das energias de adsorção de carbono e água nas superfícies desses catalisadores. O catalisador Ni-Fe apresentou menor energia de adsorção de água (-0,26 eV) e maior energia de adsorção de C (-6,47 eV) do que o catalisador de Ni (-6,76 eV para adsorção de C e -0,14 eV para adsorção de água), mostrando que a adsorção de C era favorecida no catalisador de Ni e que a adsorção de água era favorecida no catalisador NiFe, resultando na maior resistência a formação de carbono no catalisador bimetálico.

Os trabalhos analisados mostraram resultados interessantes de atividade e estabilidade catalítica de suportes do tipo Mg_xAl_yO_z e de catalisadores Ni-Fe com diferentes proporções entre Ni e Fe nas reações de reforma seca e a vapor de diferentes hidrocarbonetos oriundos da biomassa. Por este motivo escolheu-se o suporte MgAl₂O₄ e os metais Ni e Fe com diferentes proporções para serem aplicados nas reformas do metano e do etanol avaliadas neste trabalho.

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de catalisadores Ni-Fe/MgAl₂O₄ frente as reações de Reforma a Vapor do Etanol (ESR), Reforma a Vapor do Etanol em H₂ (ESRH), Reforma Seca do Metano (RSM), Reforma a Vapor do Metano (RVM) e Bireforma do Metano (BRM).

Os objetivos específicos são:

- avaliar a influência da variação da carga metálica;
- avaliar a influência da proporção Ni:Fe,
- observar a influência do meio reacional;
- correlacionar estado de oxidação com atividade catalítica;
- desenvolver catalisadores estáveis e seletivos para os processos estudados.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e gases utilizados

Durante a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes:

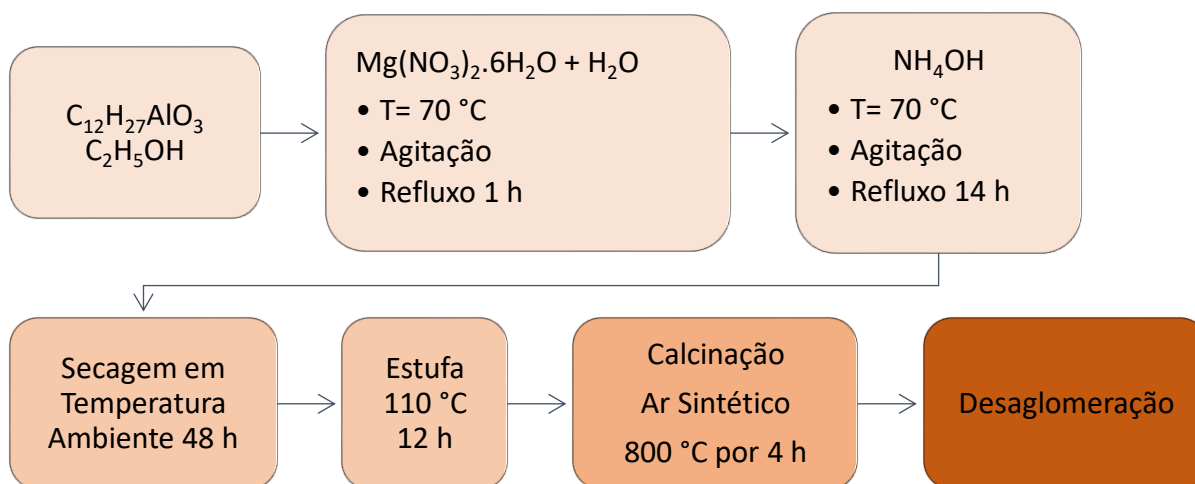
- Tri-sec-butilato de alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$ (Merck, 97%)
- Nitrato de Magnésio Hexahidratado $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%)
- Hidróxido de Amônia NH_4OH (Synth, 99%)
- Nitrato de Ferro Nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%)
- Etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Sigma-Aldrich, 99,7%)
- Nitrato de Níquel Hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%)
- Gás de Mistura 10% H_2 e 90% N_2 (White Martins, 99,99%)
- Ar sintético medicinal 80% N_2 e 20% O_2 (White Martins, 99,99%)
- Gás Hidrogênio H_2 4.5 (White Martins, 99,995%)
- Gás Hélio He 5.0 (White Martins, 99,999%)
- Gás Nitrogênio N_2 4.6 (White Martins, 99,996%)
- Gás Metano CH_4 4.5 (White Martins)
- Gás CO_2 4.0 (White Martins)

4.2 Síntese e Caracterização dos Catalisadores

4.2.1 Síntese do Aluminato de Magnésio (suporte)

Em um balão de fundo redondo foi feita uma solução com 96,6 mL de etanol (1,67 mol) e 13 g (0,052 mol) de tri-sec-butilato de alumínio. O balão foi colocado em um banho de silicone sob uma chapa de aquecimento com agitação magnética, onde a solução foi agitada e aquecida até 70 °C. Em seguida foi adicionada uma segunda solução, feita a partir de 13,5 mL de água e 6,8 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,026 mol) para obter a razão molar Al/Mg de 2/1. O sistema foi mantido em refluxo por 1 h e então, foi adicionado 7,5 mL (0,19 mol) de NH_4OH e mantido em refluxo por mais 14 h. O material resultante foi seco em temperatura ambiente por 48 h e depois em estufa a 110 °C por 12 h. O sólido obtido foi calcinado a 800 °C por 4 h, a 4 °C/min em 150 mL/min de ar sintético medicinal. O suporte obtido foi dessaglomerado e peneirado. Na Figura 6 abaixo é apresentado o esquema reduzido da síntese do suporte.

Figura 6 – Esquema da Síntese do suporte.



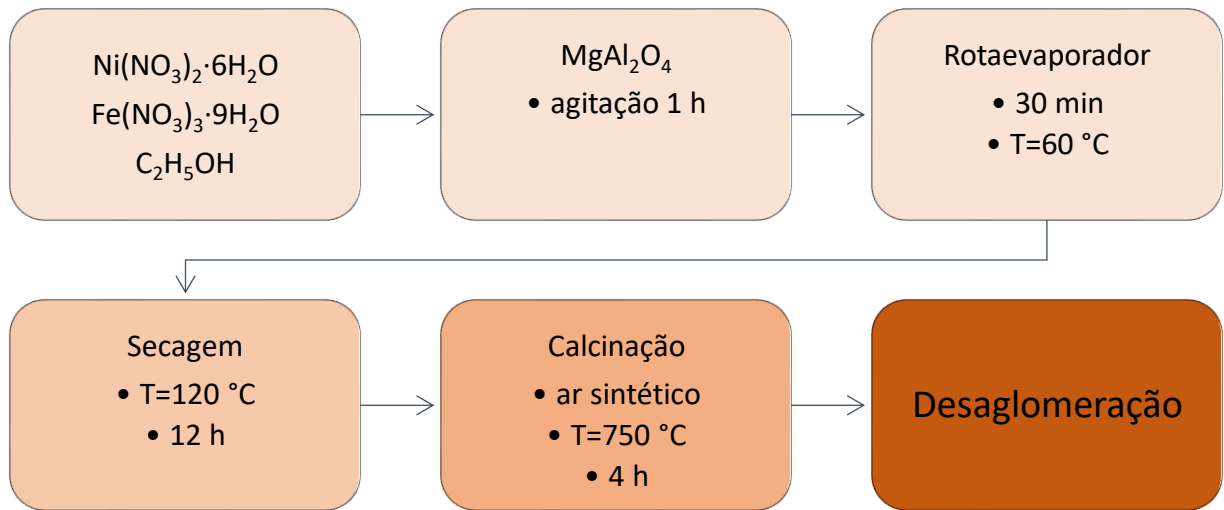
Fonte: própria.

4.2.2 Impregnação do suporte

Após a desaglomeração, o suporte foi impregnado por via úmida. O suporte foi colocado em um balão de fundo redondo junto com etanol, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. A mistura permaneceu sob agitação por 1 h e foi seca em rotaevaporador a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e em estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. O sólido obtido foi calcinado em ar sintético medicinal a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e desaglomerado. O esquema do método de impregnação utilizado é apresentado na Figura 7.

Após a etapa de impregnação foram obtidas duas séries de catalisadores, a primeira em que a carga de níquel foi mantida em 8 wt.%, variando-se a carga de ferro entre 5 e 15 wt.% e a segunda em que a carga metálica total foi mantida em 15 wt.%. A relação das amostras obtidas é apresentada na Tabela 1.

Figura 7 - Impregnação úmida do suporte.



Fonte: própria.

Tabela 1 - Relação das amostras finais

Amostra	wt.% teórica de		Ni/(Ni+Fe) teórico	Nomenclatura
	Ni	Fe		
MgAl ₂ O ₄	0	0		MgAl ₂ O ₄
8Ni-0Fe/ MgAl ₂ O ₄	8	0	1	8Ni
8Ni-5Fe/ MgAl ₂ O ₄	8	5	0,62	8Ni5Fe
8Ni-8Fe/ MgAl ₂ O ₄	8	8	0,5	8Ni8Fe
8Ni-15Fe/ MgAl ₂ O ₄	8	15	0,35	8Ni15Fe
0Ni-8Fe/ MgAl ₂ O ₄	0	8	0	8Fe
15Ni-0Fe/ MgAl ₂ O ₄	15	0	1	15Ni
10Ni-5Fe/ MgAl ₂ O ₄	10	5	0,67	10Ni5Fe
5Ni-10Fe/ MgAl ₂ O ₄	5	10	0,33	5Ni10Fe
0Ni-15Fe/ MgAl ₂ O ₄	0	15	0	15Fe

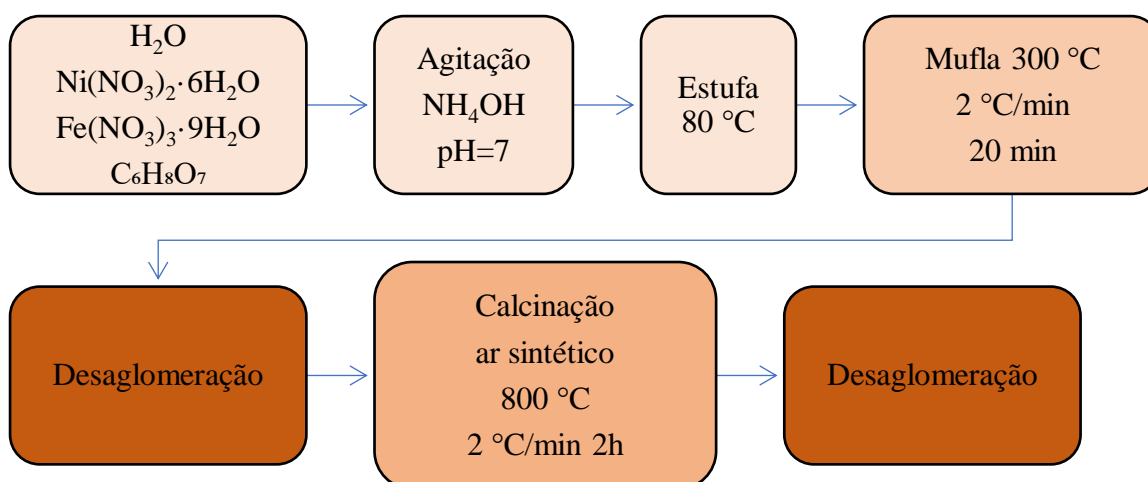
Fonte: própria.

4.2.3 Síntese do padrão NiFe₂O₄

O padrão NiFe₂O₄ foi sintetizado pelo método de autocombustão (Kamel Attar Kar et al., 2015) para ser utilizado como padrão para algumas análises. Foi preparada uma solução de água deionizada, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O e ácido cítrico de modo a obter proporção

nitratos:ácido cítrico de 1:1. Após ficar 1 h sob agitação, adicionou-se hidróxido de amônio até atingir pH 7. O líquido resultante foi transferido para uma placa de Petri e levado à estufa a 80 °C até virar um gel. O gel foi levado à mufla a 300 °C, a 2 °C/min durante 20 min, onde ocorreu a reação de autocombustão. O sólido obtido foi desaglomerado, calcinado em ar sintético a 800 °C a 2 °C/min durante 2 h e desaglomerado novamente. O esquema da síntese do NiFe_2O_4 é apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema da Síntese do NiFe_2O_4 .



Fonte: própria.

4.2.4 Análise textural de fissorção de N_2

As análises texturais foram realizadas no Autochem 1C da Quantachrome. Foram pesadas 0,2 g de catalisador e degasadas a 200 °C para eliminar a umidade e possíveis gases adsorvidos na superfície do catalisador. Então houve a admissão de doses sucessivas de gás N_2 , registrando a quantidade adsorvida ao atingir o equilíbrio para cada pressão. Como resultado da análise obtiveram-se os valores de área superficial pelo método BET, enquanto os volumes dos poros (V_{poro}) e o diâmetro de poros (D_{poro}) foram obtidos pelo método de dessorção de BJH.

4.2.5 Redução à temperatura programada

Num reator de quartzo em U do equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer RS 232 Status foram colocadas 150 mg de catalisador. Para remover a umidade e possíveis impurezas a amostra foi pré-tratada em 30 mL/min de N_2 a 200 °C por

1 h. Após o resfriamento até 50 °C, ocorreu a troca do gás para 30 mL/min de 10% H₂/N₂, onde permaneceu até a estabilização do sinal do TCD. Então iniciou-se o aquecimento até 900 °C a 10 °C/min.

4.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados a fim de verificar o desempenho de catalisadores de Ni-Fe para as reações de reformas do metano e reforma a vapor do etanol, analisando o efeito da variação da carga metálica total e de ferro na atividade, estabilidade e rendimento para H₂. As análises foram realizadas na unidade catalítica de reforma do laboratório de reatores do DEQ-UFSCar.

A unidade de reforma possui dois banhos termostáticos que controlam a temperatura dos dois saturadores de vidro (um utilizado para água e o outro para biomassa), tubulação para alimentação de gases aquecida por resistência elétrica (impedindo a condensação dos produtos gasosos na linha), controladores de fluxo mássico, transdutor de pressão, forno elétrico com controlador de temperatura (um termopar instalado dentro do forno que envia o sinal para o controlador e um termopar no poço para observar a temperatura da amostra), bolhomêtros (um na saída do reator e um na saída do by-pass) e um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 7890A (onde foi realizada a análise da composição dos gases). No CG estão instalados dois detectores o FID que está conectado a uma peneira molecular e o TCD conectado a coluna Plot 2-Q. Estas colunas são responsáveis pela separação de gases.

4.3.1 Reforma a Vapor do Etanol

Foram colocadas 120 mg de catalisador num reator tubular reto conectado à unidade experimental. Em seguida, fez-se a redução dos metais em 50 mL/min H₂, com taxa de aquecimento de 10 °C/min a 750 °C por 1 hora. O objetivo desta etapa foi promover a conversão dos óxidos de níquel e de ferro a sua forma metálica.

Durante a redução foram feitas mais de 3 injeções para determinar a vazão de entrada (branco). A razão de alimentação dos reagentes H₂O/C₂H₅OH molar escolhida foi de 3. Para atingir esta razão foi necessário calcular a vazão de entrada dos reagentes através da Equação de Antoine (21), onde P é a pressão parcial da substância e A, B e C são constantes termodinâmicas de cada substância.

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T} \quad (21)$$

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

Para verificar a influência do estado de oxidação no desempenho catalítico, realizou-se o ensaio catalítico em atmosfera redutora (ESRH). As condições de redução foram as mesmas do ensaio de ESR, trocando a corrente de arraste de 30 mL/min de He puro, para 30 mL/min de H₂, mantendo o tempo de residência de ESR.

Com os dados de área dos cromatogramas e os fatores de respostas obtidos previamente foram calculadas as vazões molares para cada substância. Em seguida calculou-se as distribuições molares das espécies *i*, *y_i*, através da Equação (22) e a conversão de etanol (*X_{EtOH}*) foi estimada com base na Equação (23).

$$y_i(\%) = \frac{F_i}{\sum_{j=1}^N F_j} \cdot 100 \quad (22)$$

$$X_{EtOH}(\%) = \frac{F_{Etanol_{branco}} - F_{Etanol_{saída}}}{F_{Etanol_{branco}}} \cdot 100 \quad (23)$$

onde *F_i* e *F_j* são as vazões molares de espécies *i* e *j*, respectivamente. Desta forma foi possível plotar a curva de distribuição de produtos em função da temperatura.

Os testes de estabilidade foram realizados nas condições de ESR a 550 °C por seis horas, fazendo injeções consecutivas. A fim de avaliar a quantidade de carbono formado, fez-se a análise termogravimétrica nos catalisadores usados no teste de estabilidade de ESR por 6h a 550 °C (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). As amostras de catalisador utilizadas nos testes de estabilidade foram aquecidas na termobalança DTG-60H da SHIMADZU da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, em 30 mL/min de ar sintético.

4.3.2 Reformas do Metano

Os testes catalíticos com metano foram realizados na mesma linha operacional dos testes catalíticos de Etanol. A fim de entender o comportamento dos catalisadores na BRM, primeiramente eles foram testados na RSM e RVM e então aplicados na Bireforma.

A etapa de ativação, a faixa de temperatura estudada, a velocidade espacial e a massa de catalisador utilizadas foram as mesmas para RSM, RVM e BRM. Cerca de 50 mg de catalisador foram pesadas e ativadas em 50 mL/min de H₂ aquecendo até 750 °C a 10 °C/min durante uma 1 hora. Após a ativação o sistema foi resfriado até 350 °C, onde ocorreu a troca da corrente de H₂ pela corrente de 100 mL/min de reagentes (GHSV = 120000 cm³/h.g_{cat}). A composição da corrente de reagentes para cada reação utilizada foi:

- Reforma Seca do Metano (RSM) 20% CO₂, 20% CH₄ e 60% He;
- Reforma a Vapor do Metano (RVM) 60% He, 20% CH₄ e 20% vapor de água (Temperatura do saturador de água de 65°C e fluxo de He no saturador de 60 mL/min);
- Birreforma do metano (BRM) 60% He, 20% CH₄ e 13,7 % vapor de água (Temperatura do saturador de água de 57°C e fluxo de He no saturador de 60 mL/min) e 6,7% CO₂.

A faixa de temperatura analisada foi entre 350 °C e 700 °C, com passo de 50 °C e permanência em 1 hora em cada patamar. Antes de iniciar a coleta dos dados, esperou-se 5 min para que a corrente se estabilizasse. O fluxo total do sistema em cada etapa foi medido e calculado com o auxílio de um bolhomêtro manual instalado na saída do reator.

As frações molares das espécies i , y_i , também foram calculadas através da Equação (24) e a conversão de metano e dióxido de carbono (x_{CH_4} e x_{CO_2}) foi estimada com base nas Equações (25).

$$x_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4branco} - F_{CH_4saida}}{F_{CH_4branco}} \cdot 100 \quad (24)$$

$$x_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2branco} - F_{CO_2saida}}{F_{CO_2branco}} \cdot 100 \quad (25)$$

4.4 Difração de Raios X *in situ* (DRX *in situ*)

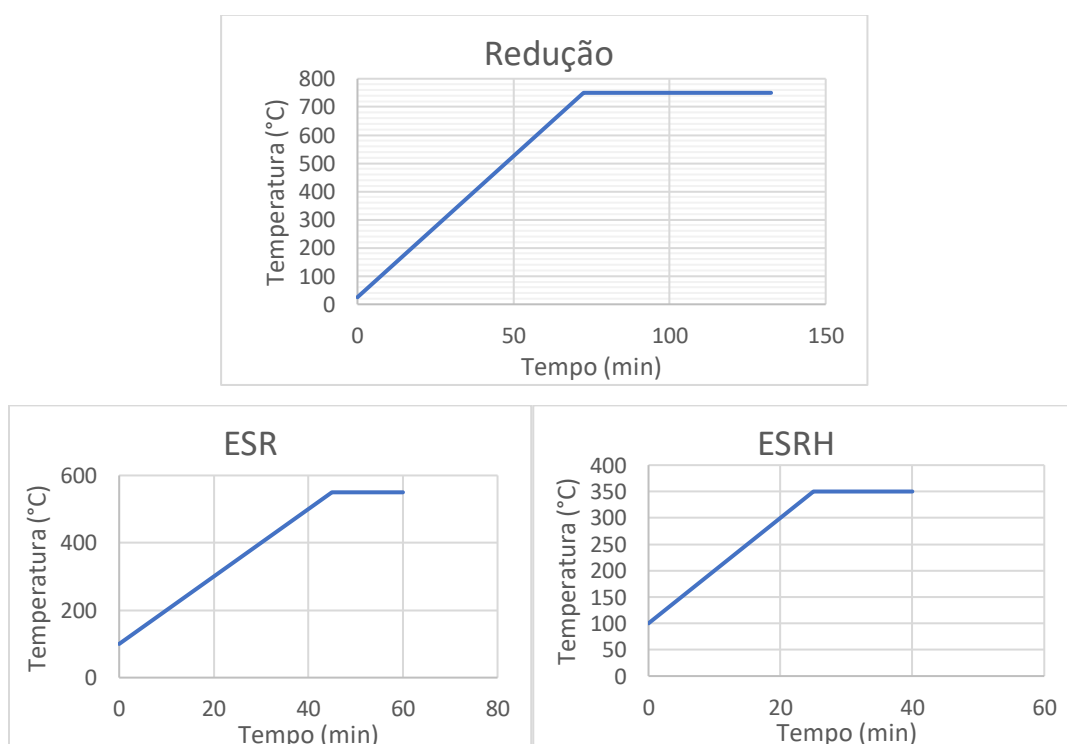
Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos na Linha de Luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha possui um dipolo magnético de

1,67 T, trabalha em geometria Bragg-Bretano ($\theta - 2\theta$) com energia de 8 keV e comprimento de onda de 1,5498 Å. As amostras em forma de pó foram colocadas em um porta amostras que depois foi posicionado dentro do forno da unidade experimental. Foram coletados difratogramas (8.3374 e 91.6564 °(2 θ)) à temperatura ambiente dos catalisadores e do suporte.

Os ensaios de redução *in situ* dos catalisadores foram realizados após obter o difratograma do catalisador a temperatura ambiente. Os catalisadores foram reduzidos a 750 °C (10 °C/min) em 100 mL/min de 5% H₂/N₂ por 1h. Durante a redução, foram coletados vários scans curtos (33.3374 a 61.6574 ° (2 θ)) e um scan longo (8.3374 e 91.6564 °(2 θ)) foi coletado ao final do processo de redução.

Após a redução, o sistema foi resfriado em He até 100 °C, onde iniciou-se a alimentação de etanol e água através de dois saturadores, mantendo a proporção e o tempo de residência dos testes catalíticos (ESR e ESRH). Os testes de ESR *in situ* foram realizados da temperatura ambiente até 550 °C (10°C/min), onde permaneceu por 15 min. Os testes de ESRH *in situ* foram realizados da temperatura ambiente até 350 °C (10°C/min), onde permaneceu por 15 min. Os efluentes do reator foram analisados por espectrômetro de massas (Pfeiffer Omnistar). As rampas de aquecimento utilizadas durante os experimentos de DRX *in situ* são apresentadas na Figura 9.

Figura 9 - Rampas de aquecimento utilizadas nos DRX *in situ* durante a redução, ESR e ESRH.

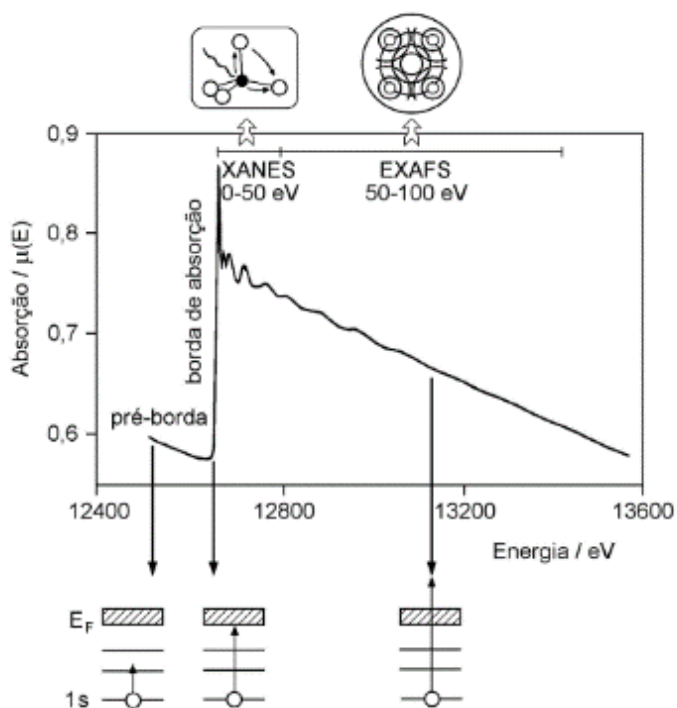


Fonte: própria.

4.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda (XANES)

O espectro de XAS é dividido em 3 regiões (Figura 10). Na faixa de energia em que o átomo absorvedor apresenta estados não-ocupados ou parcialmente ocupados tem-se a região de pré-borda. O salto da região da borda de absorção ocorre quando a energia do fóton incidente é quantizada arrancando os elétrons dos níveis mais internos ocasionando o aumento drástico de energia. Após a borda de absorção o comportamento depende da vizinhança do átomo absorvedor. Quando este átomo se encontra isolado ocorre a queda gradual na absorção da pós-borda. Em sistemas condensados a interferência da função de onda do fotoelétron com o retroespalhamento da função de onda dos átomos vizinhos resultam nas oscilações durante o decaimento da pós borda (RIBEIRO; FRANCISCO; GONÇALVES, 2003).

Figura 10 - Espectro de XAS da borda K do Selênio.



Fonte: RIBEIRO; FRANCISCO; GONÇALVES, (2003).

A região de XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) é comumente delimitada até 50 eV após a borda. A técnica de XANES permite obter informações sobre o estado de oxidação do átomo fotoabsorvedor e sobre o arranjo espacial dos átomos da sua vizinhança. A região de interesse é a pré-borda que mostra informações referentes à geometria dos ligantes.

Os experimentos foram realizados na linha de luz D06A-DXAS no Laboratório Nacional de Luz de Síncrotron (LNLS) nas bordas do Fe (7112 eV) e Ni (8333 eV). A linha dispersiva é equipada com um policromador curvo de Si (111) operando em Bragg, selecionando a radiação de luz branca na faixa de raios X de 4 keV a 14 keV, focalizada na amostra. Um detector CCD é responsável pela coleta do feixe transmitido, gerando os espectros em tempo real, resolvendo o experimento na temperatura (CEZAR et al., 2010).

Os espectros de XANES foram obtidos durante a redução e a reforma a vapor do etanol em He e em H₂. As amostras foram reduzidas a 750 °C em corrente 5% H₂/He. O sistema foi resfriado em He até 100 °C, onde iniciou-se a alimentação de etanol e água através de dois saturadores, mantendo a proporção e o tempo de residência dos testes catalíticos. O sistema foi aquecido a 500 °C, a taxa de 10 °C/min, permanecendo por 30 min nesta temperatura. E depois a 550 °C onde permaneceu por mais 30 min. Os efluentes do reator foram analisados por espectrômetro de massas (Pfeiffer Omnistar).

As calibrações de energia, as normalizações dos espectros e a combinação linear de cada espectro (entre 20 eV na pré-borda e 30 eV na pós-borda) foram realizadas no software PRESTOPRINTO (FIGUEROA; PRESTIPINO, 2016). O tratamento dos padrões utilizados foi realizado no software ATHENA (RAVEL; NEWVILLE, 2005).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

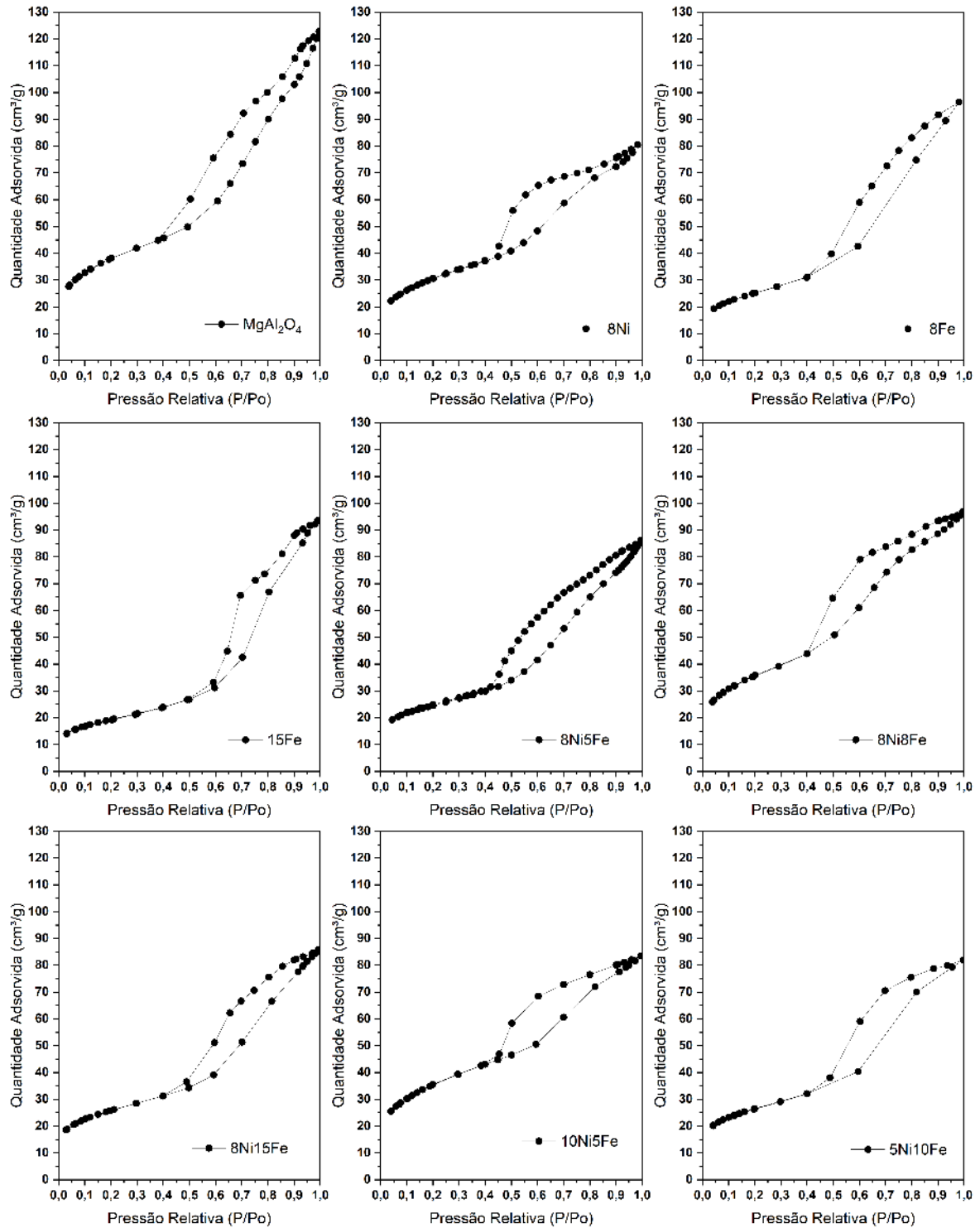
Na Figura 11 são apresentadas as isotermas de N₂ e na Tabela 2 são apresentados os resultados das análises texturais dos catalisadores e do suporte. Todas as amostras apresentam isotermas do tipo IV características de materiais mesoporosos ($D_{\text{poro}} > 2\text{nm}$) (PUDUKUDY et al., 2017; SANGWICHEN; ARANOVICH; DONOHUE, 2002) com loop de histerese do tipo H3 em torno de $P/P_0 = 0,4$ (15Fe em 0,5) comportamento similar ao encontrado na literatura (ÁVILA-NETO et al., 2013). O suporte apresentou S_{BET} (área superficial BET) de 137 m².g⁻¹ V_{poro} de 0,18 cm³.g⁻¹ e D_{poro} de 5,6 nm. Comparando o suporte com os catalisadores nota-se que após a impregnação com Ni e Fe ocorreu a diminuição do V_{poro} e da S_{BET} nos catalisadores indicando que ocorreu obstrução de parte dos poros pela inserção dos óxidos (PUDUKUDY et al., 2017; SINGH et al., 2018; STROUD et al., 2018; YADAV; DAS, 2019; ZHANG et al., 2006). O aumento do D_{poro} observado em 15Fe pode ser atribuído a criação de espaços vazios na agregação de partículas maiores (PUDUKUDY et al., 2017). A diminuição do D_{poro} em alguns catalisadores indica que parte dos óxidos de ferro e de níquel foram depositados no interior dos poros (KAJAMA, 2015).

Tabela 2 - Propriedades Texturais e Razão Ni/(Ni+Fe) dos catalisadores

Amostra	Nominal			S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{poro} (cm ³ .g ⁻¹)	D_{poro} (nm)
	Ni (wt.%)	Fe (wt.%)	$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Fe}}$			
MgAl ₂ O ₄	0	0		137	0,18	5,6
8Ni	8	0	1	110	0,12	4,4
8Ni5Fe	8	5	0,62	87	0,13	5,3
8Ni8Fe	8	8	0,5	128	0,13	4,5
8Ni15Fe	8	15	0,35	93	0,13	5,4
8Fe	0	8	0	89	0,15	5,6
15Ni	15	0	1	71		
15Fe	0	15	0	69	0,15	6,8
5Ni10Fe	5	10	0,33	94	0,13	5,0
10Ni5Fe	10	5	0,67	128	0,13	3,9

Fonte: própria.

Figura 11 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores e o suporte.



Fonte: própria.

Os difratogramas dos catalisadores, do suporte e do padrão NiFe_2O_4 sintetizados são apresentados na Figura 12. O suporte apresenta apenas os picos característicos da fase espinélio MgAl_2O_4 [31,4 37,1 45, 56, 59,7, 65,6, 77,9 e 83,62° (2 θ)], não há picos referentes as fases Al e Mg mostrando que o suporte foi formado sem impurezas assim como relatado na literatura para o aluminato de magnésio calcinado em temperaturas superiores a 700 °C (HECK et al., 2005).

Em todos os catalisadores bimetálicos foram detectados os picos referentes a fase espinélio MgAl_2O_4 do suporte, diferenciando-se pelas fases óxidas presentes em cada catalisador. Nos catalisadores monometálicos de níquel é possível perceber a presença da fase NiO [37,5, 43,5°, 63,3, 76 e 79,9° (2 θ)], porém não se pode descartar a presença da fase NiAl_2O_4 [31,6, 37,3, 45.2, 56,4, 60,1, 66, 78,3° (2 θ)] devido a semelhança das posições dos seus picos com os da fase MgAl_2O_4 .

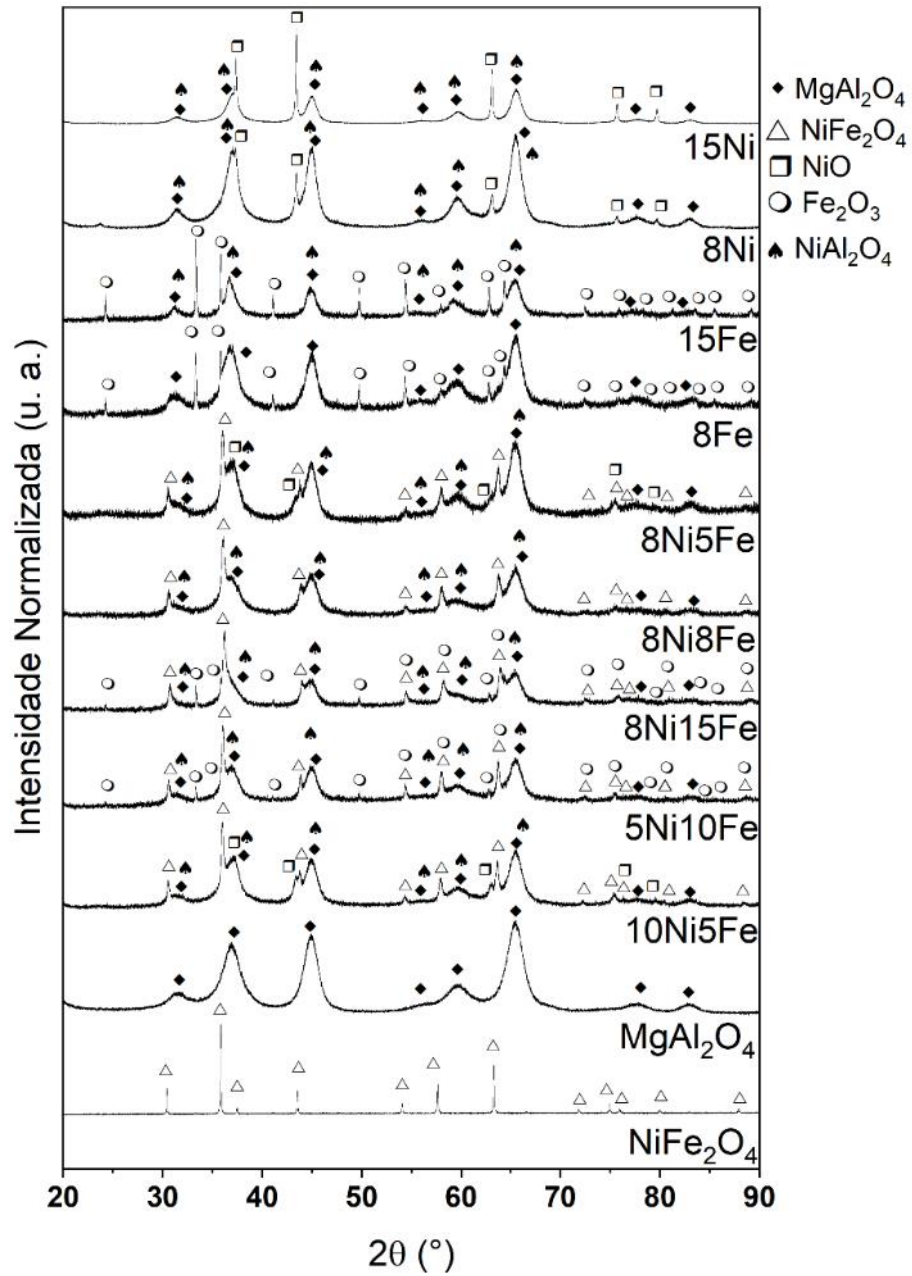
Além dos picos do espinélio MgAl_2O_4 nos catalisadores monometálicos de ferro também se observam os picos principais da fase Fe_2O_3 [24,2, 33,5, 36, 41,3, 49,8, 54,6, 58, 62,6, 64,7, 72,5, 76, 78,1, 81,2, 83,8, 85,6 e 89,6° (2 θ)]. A formação da fase FeAl_2O_4 [30,5, 35,8, 43,6, 58 e 63,7 (2 θ)] não pode ser descartada (BALI et al., 2018; ENHESSARI, 2017).

Nos catalisadores bimetálicos é possível observar a presença do espinélio redutível NiFe_2O_4 [31,3, 36,6, 38,3, 44,2, 54,6, 58,2, 63,8, 72,2, 75,3, 76,3, 80,2 e 88,2° (2 θ)]. A formação do espinélio NiFe_2O_4 foi relatada na literatura após a calcinação de catalisadores Ni-Fe (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; BOLSHAK; ABELLÓ; MONTANÉ, 2013; CHAMOUMI et al., 2017; LI, T. et al., 2014). As amostras 8Ni5Fe e 10Ni5Fe possuíam maior quantidade de níquel e apresentaram picos referentes a fase NiO , enquanto nos catalisadores com maior proporção de ferro, 5Ni10Fe e 8Ni15Fe, observou-se que os picos principais da fase Fe_2O_3 também estavam presentes, assim como relatado na literatura (MORE; BHAVSAR; VESER, 2016; QI et al., 2015). A amostra 8Ni8Fe apresentou apenas os picos das fases MgAl_2O_4 e NiFe_2O_4 .

A intensidade relativa dos picos mudou com a composição, quando se comparam os catalisadores 15Ni com 8Ni e 15Fe com 8Fe observa-se que as fases NiO e Fe_2O_3 estão mais intensas nos catalisadores com maior carga metálica (HUBBARD; SNYDER, 1988). Nos catalisadores bimetálicos a proporção de níquel e de ferro das amostras foi determinante nas fases observadas nos difratogramas, onde catalisadores onde a proporção $\text{Ni} > \text{Fe}$, há a presença das fases NiFe_2O_4 e NiO , enquanto nos catalisadores com proporção $\text{Ni} < \text{Fe}$ as fases Fe_2O_3 e NiFe_2O_4 estão presentes. Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura que mostram que a intensidade relativa dos picos de uma determinada fase é proporcional a sua

quantidade (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; LI, C.; CHEN, 1995; TABAKOVA et al., 2011).

Figura 12 - Difratogramas dos catalisadores, do suporte e do padrão sintetizados.



Fonte: própria.

6 ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

A etapa de ativação do catalisador interfere na atividade catalítica uma vez que influencia o estado de oxidação das partículas do catalisador e consequentemente nos sítios que entrarão em contato com os reagentes.

6.1 Redução à Temperatura Programada (TPR-H₂)

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores são apresentados na Figura 13.

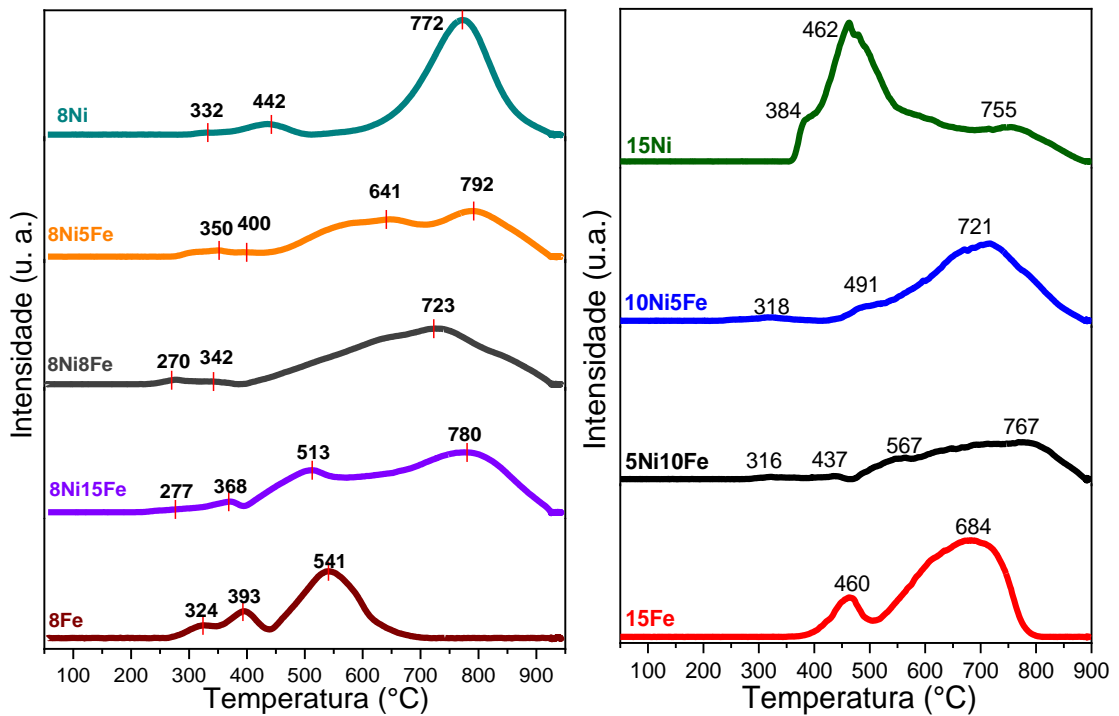
Nos processos de reforma de hidrocarbonetos a fase metálica é a fase ativa. A ativação dos catalisadores é realizada através da redução em H₂, que ocorre por adsorção dissociativa do H₂ em óxido metálico de acordo com a Equação (26).



Embora a redução do NiO não apresente estados de oxidação intermediários [Equação (27)], existe mais de um pico para o mesmo material devido aos diferentes tipos de interação do metal com o suporte ou de tamanho das partículas. Os picos abaixo de 700 °C tem-se a redução do NiO francamente adsorvido ao suporte (partículas maiores) em 332 °C e partículas menores mais fortemente ligadas ao suporte em 442 °C (ALI et al., 2018; HUANG et al., 2008; PUDUKUDY et al., 2016). Acima de 700 °C tem-se a redução do NiAl₂O₄ (ALBERTON; SOUZA; SCHMAL, 2007; HUANG et al., 2008, 2009; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). Comparando-se a amostra 8Ni com a 15Ni observa-se que a maior carga metálica total aumentou a proporção de NiO reduzido até 700 °C e diminuiu a temperatura máxima de redução. LI, C. e CHEN (1995) observaram comportamento semelhante ao estudar catalisadores Ni/Al₂O₃ com diferentes teores de Ni, onde a proporção de níquel reduzido em menores temperaturas aumentava com o aumento da carga de níquel. Eles atribuíram esse efeito a parte das espécies NiO que servem como núcleo metálico facilitando a redução a Ni⁰ ou seja, a presença de mais espécies mais fáceis de reduzir facilitava a redução das espécies ligadas mais fortemente ao suporte (ALBERTON; SOUZA; SCHMAL, 2007; LI, C.; CHEN, 1995).



Figura 13 - Perfil de TPR-H₂ dos catalisadores.



Fonte: própria.

No caso dos catalisadores de ferro a redução pode ocorrer em várias etapas devido aos diferentes estados de oxidação ferro, a variação do tamanho de partícula, do gás utilizado e da composição (Figura 14) (AL-FATESH et al., 2018; PINEAU; KANARI; GABALLAH, 2006; SAHARUDDIN et al., 2015). A redução pode ocorrer em duas [Equações (28) e (29)] ou três etapas [Equações (28), (30) e (31)] que podem ocorrer simultaneamente.

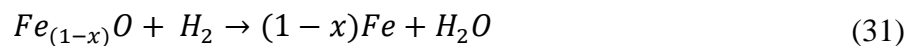
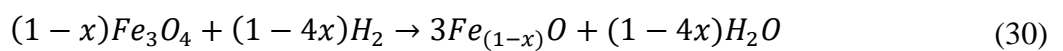
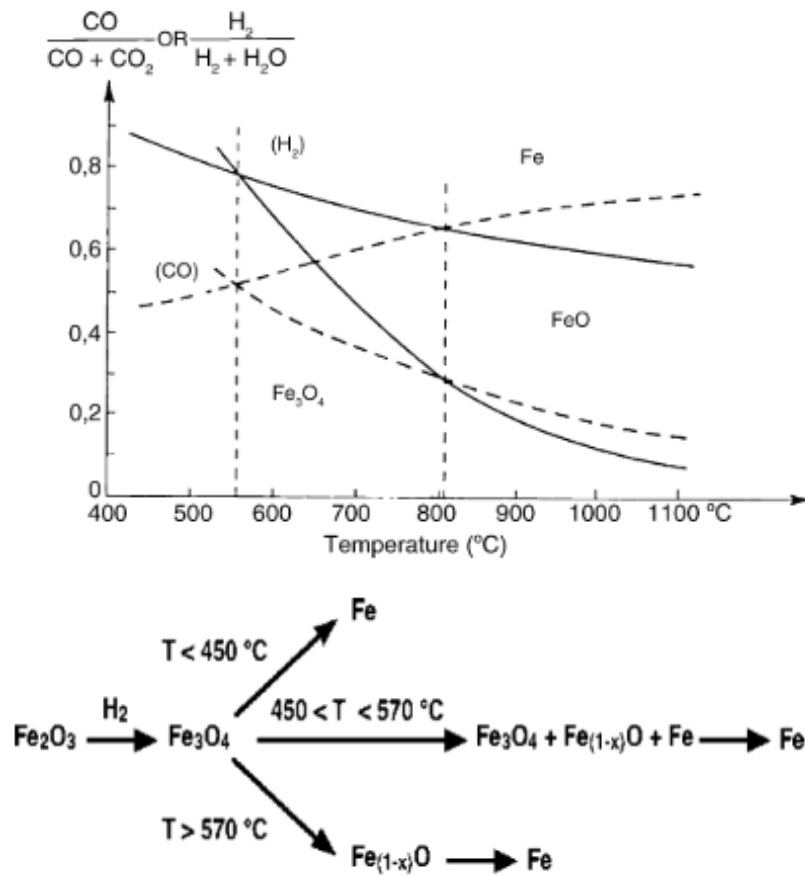


Figura 14 - Diagrama de equilíbrio de Bell para Fe-C-O e Fe-H-O a 1 atm e esquema de redução de Fe₂O₃ em H₂/N₂.



Fonte: Pineau et al (2006).

No catalisador 15Fe são observados 2 picos de redução. O primeiro a 460 °C corresponderia a redução de Fe₂O₃→Fe₃O₄ e o segundo a 684 °C seria a redução Fe₃O₄→ Fe⁰ (GE; LI; SHEN, 2001; LI, T. et al., 2014). A relação entre as áreas dos picos de 15Fe coincide com o valor do cálculo teórico de 1:8 (mol de H₂ para reduzir Fe₂O₃ a Fe₃O₄ : mol de H₂ para reduzir Fe₃O₄ a Fe⁰), indicando que a maior parte da redução é sequencial representada pelas equações (28) e (29) (GE; LI; SHEN, 2001).

No catalisador 8Fe são vistos 3 picos, o primeiro a 323 °C que seria a redução do Fe₂O₃ a Fe₃O₄ e o segundo a 393 °C que corresponderia a redução do Fe₃O₄ a Fe⁰ (ARAGAO; BUENO; ZANCHET, 2018; LI, D. et al., 2014). A proporção das áreas observadas entre o primeiro e segundo ombro foi de 1:8, confirmando a hipótese de redução sequencial dos dois primeiros picos (GE; LI; SHEN, 2001). O maior consumo é observado no ombro em 541 °C que corresponde a redução simultânea de Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe_xO + Fe⁰→ Fe⁰. Como os catalisadores 15Fe e 8Fe foram reduzidos utilizando as mesmas condições experimentais, as

diferenças entre os perfis de redução observados devem estar relacionadas ao tamanho de partícula e a carga metálica.

Nos catalisadores bimetálicos foram observados diferentes perfis de redução devido aos diferentes estados de oxidação, da interação metal-metal e metal-suporte indicando que a proporção Ni:Fe alterou a redutibilidade das amostras (BENRABAA, Rafik et al., 2012). O mecanismo de redução em catalisadores Ni-Fe é mais complexo devido a ocorrência de redução simultânea de Fe e Ni nestes catalisadores (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; AHMED et al., 2018; BENRABAA, R. et al., 2013; BENRABAA, Rafik et al., 2012; CORTEZ et al., 2014). Abaixo de 450 °C ocorrem as reduções do $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ e do NiO fracamente ligado ao suporte (BENRABAA, Rafik et al., 2012; CHAMOUMI et al., 2017; MARGOSSIAN et al., 2017; YUAN et al., 2021). Acima de 450 °C ocorre a redução de Fe_2O_3 , NiO e NiFe_2O_4 interagindo fortemente com o suporte. Neste intervalo são observados 1 pico para o catalisador 8Ni8Fe e 2 picos para os catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni15Fe, 5Ni10Fe e 10Ni5Fe. A diferença entre a distância destes picos está relacionada a diferença de interação entre estes metais, indicando que a ordem crescente de força da interação metal-metal é $8\text{Ni}15\text{Fe} < 10\text{Ni}5\text{Fe} < 5\text{Ni}10\text{Fe} < 8\text{Ni}5\text{Fe} < 8\text{Ni}8\text{Fe}$ (TIAN et al., 2013). O catalisador 8Ni8Fe se aproxima de um ombro único em 723 °C, indicando forte interação entre os metais e que a redução dos metais é simultânea através da formação de liga, assim como observado por (TIAN et al., 2013). O perfil de redução de 8Ni8Fe está de acordo com o difratograma pós-calcinação, onde foi observada a presença da fase NiFe_2O_4 sem a presença das fases NiO e Fe_2O_3 .

6.2 DRX *in situ* Redução

Para construir os perfis de DRX em 2D e conseguir uma melhor comparação dos dados foi necessário fazer a suavização dos picos para reduzir os ruídos e normalizar cada difratograma em relação a sua intensidade máxima. Os perfis de DRX da redução *in situ* são apresentados na Figura 46 e Figura 47 do Apêndice.

O processo de redução do catalisador 8Ni é apresentado na Figura 15. Assim como visto anteriormente, inicialmente as fases MgAl_2O_4 e NiO estavam presentes em maior intensidade. Com o aumento da temperatura, os picos referentes ao aluminato de magnésio perderam intensidade, assim como os picos da fase NiO. A partir de 580 °C foi possível observar o surgimento da fase Ni^0 (44,8 e 52,2°(2 θ)). Ao final do processo foi possível notar que nem todo o níquel foi reduzido a sua forma metálica. Durante o processo de redução todos os picos

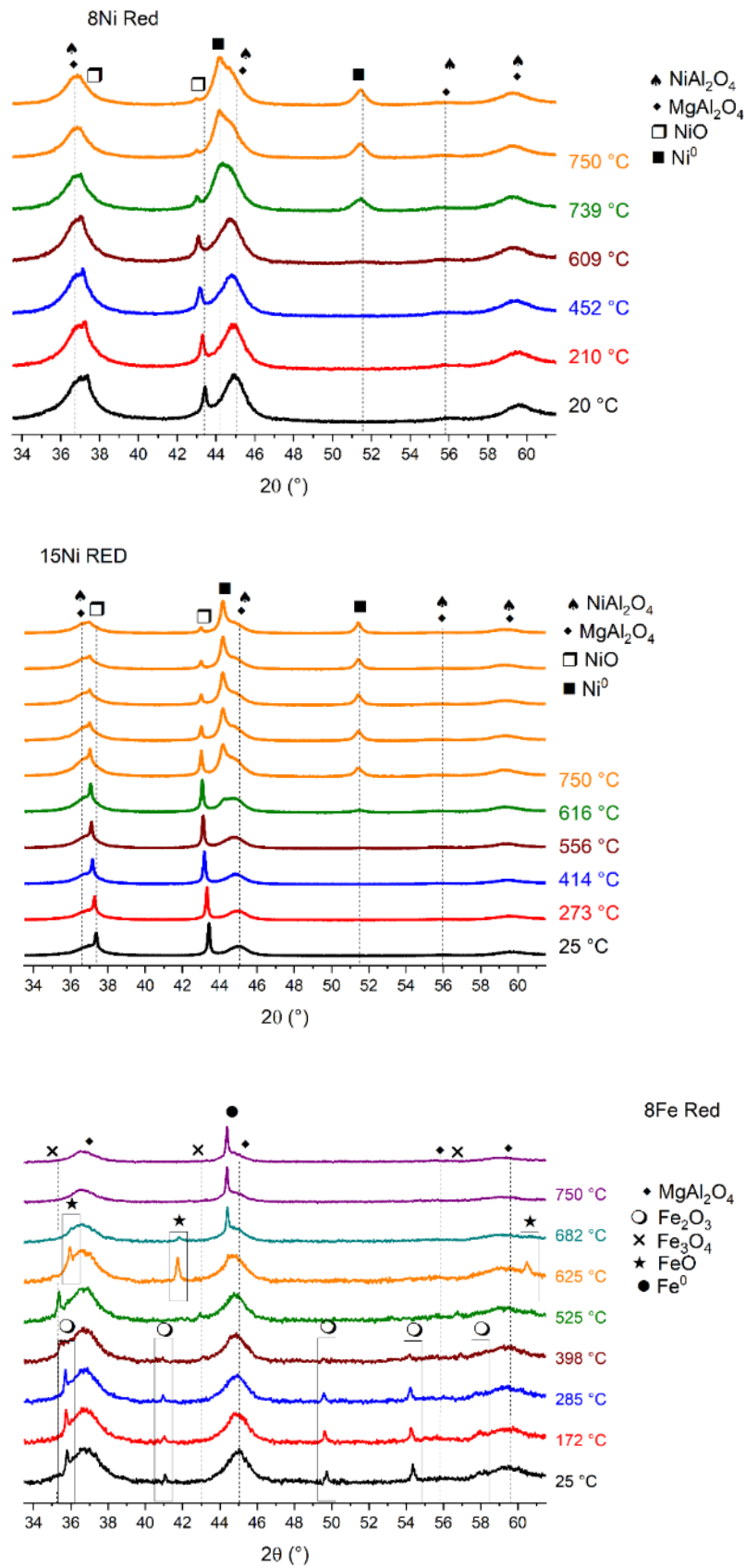
apresentaram um pequeno deslocamento para regiões de 2θ menores devido à expansão da rede térmica (GALVITA et al., 2015).

Assim como ocorreu no catalisador 8Ni, (Figura 15) inicialmente as fases NiO e $MgAl_2O_4$ eram evidentes no difratograma do catalisador 15Ni, até que em 470 °C começou a surgir a fase Ni^0 . Após o processo de redução parte do níquel se manteve na forma óxida. Quando se comparam os catalisadores 8Ni e 15Ni observa-se que no catalisador com maior quantidade de níquel a fase Ni^0 surgiu em temperaturas menores do que o catalisador com menos níquel, mostrando que assim como foi visto no TPR a maior quantidade de NiO facilitou a redução a Ni^0 .

As fases iniciais observadas no catalisador 8Fe foram $MgAl_2O_4$ e Fe_2O_3 (Figura 15). Com o aumento de temperatura na presença de H_2 a fase Fe_3O_4 (35,8, 43,4, 53,9 e 57,3° ((2θ))) surgiu próximo a 383 °C. A fase FeO (36,5, 42,3 e 61,7° (2θ))) foi detectada em 525 °C. O ferro metálico começou a ser perceptível a partir de 625 °C, porém não se pode descartar que ele tenha surgido em temperatura mais baixa devido a sobreposição do pico do Fe^0 e de $MgAl_2O_4$. O desaparecimento da fase Fe_2O_3 ocorreu após 440 °C e de FeO em 739 °C. Ao final do processo a maior parte do ferro estava reduzida com alguns traços de Fe_3O_4 . Não foi detectado FeO ao final da redução devido à instabilidade dessa fase que depende da temperatura e composição dos gases para estar presente (GALVITA et al., 2015). Estes resultados mostram a ocorrência de fases simultâneas se alterando em dois intervalos, sendo entre 383 °C e 440 °C as fases Fe_2O_3 e Fe_3O_4 estão presentes e entre 525 °C e 739 °C as fases simultâneas são FeO, Fe_3O_4 e Fe^0 .

O processo de redução *in situ* dos catalisadores com proporção $Ni \geq Fe$ é apresentado na Figura 16.

Figura 15 - Difratomogramas selecionados da redução *in situ* dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.



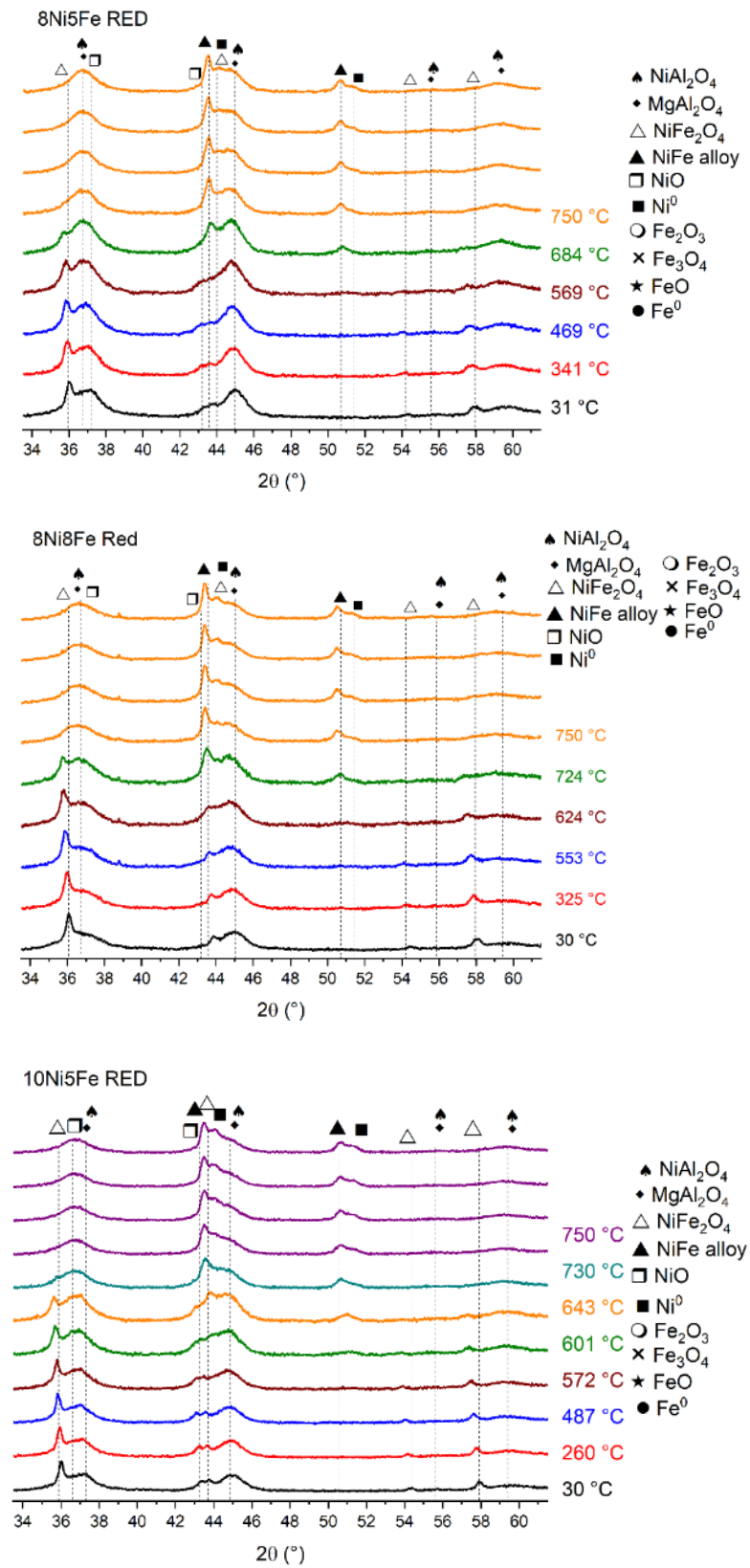
Fonte: própria.

Inicialmente no catalisador 8Ni5Fe estavam presentes as fases NiO, NiFe₂O₄ e MgAl₂O₄, não podendo ser descartada a presença da fase NiAl₂O₄ pela possibilidade de sobreposição de picos. Em 529 °C começou a formação da liga NiFe [43,9, 51,1 e 75,2° (2 θ)]. O espinélio NiFe₂O₄ deixou de ser perceptível em 700 °C. No patamar de 750 °C é possível notar o surgimento do Ni⁰. Ao final do processo parte do níquel permaneceu na forma óxida, assim como foi observado nos catalisadores monometálicos de níquel. Diferente do observado no catalisador monometálico de ferro, não foi possível observar a transição entre os diferentes óxidos de ferro devido ao baixo teor de ferro fora da estrutura da liga e de NiFe₂O₄ (ZHAO et al., 2015).

No perfil de redução *in situ* do catalisador 8Ni8Fe (Figura 16) o difratograma inicial é muito similar a amostra 8Ni5Fe, com a diferença que não há a presença da fase NiO no início e a intensidade relativa do pico NiFe₂O₄ está maior em 8Ni8Fe do que em 8Ni5Fe devido ao maior teor de óxidos em 8Ni8Fe. A formação da liga NiFe começou em 538 °C, praticamente na mesma temperatura que em 8Ni5Fe, porém o espinélio NiFe₂O₄ deixou de ser perceptível em 748 °C, quase 50 °C a mais. O Ni⁰ também apareceu no patamar de 750 °C. Ao final do processo parte do níquel permaneceu na forma óxida, porém com menor intensidade relativa que 8Ni5Fe. Também não foi possível observar óxidos de ferro durante a redução.

O difratograma inicial de redução *in situ* do catalisador 10Ni5Fe (Figura 16) apresentou as mesmas fases que os catalisadores 8Ni5Fe, porém a distância entre os picos das fases NiFe₂O₄ e NiO está maior do que em 8Ni5Fe, indicando separação de fases. A fase Ni⁰ surgiu em 536 °C, até que em 737 °C se forma a liga NiFe. O espinélio NiFe₂O₄ deixou de ser perceptível em 750 °C. Durante o patamar de 750 °C forma-se Ni⁰ novamente resultando na liga NiFe enriquecida com Ni⁰. Ao final do processo parte do níquel permaneceu na forma óxida. Também não foi possível observar óxidos de ferro durante a redução.

Figura 16- Difratomogramas selecionados da redução in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe e 10Ni5Fe.

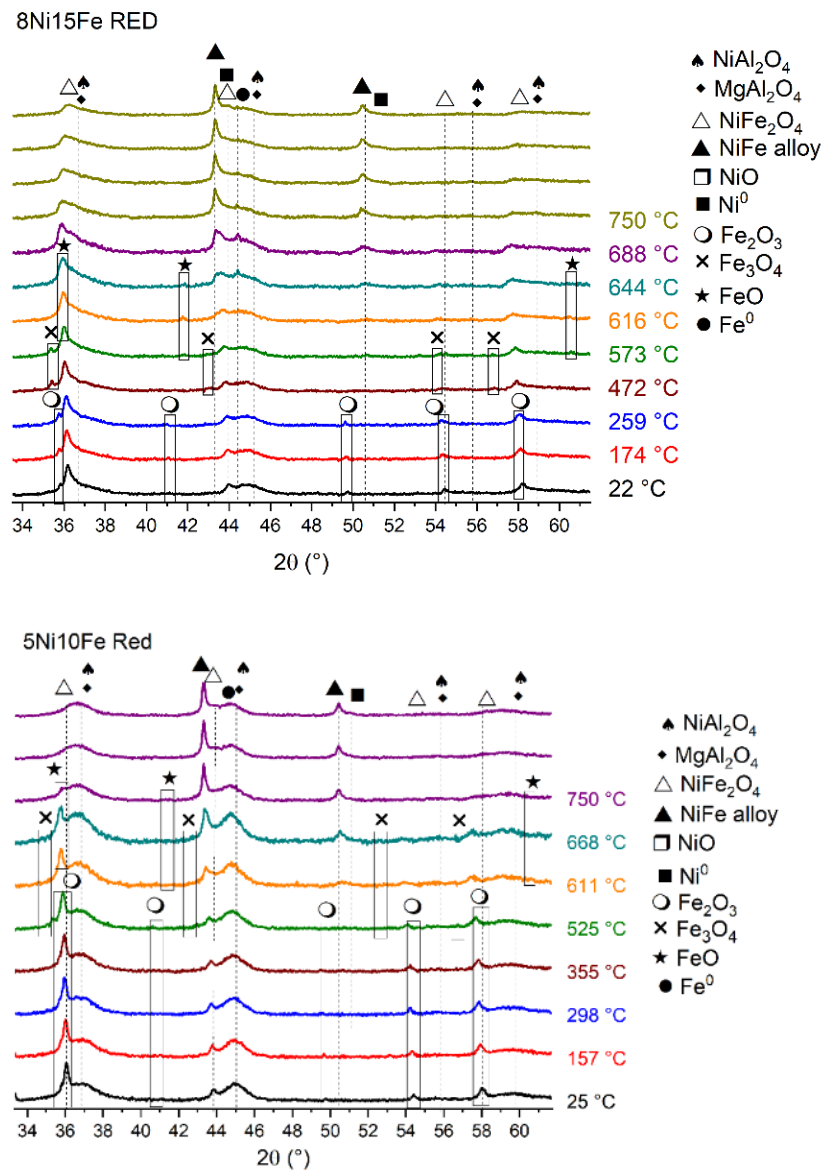


Fonte: própria.

O processo DRX *in situ* da redução dos catalisadores com Ni<Fe é apresentado na Figura 17. O difratograma inicial do catalisador 8Ni15Fe é diferente dos bimetálicos anteriores, pois além dos picos referentes as fases NiFe_2O_4 e MgAl_2O_4 também foi possível identificar a fase Fe_2O_3 e não há presença de NiO. Em 401 °C surgiu Fe_3O_4 e em 558 °C o FeO. O desaparecimento do Fe_2O_3 ocorreu em 472 °C, NiFe_2O_4 em 750 °C e do FeO em 673 °C. O Fe^0 começou a se formar em 630°C, a liga NiFe em 573 °C e o Ni^0 no patamar de 750 °C.

O perfil de redução do 5Ni10Fe (Figura 17) é similar ao do catalisador 8Ni15Fe, sendo que os picos das fases NiFe_2O_4 e Fe_2O_3 estão mais intensos em 8Ni15Fe devido a maior carga metálica total de 8Ni15Fe. Em 440 °C ocorre o desaparecimento de Fe_2O_3 e o surgimento de Fe_3O_4 . Em 554 °C as fases FeO e liga NiFe surgiram. Em 750 °C ocorreram o desaparecimento das fases FeO e NiFe_2O_4 e o surgimento de uma pequena fração de Fe^0 e de Ni^0 .

Figura 17 - Difratomogramas selecionados da redução *in situ* dos catalisadores 8Ni15Fe e 5Ni10Fe.



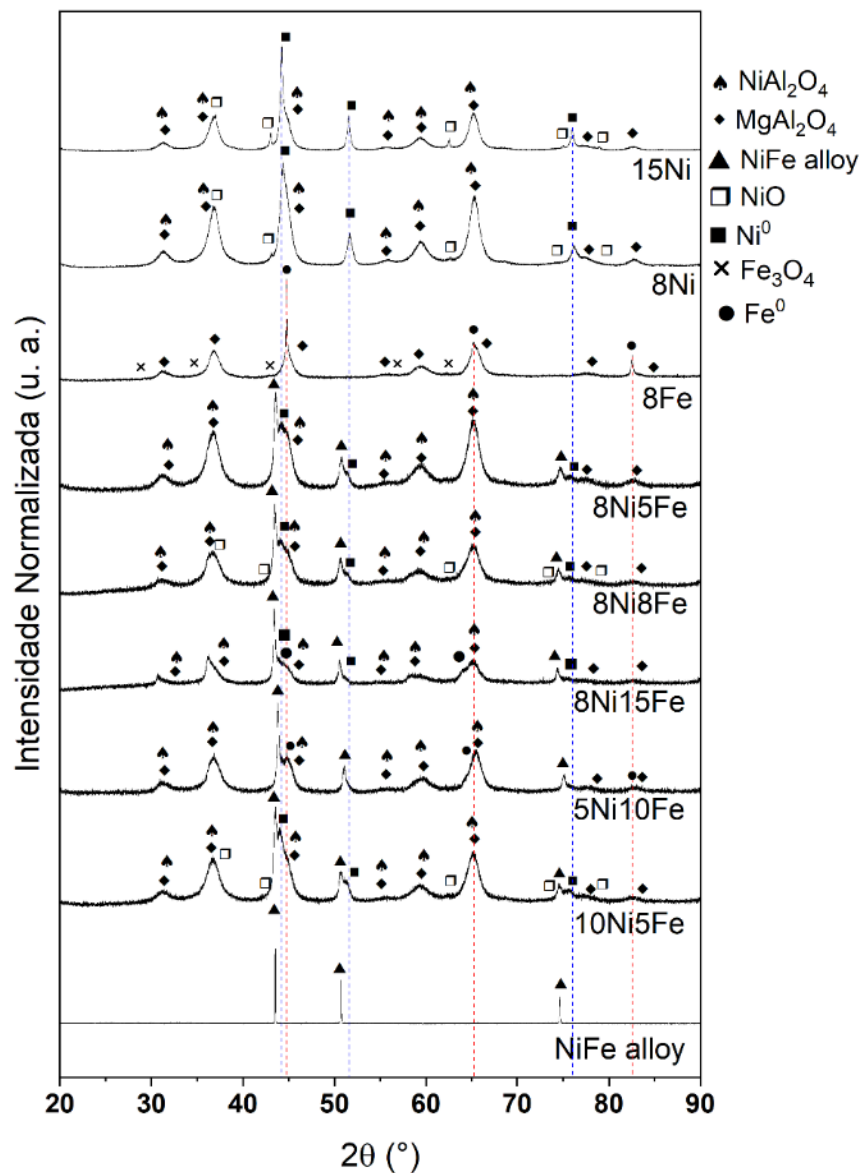
Fonte: própria.

Na Figura 18 são apresentados os difratogramas dos catalisadores ao final da redução *in situ*. Nos catalisadores bimetálicos os picos da liga NiFe tiveram um pequeno deslocamento em relação aos picos de Ni⁰, assim como relatado na literatura (LI, K. et al., 2015; PUDUKUDY; YAAKOB; AKMAL, 2015).

Nestes catalisadores foi possível observar a formação da liga NiFe e a presença das fases Ni⁰ e Fe⁰ (PUDUKUDY; YAAKOB; AKMAL, 2015). Diferente do observado no catalisador monometálico de ferro não foram observados picos referentes aos óxidos de ferro nos catalisadores bimetálicos com menor proporção de ferro, indicando que os óxidos de Fe

podem estar incorporados nas estruturas ou algumas partículas individuais são formadas fora do bulk, mas são suficientemente pequenas e bem dispersas para não serem detectadas por DRX (LE SACHÉ et al., 2019). A temperatura de redução e as fases identificadas durante a redução foram influenciadas pela proporção Ni:Fe. Catalisadores com proporção de $\text{Ni} \geq \text{Fe}$ apresentaram traços NiO após a calcinação e não foram detectáveis Fe_xO_y durante a redução. Catalisadores com proporção de $\text{Ni} < \text{Fe}$ apresentaram Fe_2O_3 após a calcinação, e foram detectáveis os Fe_xO_y durante a redução.

Figura 18 - Catalisadores e padrão reduzidos em 100 mL/min 5% H_2/He a 750 °C por 1h.



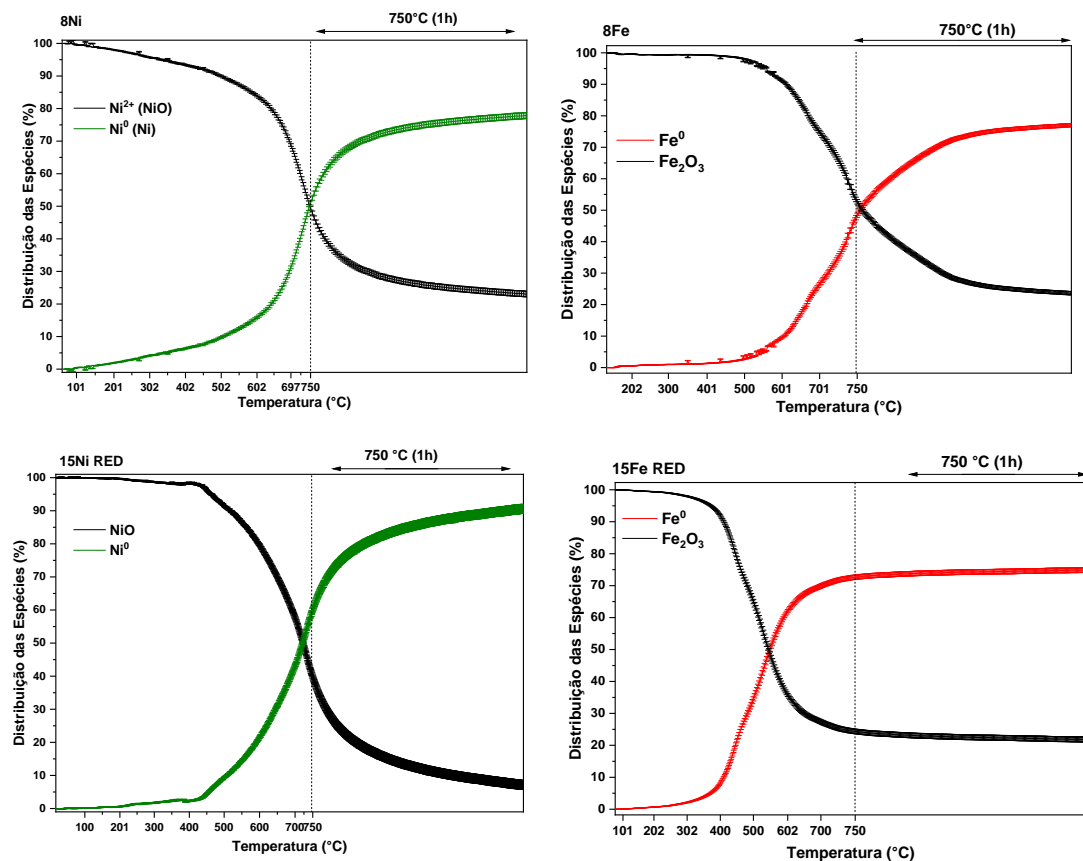
Fonte: própria.

6.3 XANES Redução

Embora tenham sido observadas as fases Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Fe^0 , NiFe_2O_4 , liga NiFe, NiO e Ni^0 durante os experimentos de DRX *in-situ* não foi possível utilizar todos esses padrões na combinação linear porque a baixa resolução da linha dispersiva não permitiu observá-los durante as medidas experimentais de XANES. Os perfis de XANES e DRX *in situ* são diferentes porque enquanto XANES é sensível ao estado de oxidação o DRX é sensível a cristalinidade da amostra. Além disso, a baixa resolução da linha de XANES não permitiu que fossem vistas as mesmas fases, nem o estado de oxidação de Fe^{2+} . Os padrões escolhidos foram o NiO e Ni^0 para a borda K do Ni e Fe_2O_3 e Fe^0 para a borda K do Fe pois foram os que mais se ajustaram aos espectros coletados.

Na Figura 19 são apresentados os dados de combinação linear dos espectros de XANES normalizados com os padrões durante a redução *in situ* dos catalisadores monometálicos de Ni e de Fe.

Figura 19 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES *in situ* durante o processo de redução dos catalisadores monometálicos de níquel e ferro nas bordas K do Ni e do Fe.



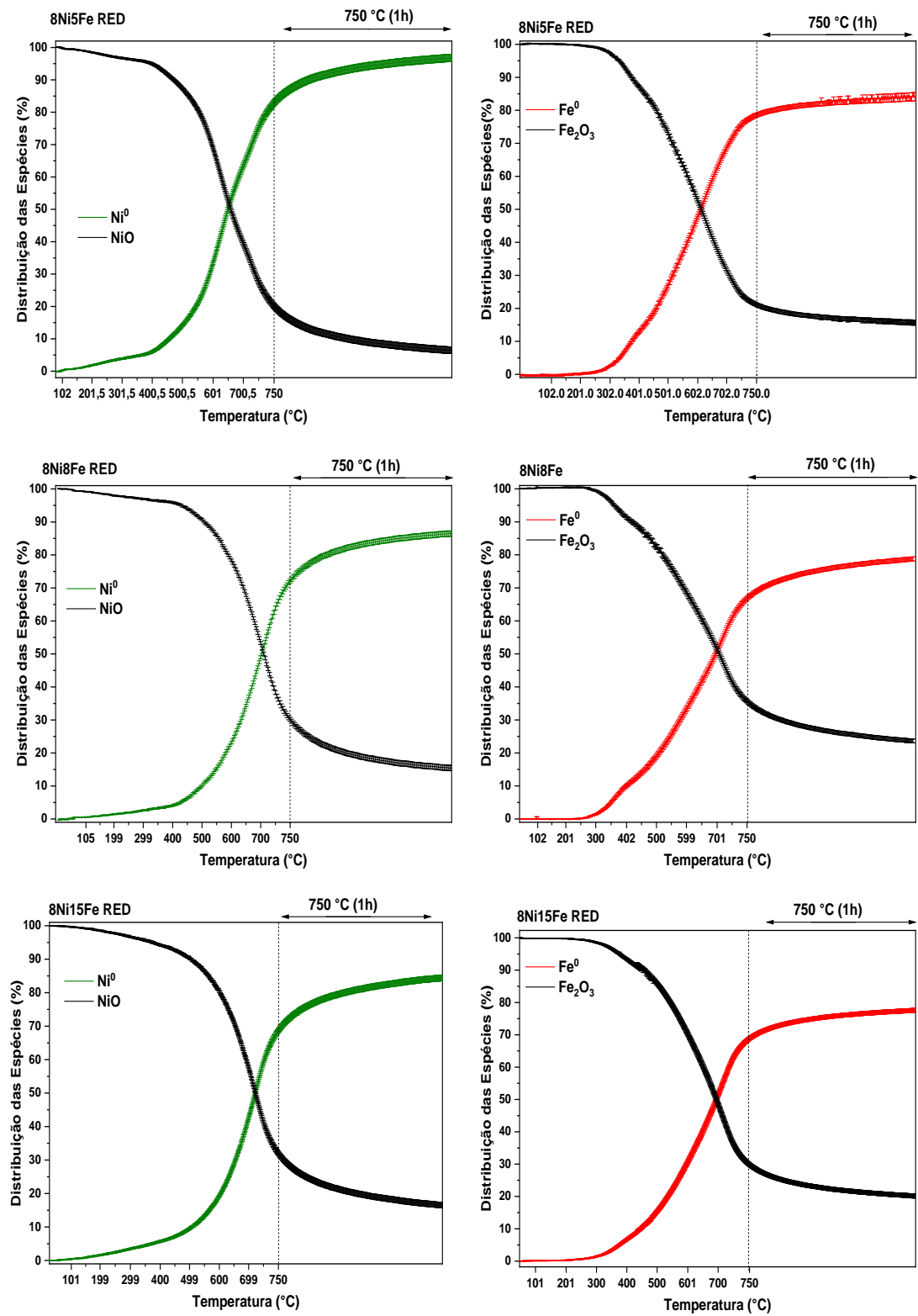
Fonte: própria.

O catalisador 8Ni começa a se reduzir acima de 272 °C, a maior parcela se reduz após 650°C e ao final do processo de redução 77,89 % do níquel se encontra na forma reduzida. No caso catalisador 15Ni o processo de redução iniciasse próximo a 421,5 °C, com pico de redução em torno de 560 °C e reduzindo 90,63% das partículas de níquel a Ni⁰. Esses resultados corroboram os dados de TPR e DRX *in situ* em que a maior parcela do níquel reduziu primeiro no catalisador monometálico com maior carga de metal.

ARAGAO; BUENO e ZANCHET (2018) observaram os intermediários Fe₃O₄ e FeO durante os experimentos de redução de Fe₂O₃ a Fe⁰ através da técnica de XANES de alta resolução. A linha dispersiva utilizada neste trabalho permite a coleta de dados em pequenos intervalos de tempo, porém perde resolução o que não permitiu observar a mesma transição. O catalisador 8Fe começou a reduzir em 255 °C atingindo 76,71 % de redução ao final do processo. O processo de redução do catalisador 15Fe iniciou-se próximo de 451 °C e reduziu 74,8% das partículas de reduzidas. Ao contrário do observado nos catalisadores de níquel, nos catalisadores com ferro a maior quantidade de metal diminuiu a quantidade de ferro na forma metálica ao final do processo de redução.

Figura 20 são apresentados os resultados da combinação linear dos espectros de XANES *in situ* durante a redução dos catalisadores bimetálicos com 8 wt.% de Ni. Nos três catalisadores é possível observar que o processo de redução do ferro começou antes do processo do níquel e que ao final do processo mais níquel foi reduzido do que ferro. A temperatura de redução do níquel foi de 368, 415 e 424 °C e de ferro foi de 273, 261 e 262 °C para os catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe e 8Ni15Fe, respectivamente. Embora a adição de Fe nos catalisadores com 8 wt.% Ni tenha facilitado a redução do níquel em relação ao catalisador 8Ni, ou seja, reduzido a energia necessária para reduzir o NiO a Ni⁰, quanto maior a adição de ferro, maior a temperatura de redução do níquel e menor o grau de redução do ferro e do níquel.

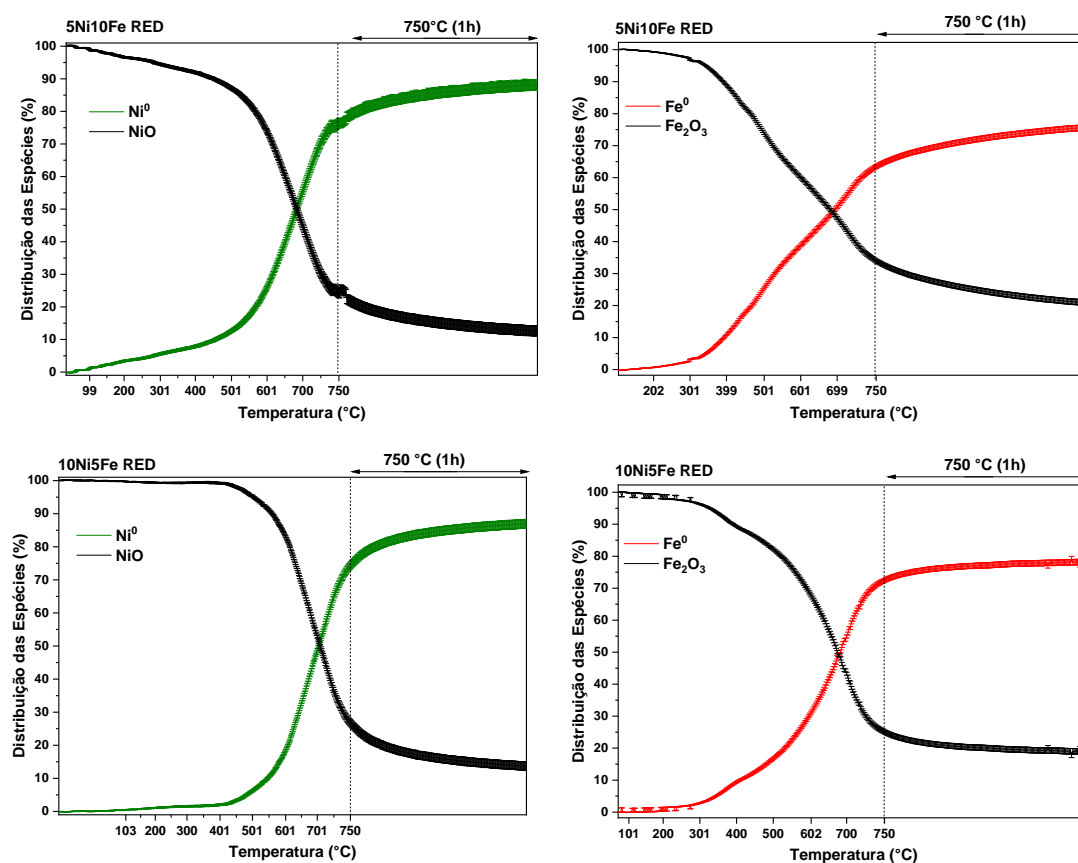
Figura 20 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante o processo de redução dos catalisadores com 8 wt.% de Ni nas bordas K do Ni e do Fe.



Fonte: própria.

Na Figura 21 são apresentados os resultados da combinação linear dos dados de XANES *in situ* durante a redução dos catalisadores com 15 wt.% de carga metálica total. Para o catalisador 5Ni10Fe a redução do ferro começou em 290 °C e a do níquel em 412 °C atingindo grau de redução de 88,07 % para o níquel e 72,76 % para o ferro. A redução do ferro no catalisador 10Ni5Fe começou em 287 °C e a do níquel em 392 °C, reduzindo 87 % das partículas de níquel e 78,23 % das partículas de ferro. Nos catalisadores de mesma carga metálica a amostra com maior proporção de ferro produziu menos ferro metálico, começou a reduzir o níquel depois e manteve grau de redução parecido com a amostra de menor carga de ferro.

Figura 21 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES *in situ* durante o processo de redução dos catalisadores com carga metálica total de 15 wt.% nas bordas K do Ni e do Fe.



Fonte: própria.

Na Tabela 3 estão resumidos os valores finais do grau de redução de Ni⁰ e Fe⁰ dos catalisadores após o experimento de redução *in situ* de XANES por 1h.

Tabela 3 - Grau de redução obtido através da combinação linear dos dados de XANES após 1h de redução a 750 °C.

Catalisador	Temperatura (°C)		% Grau de Redução		
	50% reduzido a		Ni ⁰	Fe ⁰	Total
	Ni ⁰	Fe ⁰			
8Fe		590		78,7	78,7
15Fe		584		74,9	74,9
8Ni	750		77,9		77,9
15Ni	723		90,6		90,6
8Ni5Fe	654	617	96,8	83,5	91,7
8Ni8Fe	705	698	86,4	78,8	82,6
8Ni15Fe	723	695	84,4	77,1	79,6
5Ni10Fe	685	692	88,1	72,8	77,9
10Ni5Fe	707	686	87,0	78,2	84,1

Fonte: própria.

Os resultados de TPR, DRX *in situ* durante a redução e da combinação linear dos dados de redução de XANES *in situ* mostraram que ao final do processo de redução a maior parte do níquel e do ferro se encontram na forma metálica, mas que parte ainda fica na forma de óxidos de Ni e de Fe. Estas análises também mostraram que a redução do catalisador monometálico de níquel foi facilitada quando tinha maior quantidade de níquel na amostra. No caso do ferro, o processo de redução envolve várias etapas resultando em menor fração de ferro metálico em amostras com maior proporção de ferro (CORTEZ et al., 2014). A fase NiFe₂O₄ surgiu pela adição de ferro junto ao níquel, quando esta fase foi reduzida formou a liga NiFe do tipo fcc nos catalisadores bimetálicos e aumentou a produção de Ni⁰ em relação ao catalisador 8Ni (CORTEZ et al., 2014; LI, D. et al., 2014) nos catalisadores bimetálicos com 8 wt.% Ni. A maior formação de níquel metálico nos catalisadores contendo ferro ocorreu porque a energia de ligação dos átomos de níquel em cristais mistos diminui, facilitando a redução do níquel a níquel metálico na superfície do catalisador (HUANG et al., 2009).

7 REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL

7.1 ESR

O objetivo do processo de reforma a vapor é a quebra das ligações C-C e C-H, formando CO, CO₂ e H₂ e evitar a formação de CH₄, etileno e carbono que reduzem a seletividade a hidrogênio e desativam o catalisador. O catalisador para este processo deve ser capaz de quebrar as ligações C-C e C-H, suprimir a quebra das ligações C-O e não ser favorável as reações de metanação e de produção de etileno (CRUZ et al., 2008; LIU et al., 2012; SANCHEZ-SANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007).

O mecanismo de decomposição de etanol ocorre por duas rotas principais, a primeira o etanol é desidrogenado a acetaldeído e depois decomposto em CH₄ e CO. Quando o metano é decomposto forma H₂ e carbono. O carbono formado e o CO podem reagir com a água gerando CO e CO₂. A outra rota principal é a desidratação do etanol a eteno que adsorve fortemente no catalisador e é mais difícil de ser reformado (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013; BOLSHAK; ABELLÓ; MONTANÉ, 2013).

Os resultados dos testes catalíticos de ESR são apresentados na Figura 22. A conversão de etanol e a formação de produtos variou em função da temperatura e da composição do catalisador. Catalisadores monometálicos de Ni apresentaram maior atividade em baixas temperaturas do que os catalisadores monometálicos de Fe, assim como encontrado na literatura (SHI et al., 2011).

No catalisador 8Ni a desidrogenação do etanol a acetaldeído ocorreu em 250 °C. Com o aumento de temperatura o acetaldeído deixou de ser produzido enquanto o dióxido de carbono e metano formaram-se indicando que em 350 °C ocorreu a hidrogenólise do acetaldeído e a reação de deslocamento gás-água. Em 400 °C a conversão máxima de etanol foi atingida assim como a seletividade máxima a CO₂, a partir desta temperatura a conversão se manteve em 100 %, a produção de CO₂ diminuiu enquanto a produção de CO aumentou. Acima de 450 °C ocorreu a decomposição de CH_x com produção de H₂ e carbono que na presença de água foi oxidado a CO e CO₂. O catalisador 15Ni foi mais ativo inicialmente e produziu mais CO₂ e menos CH₄ e CO do que 8Ni. O Ni⁰ é a fase ativa responsável pela quebra de ligação C-C e C-H, os dados de redução *in situ* mostraram que existiam mais espécies Ni⁰ em 15Ni do que em 8Ni o que pode justificar a maior atividade inicial em 15Ni (CHIOU et al., 2014).

A formação de acetaldeído iniciou-se após 300 °C no catalisador 8Fe, atingiu valor máximo de 2,18 % em 450 °C. Em 400 °C ocorreu a hidrogenólise do acetaldeído com formação de acetona (máximo de 2,5 % em 500 °C) (CHIOU et al., 2014). A formação de eteno começou

a partir de 400 °C e diminuiu a partir de 500 °C, onde ocorreu a produção de CO e CH₄ devido a reação de decomposição do eteno e da oxidação do carbono pela água. A quantidade de CO produzida foi maior do que a de CH₄ indicando que os radicais CH_x* provenientes da hidrogenólise do acetaldeído foram reformados. O catalisador 15Fe produziu mais eteno e menos acetona, acetaldeído, CO, H₂ e CH₄ do que o catalisador 8Fe, indicando que a rota de desidratação do etanol foi favorecida no catalisador 15Fe. A maior produção de CO₂ em relação a CO durante todo intervalo nos catalisadores monometálicos de ferro é explicada pela maior afinidade do ferro com o oxigênio, promovendo a oxidação do carbono formado.

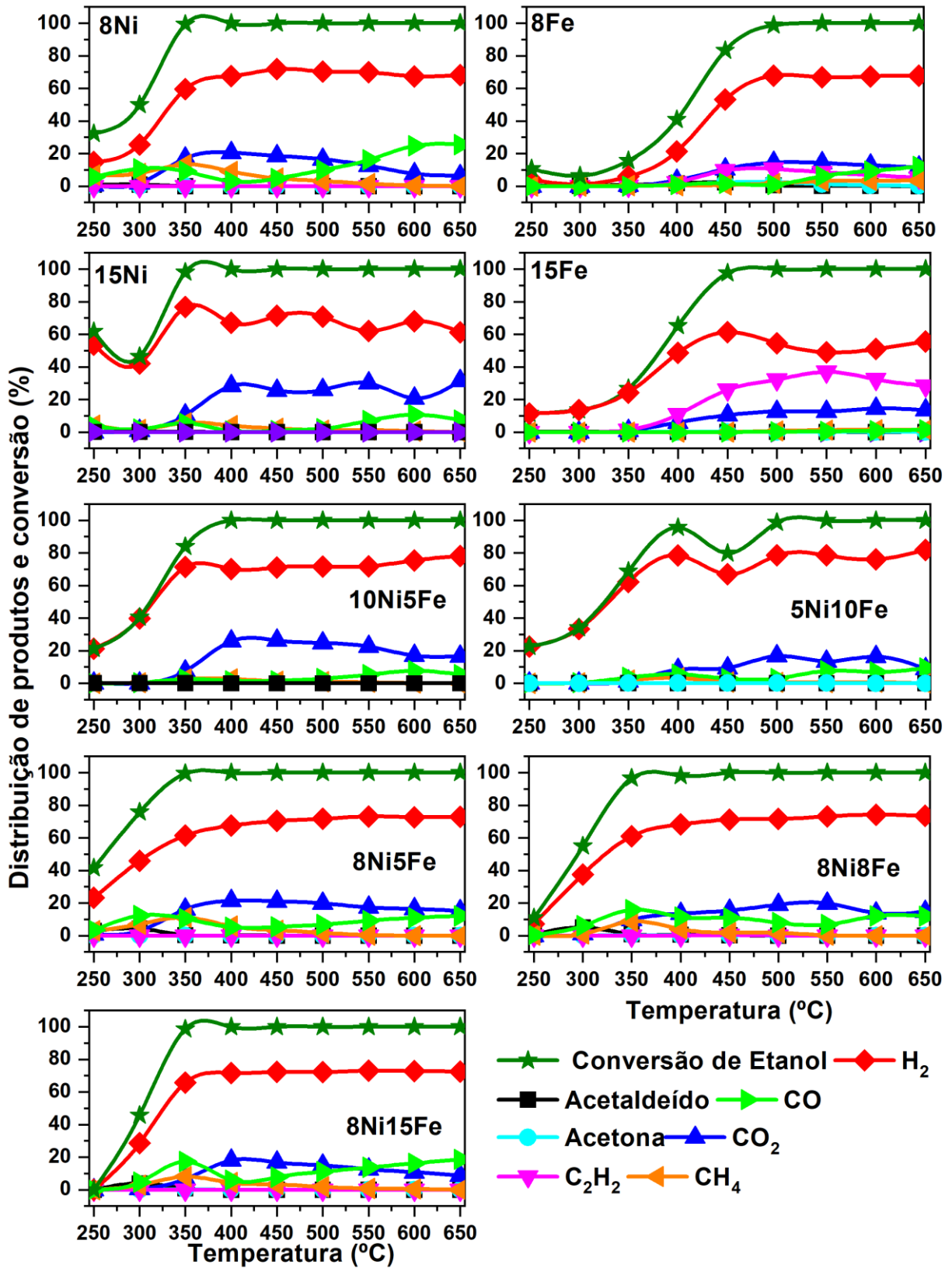
Quando se comparam os catalisadores bimetálicos é possível perceber quanto maior a carga de ferro adicionado menor é a atividade inicial. O perfil de distribuição de produtos dos catalisadores bimetálicos 8 wt.% Ni foi similar ao observado no catalisador 8Ni, porém a seletividade a metano e a atividade inicial diminuam com o aumento da carga de ferro adicionada. A maior seletividade a hidrogênio aliada a menor seletividade a metano indicam que os catalisadores bimetálicos favoreceram a quebra das ligações C-H.

Em 550 °C não houve formação de etileno e metano para os catalisadores contendo níquel. Para esta temperatura e estes catalisadores a fração de hidrogênio na saída foi próxima a 0,7 assim como encontrado na literatura para razão vapor/etanol=3 utilizada neste estudo (COMAS et al., 2006; LUCREDIO; BELLIDO; ASSAF, 2011).

Os catalisadores de ferro foram seletivos a produção de eteno, enquanto os catalisadores que continham níquel foram seletivos a produção de metano. A ausência de produção de eteno nos catalisadores contendo níquel, formando apenas CH₄, CO₂, CO e H₂ mostra que o níquel foi mais efetivo do que o ferro na quebra de ligação C-C (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). Quando a fase NiAl₂O₄ é reduzida ela favorece a formação de acetaldeído e sua quebra em C1. Os catalisadores de ferro não possuem a presença dessa fase, o que pode favorecer a rota de desidratação e a produção de etileno nestes catalisadores (HUANG et al., 2009).

Os resultados dos testes catalíticos corroboraram com os dados da literatura que mostram que em baixas temperaturas etano, metano, acetaldeído e acetona são formados e conforme a temperatura aumenta a reação de reforma a vapor é favorecida formando H₂, CO e CO₂ (DE LIMA et al., 2009; ZANCHET et al., 2015).

Figura 22 - Ensaio de ESR dos catalisadores. Razão vapor/ etanol = 3.



Fonte: própria.

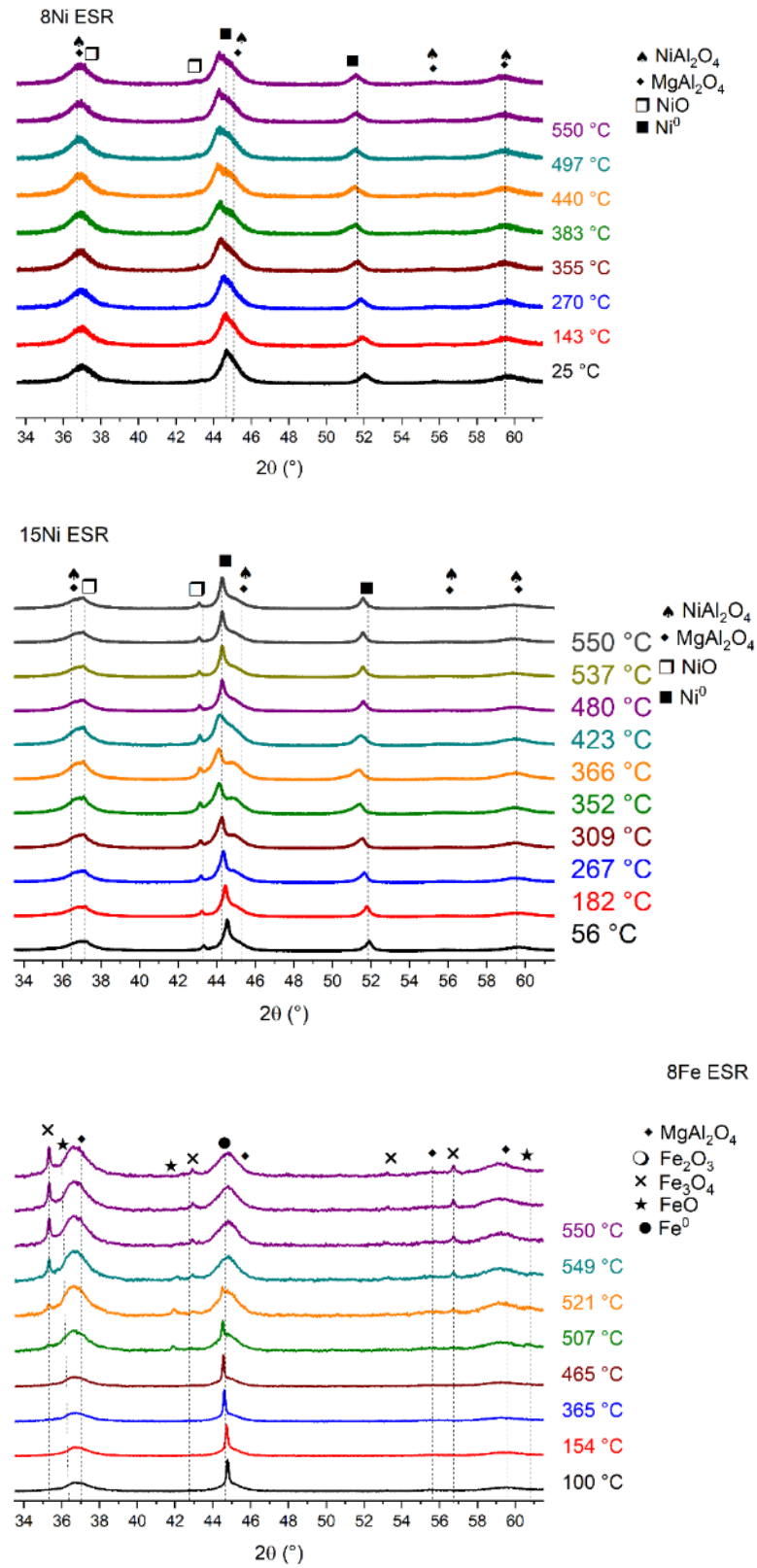
7.1.1 DRX in-situ

Os perfis de DRX *in situ* da ESR dos catalisadores 8Ni e 15Ni são apresentados na Figura 23 e na Figura 48. No catalisador 8Ni foi possível observar a diminuição da intensidade relativa dos picos da fase Ni⁰ até 454 °C enquanto ocorreu o aumento das intensidades das fases NiO e MgAl₂O₄, indicando oxidação parcial das partículas de Ni⁰. Após 454 °C ocorreu o processo inverso e as partículas voltaram a se reduzir. No catalisador 15Ni o processo é similar ao 8Ni, porém a temperatura de mudança é em 385 °C.

Na amostra 8Fe (Figura 23 e Figura 48) a intensidade relativa do ferro metálico diminuiu em relação a intensidade do suporte até que em 493 °C apareceu a fase FeO e em 465°C a fase Fe₃O₄ demonstrando a oxidação das partículas de Fe⁰. A fase FeO deixou de ser perceptível em 550 °C. A fase FeO é instável, necessitando de condições específicas para estar presente (PINEAU; KANARI; GABALLAH, 2006; THEOFANIDIS et al., 2015).

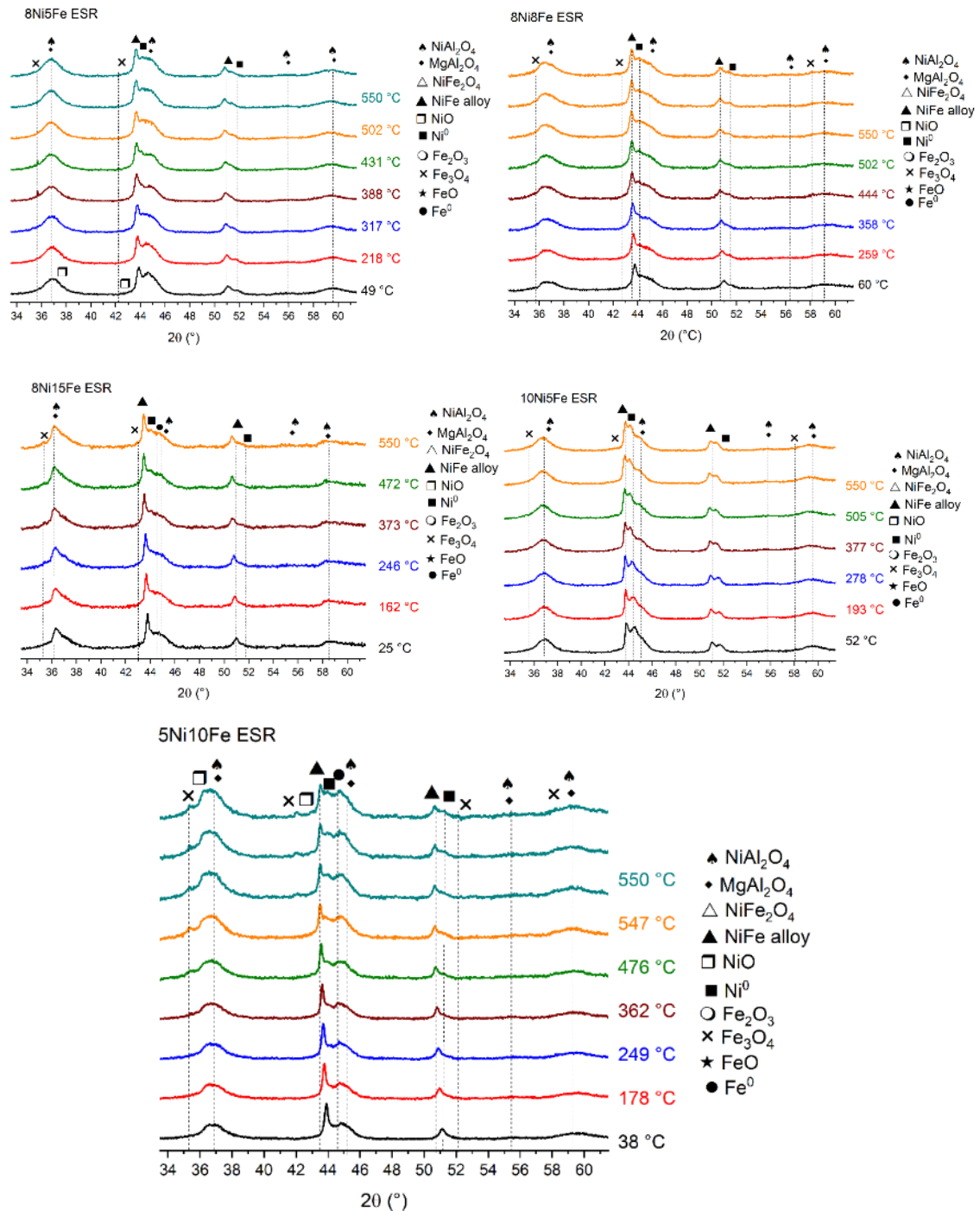
Os perfis de XRD *in situ* dos catalisadores bimetálicos durante a ESR e os difratogramas selecionados durante a ESR são apresentados na Figura 49 e na Figura 24, respectivamente. No catalisador 8Ni5Fe a intensidade relativa ente a liga NiFe e o suporte diminuiu com a inserção dos reagentes e voltou a aumentar em 190 °C (Figura 16 e Figura 49) mostrando uma pequena oxidação da liga e nova redução da liga em reação. Também se observou a presença da fase NiO até desaparecer em 148 °C e a diminuição de Ni⁰ em 289 °C com nova formação em 431 °C. Entre 388 e 502 °C foi observada a formação de Fe₃O₄. No catalisador 8Ni8Fe observou-se o aumento da distância entre os picos do suporte e da liga a partir de 188 °C e presença de Fe⁰ entre 88 e 287 °C.

Figura 23 - Difratoogramas selecionados e perfil de DRX da ESR in situ do catalisador 8Ni.



Fonte: própria.

Figura 24 - Difratomogramas selecionados da ESR in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Fe, 10Ni5Fe e 5Ni10Fe.

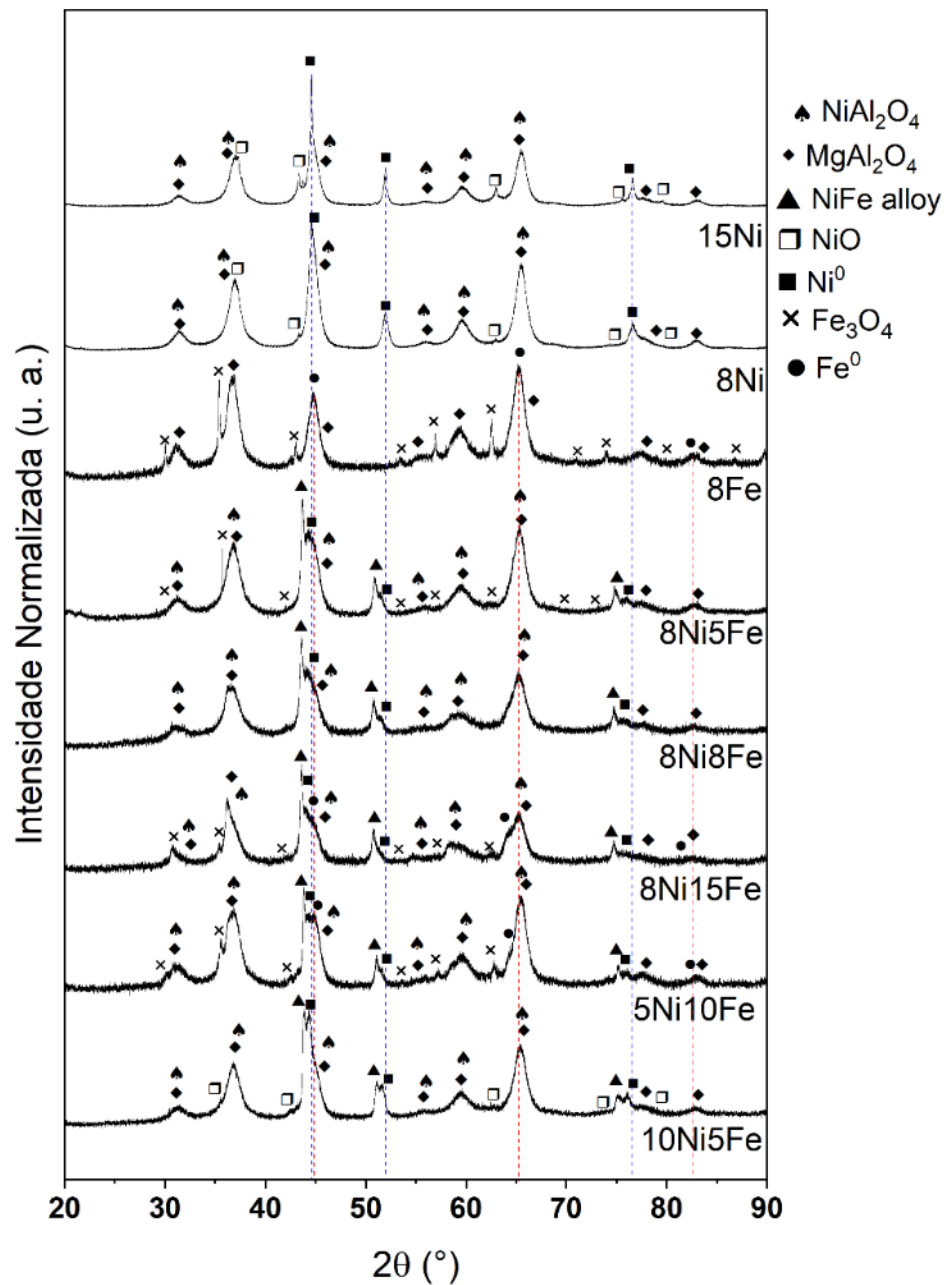


Fonte: própria.

Comparando-se a Figura 18 com a Figura 25 é possível perceber que após o processo de reforma a vapor do etanol aumentou a intensidade relativa dos óxidos NiO e Fe_3O_4 em quase todos os catalisadores, com exceção do 8Ni8Fe que não apresentou esses óxidos ao final.

Também foi observada a diminuição da intensidade relativa das fases metálicas após ESR indicando que parte das partículas metálicas foram oxidadas. No intervalo analisado não foi observado rompimento da liga NiFe em nenhum dos catalisadores bimetálicos analisados.

Figura 25 - Difratomogramas dos catalisadores após a ESR.

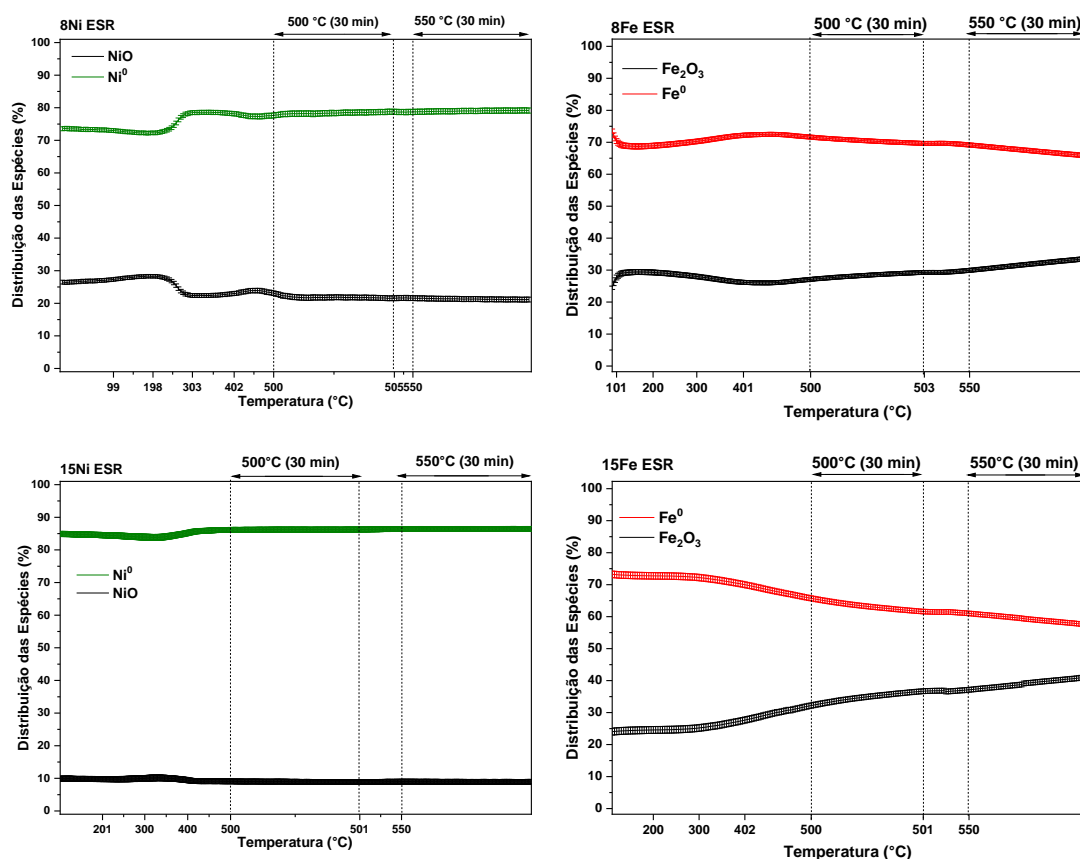


Fonte: própria.

7.1.2 XANES in-situ

Na Figura 26 são apresentados os resultados da combinação linear dos espectros de XANES *in situ* da ESR dos catalisadores monometálicos.

Figura 26 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES *in situ* durante a ESR dos catalisadores monometálicos de níquel e ferro nas bordas K do Ni e do Fe.

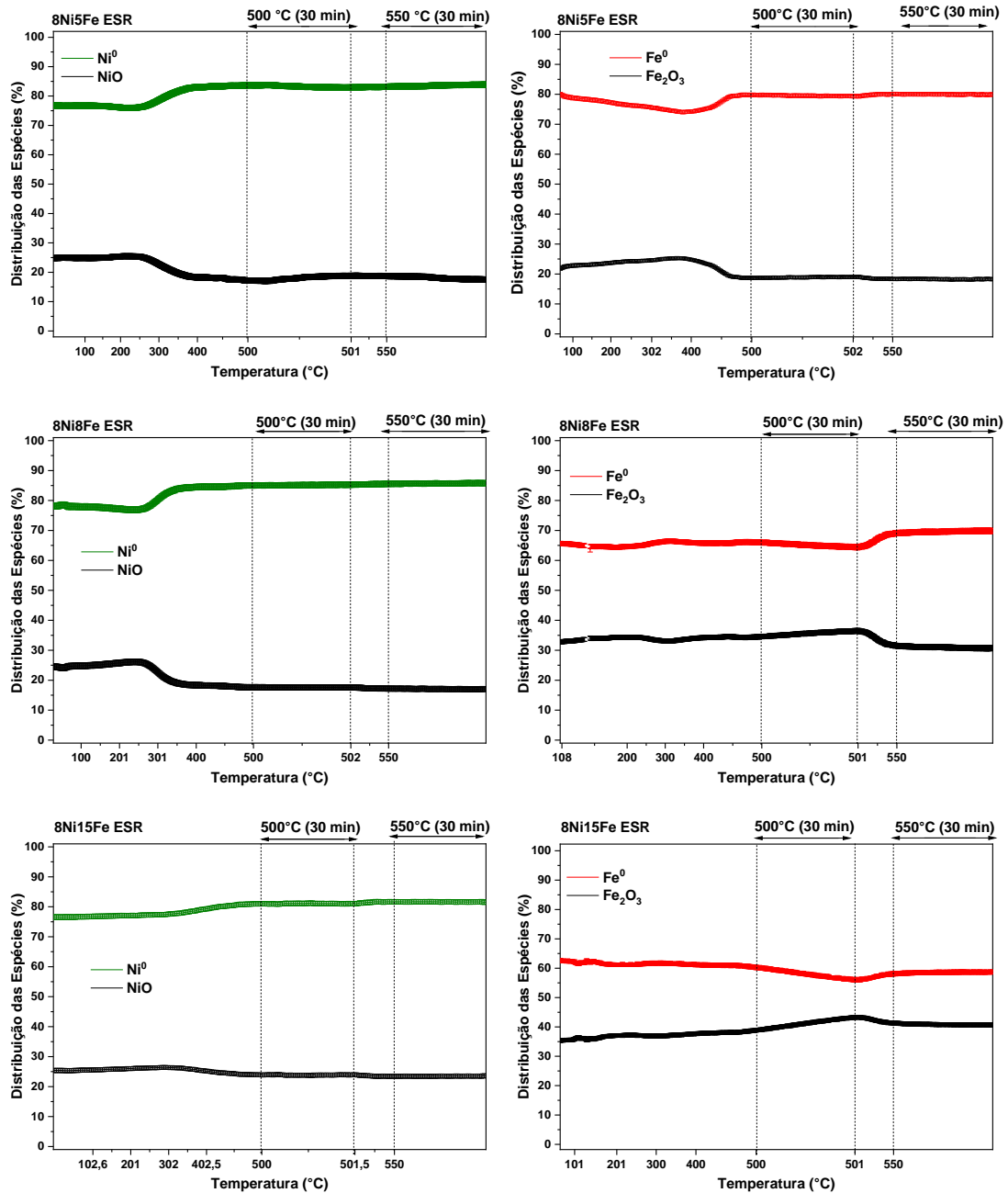


Fonte: própria.

Quando os catalisadores foram colocados em contato com a atmosfera reacional ocorreu a oxidação das nanopartículas de ferro e níquel metálico. Durante a reação os catalisadores de níquel voltaram a se reduzir. Em 215 °C ocorreu a redução de 8Ni e em 319 °C a de 15Ni. Embora o catalisador 8Ni se reduza primeiro, o grau de redução do catalisador 15Ni foi maior durante todo o intervalo analisado. O catalisador 8Fe oxidou até 132 °C, se reduziu em 365 °C e voltou a oxidar até o final da reação. No caso do catalisador 15Fe observou-se que com o decorrer da reação o processo de oxidação continuou, sem que ocorresse redução em reação durante o intervalo analisado.

Na Figura 27 são apresentados os resultados da combinação linear dos espectros de XANES *in situ* da ESR dos catalisadores bimetálicos com 8 wt.% de Ni. Assim como observado nos catalisadores monometálicos, também ocorreu a oxidação de parte das partículas dos catalisadores bimetálicos com 8 wt.% de Ni quando postos em meio reacional. Na amostra 8Ni5Fe a redução das partículas de níquel ocorreu em 192 °C e de ferro em 372 °C. Na amostra 8Ni8Fe a redução do níquel foi em 226 °C, um pouco mais alto que em 8Ni5Fe enquanto as partículas de ferro sofreram oxidação até 159 °C, se reduziram até 287 °C, sofreram nova oxidação em 300 °C e nova redução em 501 °C. Em 8Ni15Fe a redução do níquel ocorreu em 298 °C e o ferro foi oxidado até 501 °C, quando voltou a reduzir em 510 °C. Nos catalisadores com 8 wt.% de Ni quanto maior a quantidade de ferro na amostra, maior a oxidação do ferro em reação e maior a temperatura de redução do níquel e do ferro. A ordem crescente de grau de redução em reação das partículas de níquel foi 8Ni15Fe < 8Ni5Fe < 8Ni8Fe, aumentando com o aumento da interação níquel-ferro vista pelo TPR.

Figura 27 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES *in situ* a ESR dos catalisadores com 8 wt.% de Ni nas bordas K do Ni e do Fe.

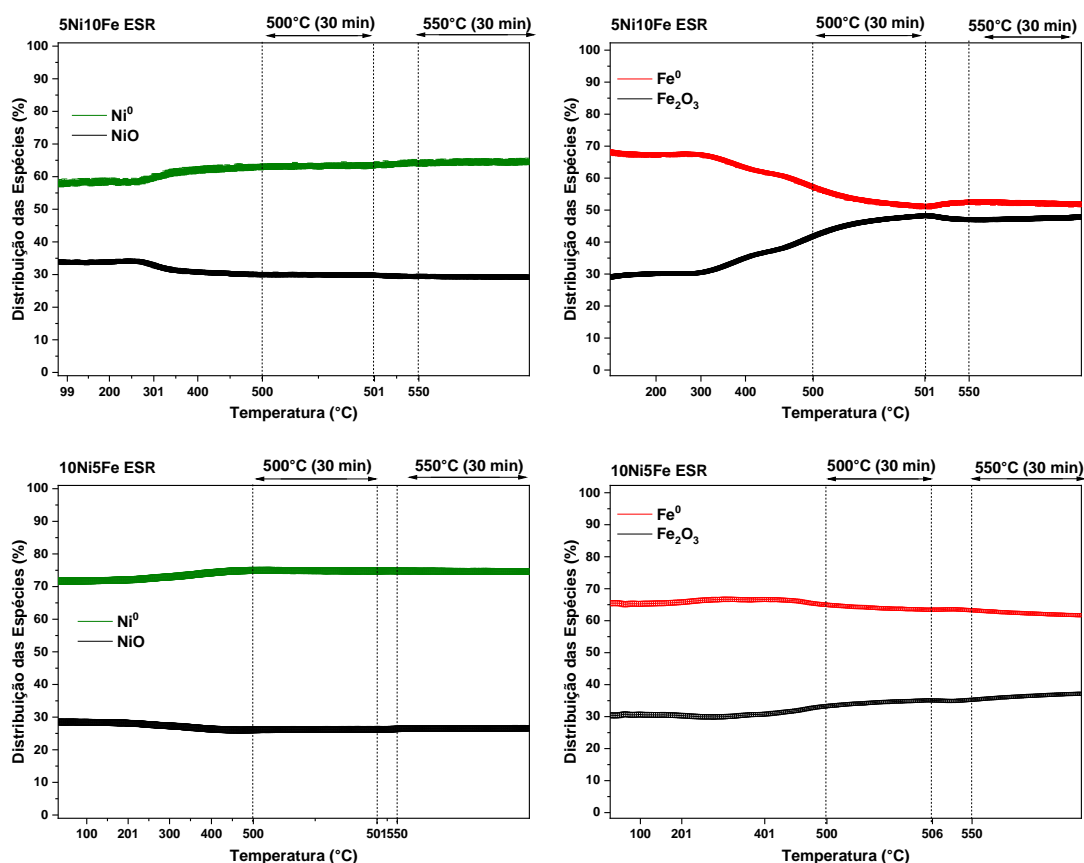


Fonte: própria.

Na Figura 28 são apresentados os resultados da combinação linear dos espectros de XANES *in situ* da ESR dos catalisadores bimetálicos com 15 wt.% de carga metálica total. Nas condições de reforma a vapor do etanol esses catalisadores também sofreram oxidação. No catalisador 5Ni10Fe as partículas de níquel voltaram a se reduzir acima de 294 °C, enquanto as partículas de ferro se oxidaram de 300 °C até que voltaram a reduzir em 501 °C. No catalisador

10Ni5Fe o níquel se reduziu em 152 °C enquanto o ferro sofreu uma leve redução até 278 °C e começou a oxidar a partir de 434 °C.

Figura 28 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES in situ durante a ESR dos catalisadores com carga metálica total de 15 wt.% nas bordas K do Ni e do Fe.



Fonte: própria.

Na Tabela 4 são apresentados alguns valores de grau de redução do níquel e do ferro durante a ESR. Como visto anteriormente, todos os catalisadores sofreram oxidação quando entraram em contato com os reagentes. Embora as partículas de níquel tenham sofrido oxidação, ao decorrer da reação elas se reduziram, porém não alcançaram o mesmo grau de redução do processo de ativação em H₂/He. No caso das nanopartículas de ferro, nos catalisadores monometálicos e em 10Ni5Fe as partículas continuaram se oxidando no intervalo analisado, os nos demais catalisadores, as nanopartículas voltaram a reduzir e o grau de redução final foi proporcional a razão Ni/(Ni+Fe), quanto maior o valor da razão, maior o grau de redução das partículas de ferro.

Tabela 4 - Grau de redução obtido através da combinação linear dos dados de XANES após a ESR.

Catalisador	% Grau de Redução							
	Ni ⁰	Fe ⁰	Ni ⁰	Fe ⁰	Ni ⁰	Fe ⁰	Ni ⁰	Fe ⁰
	Início		500 °C		550 °C		Fim	
8Fe		75,5		71,7		69,2		65,9
15Fe		73,2		65,9		61,1		57,7
8Ni	73,6		77,6		78,7		79,2	
15Ni	84,9		86,2		86,4		86,5	
8Ni5Fe	76,8	80,0	83,7	79,8	83,2	80,1	83,9	80
8Ni8Fe	78,2	67,3	85,0	65,9	85,5	69,2	85,7	69,9
8Ni15Fe	76,6	62,6	81	56,3	81,7	57,9	81,6	58,7
5Ni10Fe	57,8	68,2	63,6	57,3	64,1	52,4	64,6	51,8
10Ni5Fe	71,7	65,5	74,9	65,0	74,8	63,3	74,7	61,7

A variação do grau de redução durante a reação é observada na literatura e justifica o comportamento dos catalisadores em reação (ABELLÓ; BOLSHAK; MONTANÉ, 2013). No início da reação, os catalisadores estão mais oxidados e menos reativos, com o aumento da temperatura os catalisadores se reduzem e a atividade aumenta.

7.2 ESRH

A adição de H₂ na alimentação do reator foi realizada para alterar as características do meio reacional para um meio fortemente redutor e assim analisar possíveis modificações no comportamento catalítico.

Na Figura 29 são apresentados os testes catalíticos de ESRH sem considerar a concentração de H₂ porque faz parte da corrente de alimentação. Foi observada que a adição de H₂ aumentou a conversão em baixas temperaturas e modificou os produtos intermediários para todos os catalisadores observados.

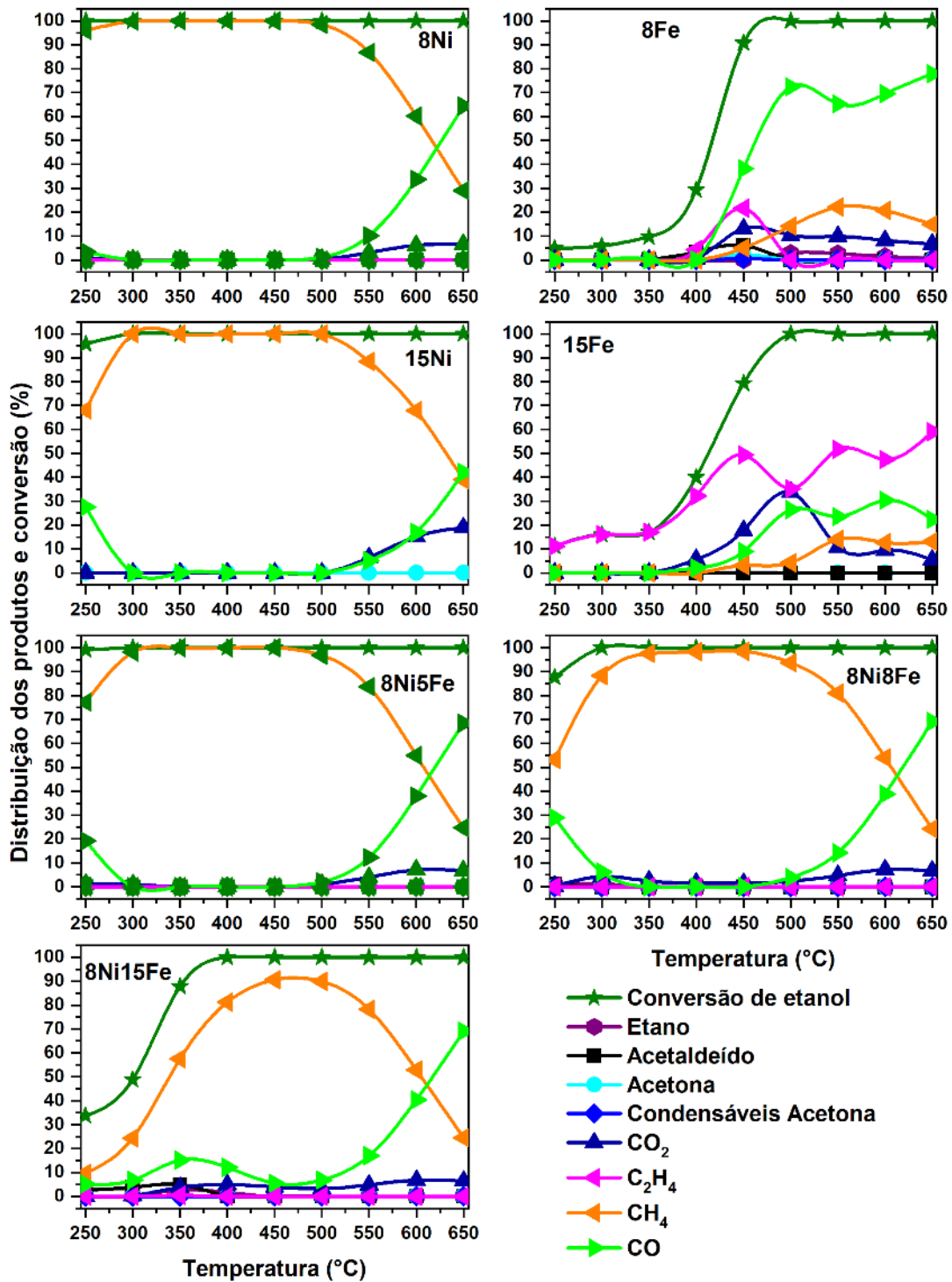
O ambiente fortemente redutor fez com que a conversão máxima de etanol no catalisador 8Ni fosse atingida em 250 °C, onde o etanol era decomposto até formar metano. A partir de 500 °C ocorreu a quebra do metano formado gerando CO e CO₂ pelas reações de reforma a vapor e de deslocamento vapor-água. Estes resultados estão de acordo com os dados da literatura que mostram que em baixas temperaturas a reação de decomposição é predominante e que com o aumento de temperatura, a quantidade de metano formada diminuiu enquanto a quantidade de CO_x aumentou (ZANCHET et al., 2015). A conversão máxima no catalisador 15Ni foi alcançada em 300 °C.

Mesmo em ambiente fortemente redutor a atividade dos catalisadores monometálicos de ferro é inferior a atividade dos demais catalisadores. No catalisador 8Fe a decomposição do etanol em acetaldeído começa em 350 °C. Em 400 °C ocorre a formação de etileno e de acetona provenientes da desidratação do etanol e da condensação aldólica do acetaldeído, respectivamente. Metano, monóxido e dióxido de carbono foram produzidos a partir de 450 °C. A menor produção de metano e a maior produção de etileno neste catalisador reforçam que neste catalisador a rota de desidratação do etanol foi favorecida em relação a rota de desidrogenação do etanol. No catalisador 15Fe a baixa produção de acetaldeído (inferior a 1%) e a alta produção de etileno mostraram que a rota de desidratação foi favorecida.

Nos catalisadores bimetálicos, quanto maior a carga de ferro, menor a atividade em 250 °C, assim como observado em ESR. O perfil de distribuição de produtos foi similar ao catalisador 8Ni, porém a reação de metanação foi deslocada para temperaturas maiores com a adição de ferro. A decomposição de metano começou em 500 °C para todos os catalisadores.

O produto principal dos catalisadores contendo níquel foi o metano formado pela hidrogenação do carbono oriundo da quebra do etanol. A alta produção de metano reduziu drasticamente a formação de CO e CO₂, que surgiram depois com a decomposição do metano em temperaturas mais altas. Estes resultados indicam que a adição de gás hidrogênio facilitou a quebra de ligação C-C.

Figura 29 - Ensaio de ESRH dos catalisadores. Razão vapor/ etanol = 3.



Fonte: própria.

O catalisador 8Fe diminuiu a produção de C₂H₄ indicando que a adição de H₂ também facilitou a quebra da ligação C-C neste catalisador (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). No catalisador 15Fe ocorreu o aumento de atividade e de produção de etileno

indicando que neste catalisador a reação principal é a de desidratação do etanol (ALBERTON; SOUZA; SCHMAL, 2007).

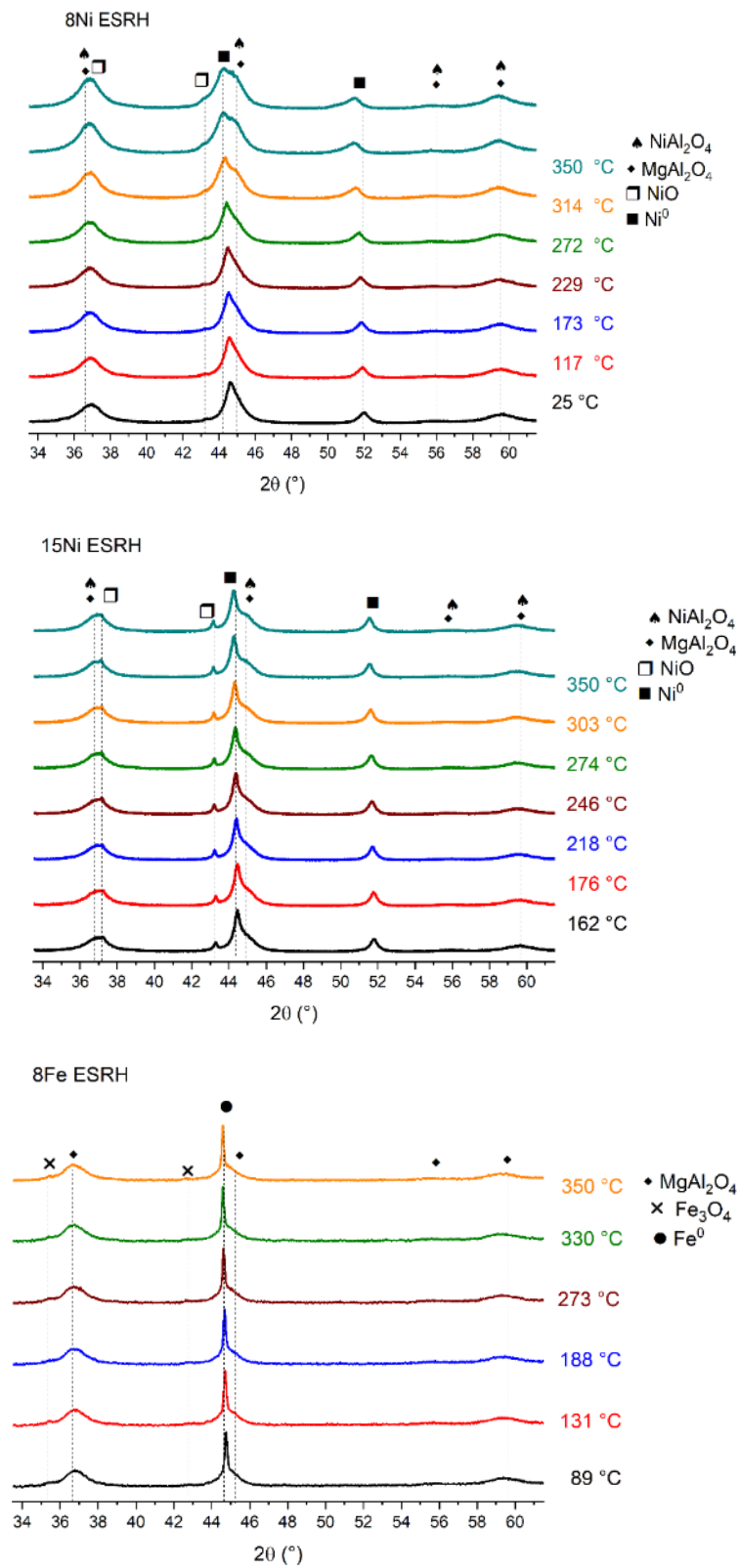
7.2.1 DRX in-situ

Os resultados de DRX in-situ durante a ESRH são apresentados na Figura 30, na Figura 31, na Figura 50 e na Figura 51. Nos catalisadores monometálicos de níquel (Figura 30 e Figura 50) foi possível observar que conforme a temperatura aumenta ocorre a diminuição da intensidade relativa do pico de Ni^0 enquanto aumentou a intensidade relativa de NiO indicando a oxidação da amostra. No catalisador monometálico de ferro não ocorreram modificações nas fases presentes durante a ESRH.

Nos catalisadores bimetálicos (Figura 31 e Figura 51) observou-se a mudança de intensidade relativa entre as fases metálicas presentes. Em 8Ni5Fe e 8Ni8Fe a intensidade da fase Ni^0 foi diminuindo até desaparecer em 350 °C enquanto a intensidade da liga NiFe sofreu um pequeno aumento, indicando que o níquel metálico foi inserido na liga.

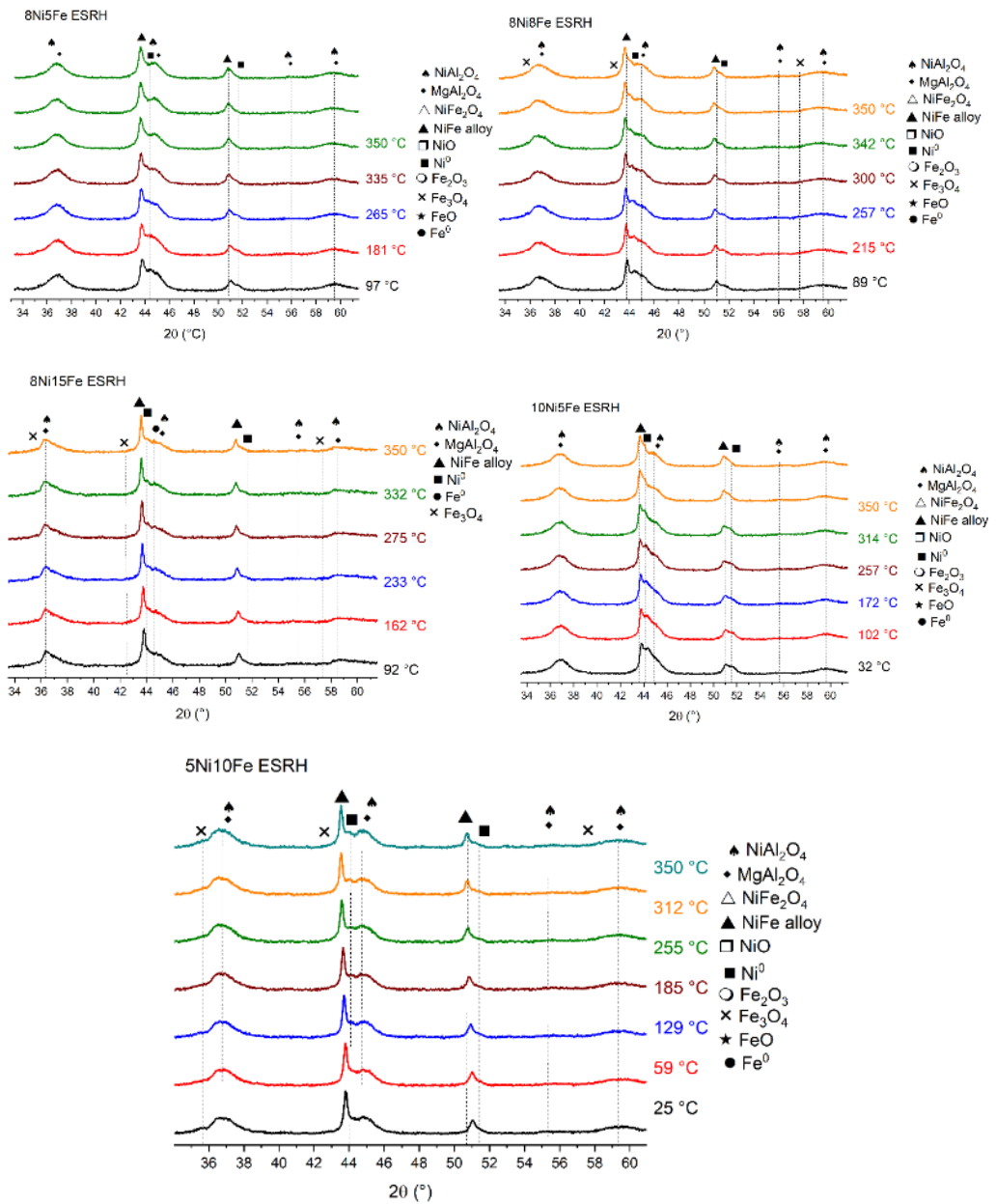
A intensidade relativa dos picos das fases Ni^0 e da liga NiFe sofreram uma pequena oxidação no início da ESRH do catalisador 8Ni15Fe. Com o aumento de temperatura ocorreu o aumento da intensidade relativa desses picos indicando nova redução. Não foram notadas modificações das fases presentes durante o experimento

Figura 30 - Difratomogramas selecionados da ESRH in situ dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.



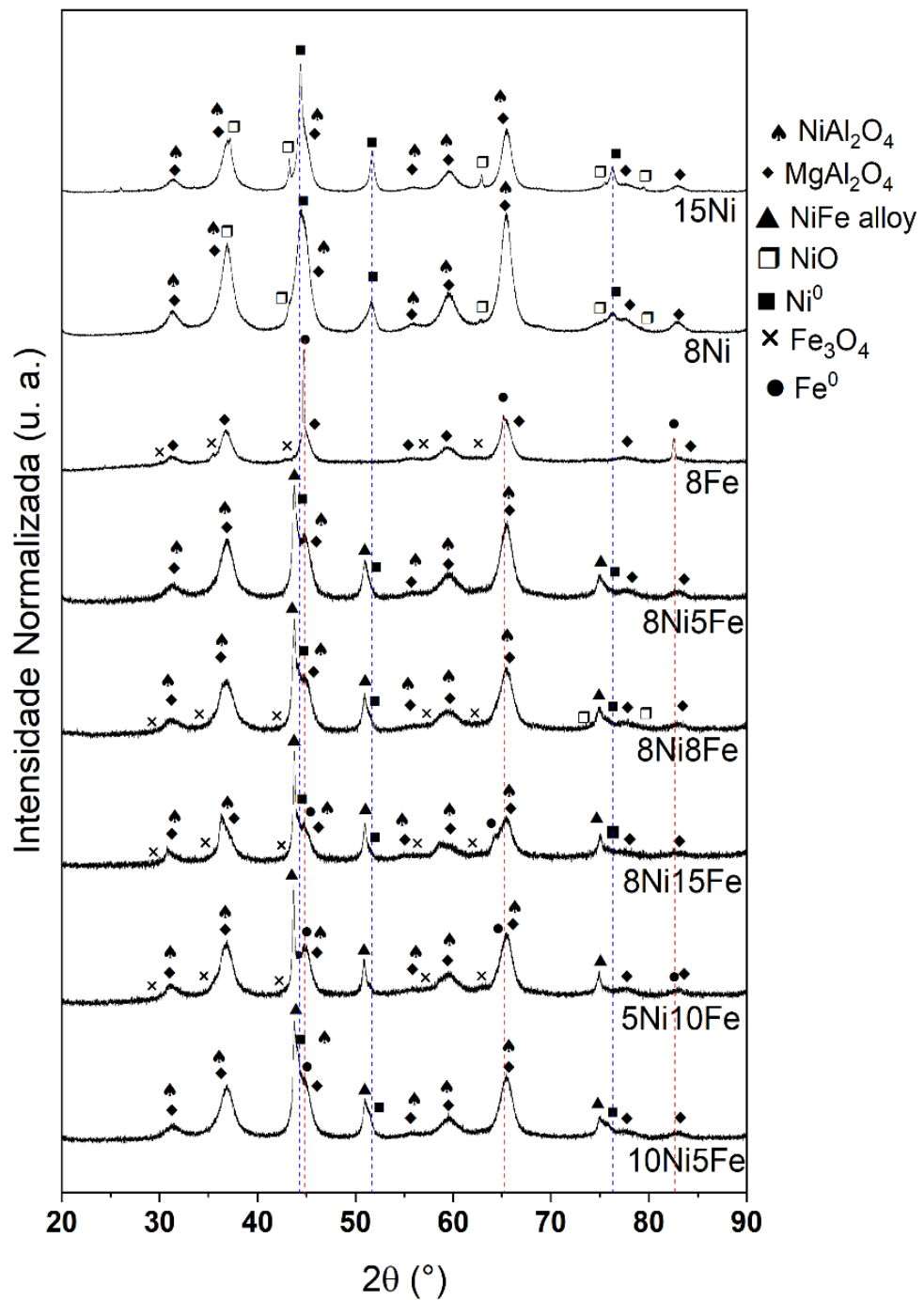
Fonte: própria.

Figura 31 - Difratomogramas selecionados da ESRH in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Fe, 10Ni5Fe e 5Ni10Fe.



Fonte: própria.

Figura 32 - Difratogramas dos catalisadores após ESRH.



Fonte: própria.

Na Figura 32 são apresentados os difratogramas dos catalisadores após a ESRH. Comparando a Figura 32 com a Figura 18 observou-se pequena oxidação das partículas de ferro pelo aumento da intensidade relativa de Fe_3O_4 nos catalisadores 8Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Fe e 5Ni10Fe. Não foi possível comparar o difratograma final dos catalisadores na ESR com a ESRH

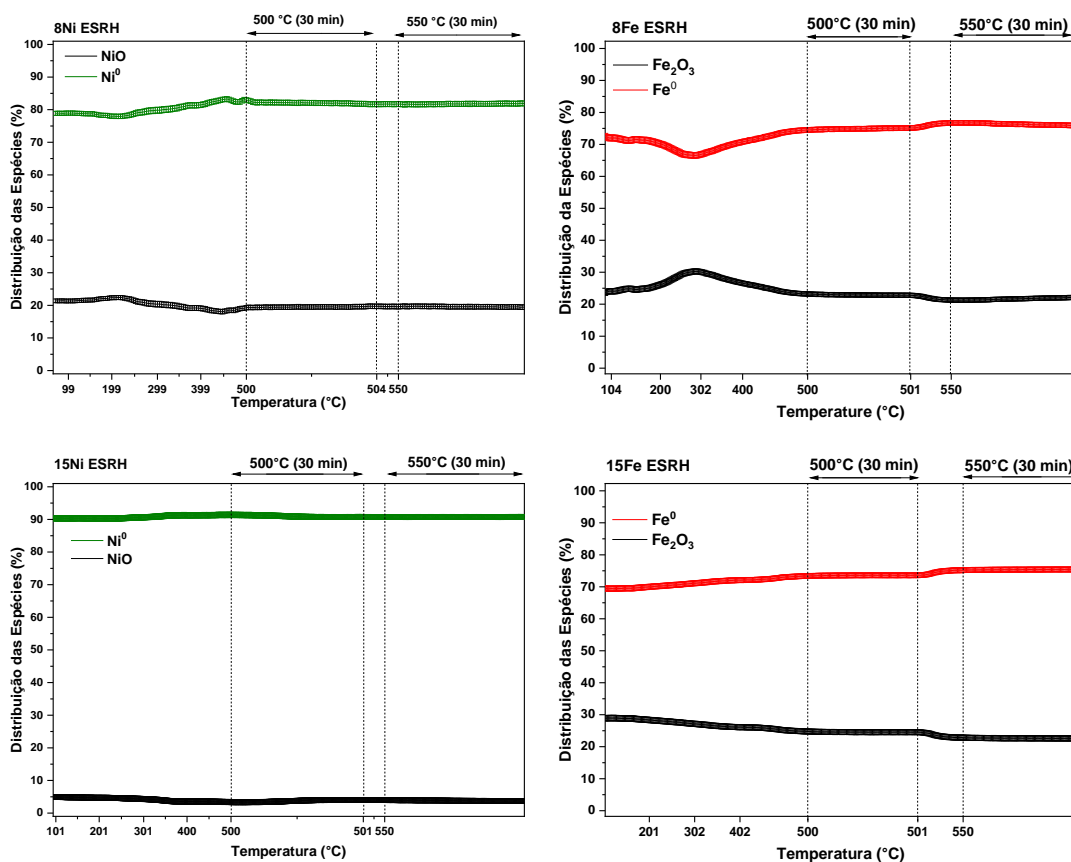
porque a faixa de temperatura reacional utilizada foi diferente nos testes de DRX in-situ. Durante o intervalo analisado não ocorreu rompimento da liga metálica nos catalisadores bimetálicos. Não foi observado o surgimento do pico da fase C grafite ($26,3^\circ$ (2θ)) após os DRX in situ de ESR e ESRH (HUANG et al., 2010).

7.2.2 XANES in-situ

Na Figura 33 são apresentados os resultados de combinação linear dos espectros de XANES *in situ* dos catalisadores monometálicos durante a ESRH. A adição de H_2 ao meio reacional aumentou o grau de redução dos catalisadores em relação a ESR. A amostra 8Ni reduziu em $194^\circ C$ e 15Ni em $167^\circ C$ quando colocados em ESRH, temperaturas menores do que nos testes de ESR.

Os catalisadores 8Fe se reduziu em $261^\circ C$ e 15Fe se reduziu da temperatura inicial até o início do patamar de $550^\circ C$. Nos testes de ESR esses catalisadores não reduzem no intervalo analisado, mostrando que a pequena quantidade de hidrogênio adicionada foi capaz de provocar grandes mudanças.

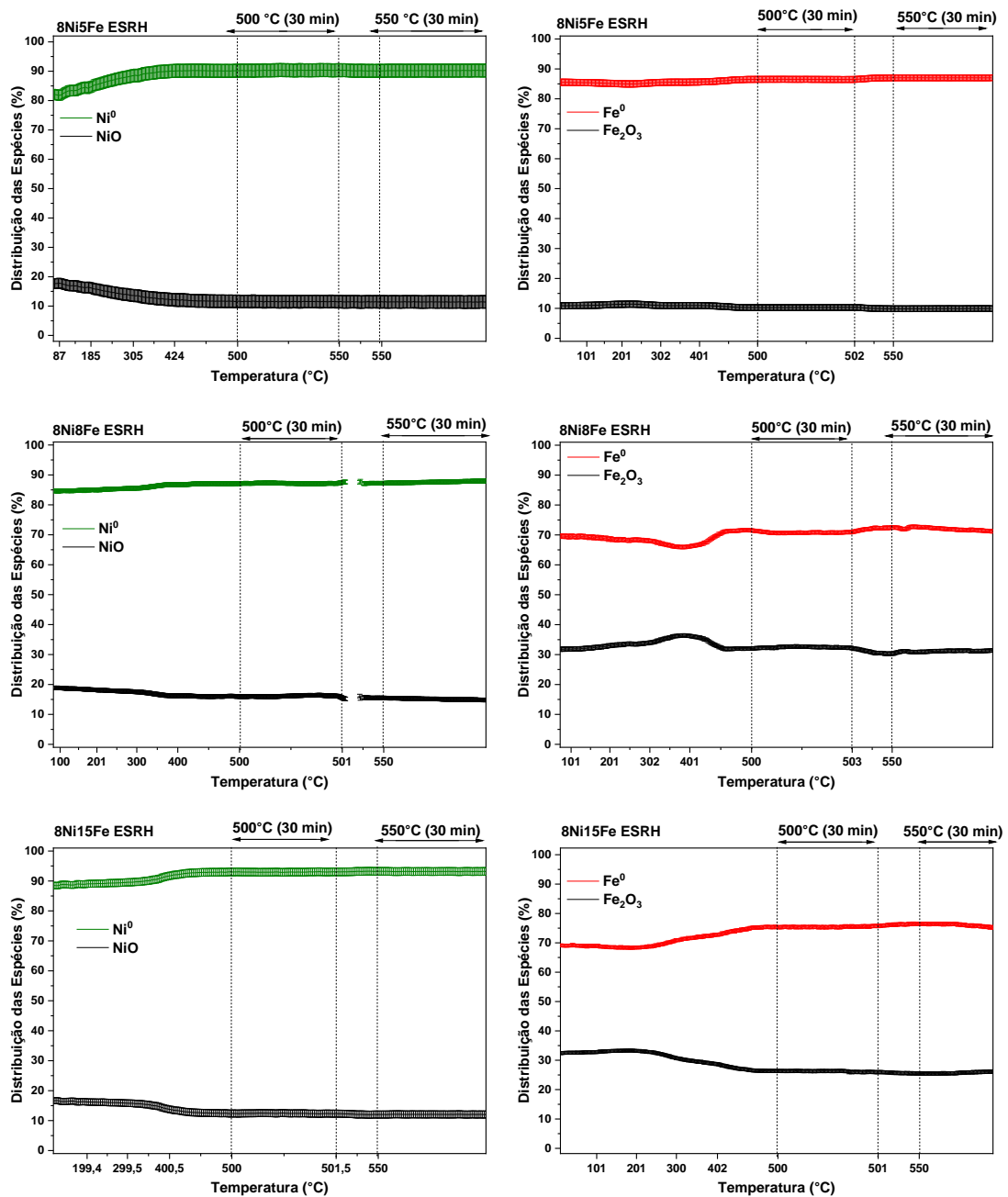
Figura 33 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES *in situ* durante a ESRH dos catalisadores monometálicos de níquel e ferro nas bordas K do Ni e do Fe.



Fonte: própria.

Na Figura 34 são apresentados os resultados de combinação linear dos espectros de XANES *in situ* dos catalisadores bimetálicos com 8 wt.% de Ni durante a ESRH. As partículas de níquel se reduziram no início dos testes e se estabilizam em torno de 400 °C para todos os catalisadores analisados. Avaliando-se as partículas de ferro, nota-se que o meio ESRH aumentou consideravelmente a fração de partículas na forma reduzida e antecipou a temperatura de redução do ferro.

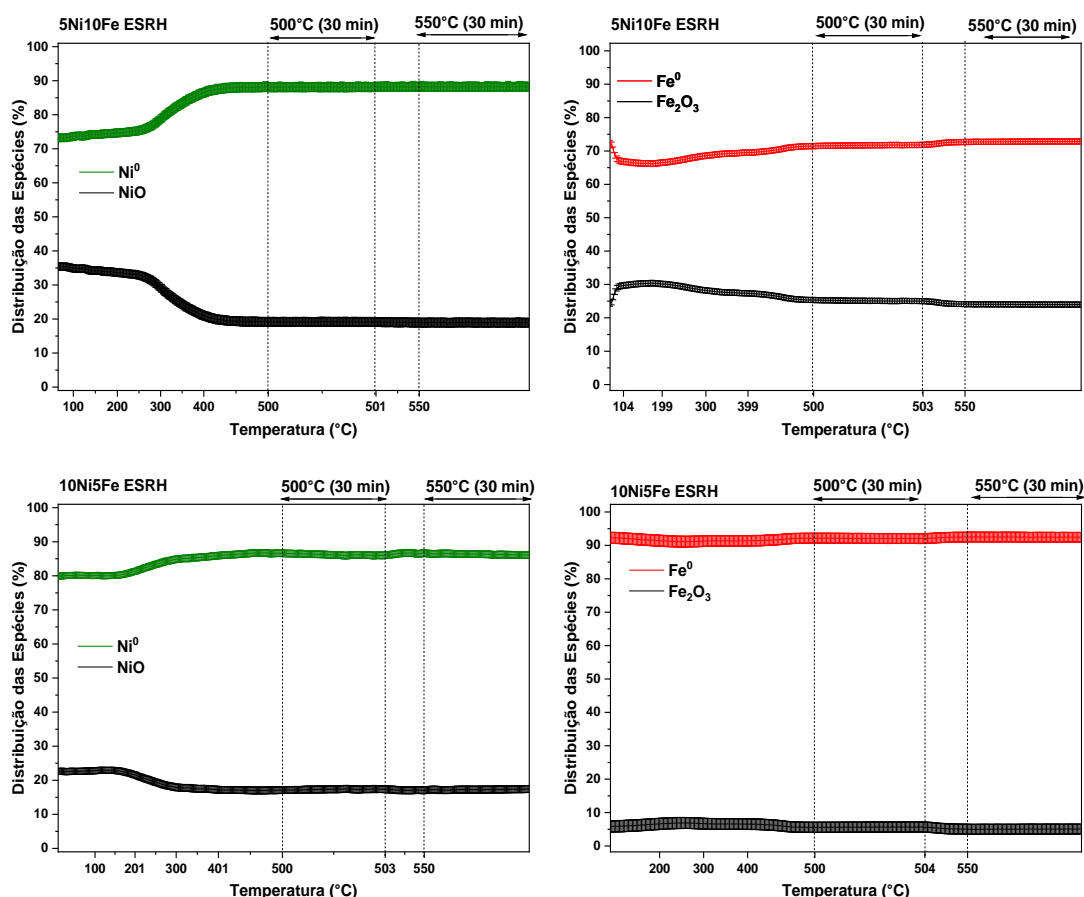
Figura 34 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES *in situ* a ESRH dos catalisadores com 8 wt.% de Ni nas bordas K do Ni e do Fe.



Fonte: própria.

A Figura 35 apresenta os resultados de combinação linear dos espectros de XANES *in situ* dos catalisadores bimetálicos de 15 wt.% carga metálica total durante a ESRH. Como ocorreu nos demais catalisadores, a introdução de H₂ reduziu a temperatura de redução das partículas em reação, aumentou a proporção de partículas na fase metal e estabilizou as partículas de ferro que tendiam a se oxidar.

Figura 35 - Resultado da combinação linear dos padrões com os dados de XANES *in situ* durante a ESRH dos catalisadores com carga metálica total de 15 wt.% nas bordas K do Ni e do Fe.



Fonte: própria.

A Tabela 5 apresenta o resumo do grau de redução obtidos através da combinação linear dos dados de XANES durante a ESRH. Embora o catalisador 15Fe esteja mais oxidado do que o catalisador 8Fe, durante o experimento a porcentagem de ferro reduzida aumenta para ambos os catalisadores e ao final a fração reduzida é similar. Nos catalisadores 8Ni e 15Ni observou-se o mesmo fenômeno que foi observado no TPR, no DRX *in situ* e nos XANES de redução e ESR, onde a presença de mais partículas e níquel facilita a redução final. Os catalisadores bimetálicos atingiram porcentagem de Ni⁰ > 86% e de Fe⁰ > 71%. A adição de H₂ aumentou o grau de redução dos catalisadores em reação, o que justifica a maior atividade em ESRH do que em ESR.

Tabela 5 - Grau de redução obtido através da combinação linear dos dados de XANES após a ESRH.

Catalisador	% Grau de Redução							
	Ni ⁰	Fe ⁰	Ni ⁰	Fe ⁰	Ni ⁰	Fe ⁰	Ni ⁰	Fe ⁰
	Início		500 °C		550 °C		Fim	
8Fe		72,6		74,5		76,8		75,9
15Fe		69,5		73,4		75,2		75,4
8Ni	78,9		83,1		81,7		81,9	
15Ni	90,4		91,3		90,7		90,8	
8Ni5Fe	82,1	85,5	90,1	86,5	90,2	87,0	90,2	87,0
8Ni8Fe	84,6	69,7	87,1	71,5	87,3	72,4	88	71,2
8Ni15Fe	88,5	69,2	93,0	75,3	93,2	76,4	93,2	75
5Ni10Fe	73,1	72,2	88,1	71,5	88,3	72,7	88,1	72,9
10Ni5Fe	79,9	92,3	86,6	92,2	86,7	92,5	86,1	92,4

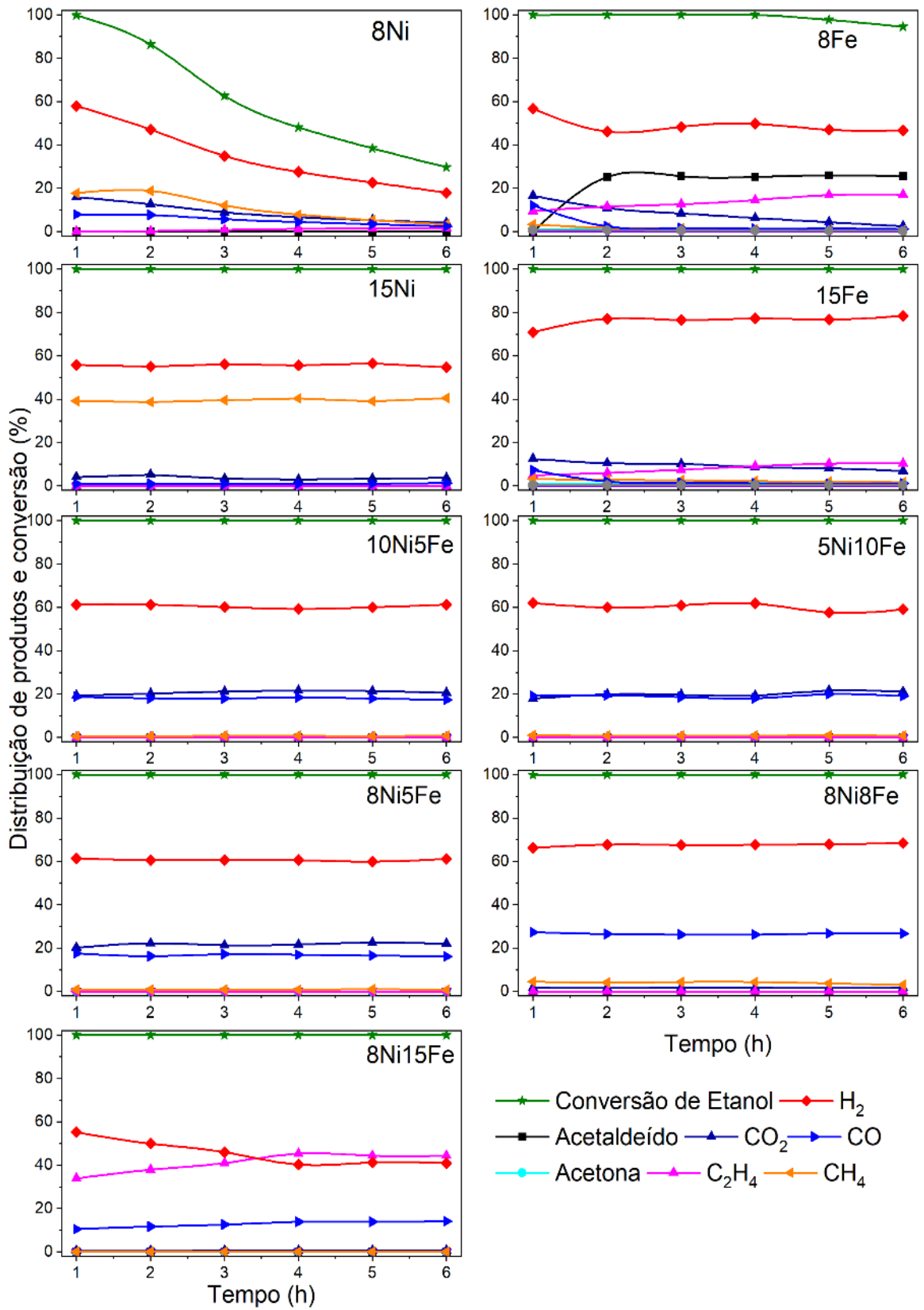
Fonte: própria.

7.3 Estabilidade

Na Figura 36 são apresentados os testes de estabilidade de 6h a 550 °C dos catalisadores na ESR. Em 550 °C a conversão do etanol foi de 100 % e não foram observadas reações paralelas nos catalisadores que continham níquel, por este motivo essa temperatura foi escolhida para os testes de estabilidade.

O catalisador 8Ni sofreu drástica redução de atividade no intervalo analisado, onde a conversão passou de 100% a 29,7%. Após 1h de reação iniciou-se a formação de eteno e acetaldeído. Embora a formação de eteno possa levar a formação de carbono encapsulado e a desativação do catalisador, a quantidade de eteno formada durante todo o intervalo foi inferior a 2% descartando que esse seja o principal motivo assim como outros estudos da literatura também observaram (ALBERTON; SOUZA; SCHMAL, 2007; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007).

Figura 36 - Teste de estabilidade de 6h dos catalisadores na ESR.



Fonte: própria.

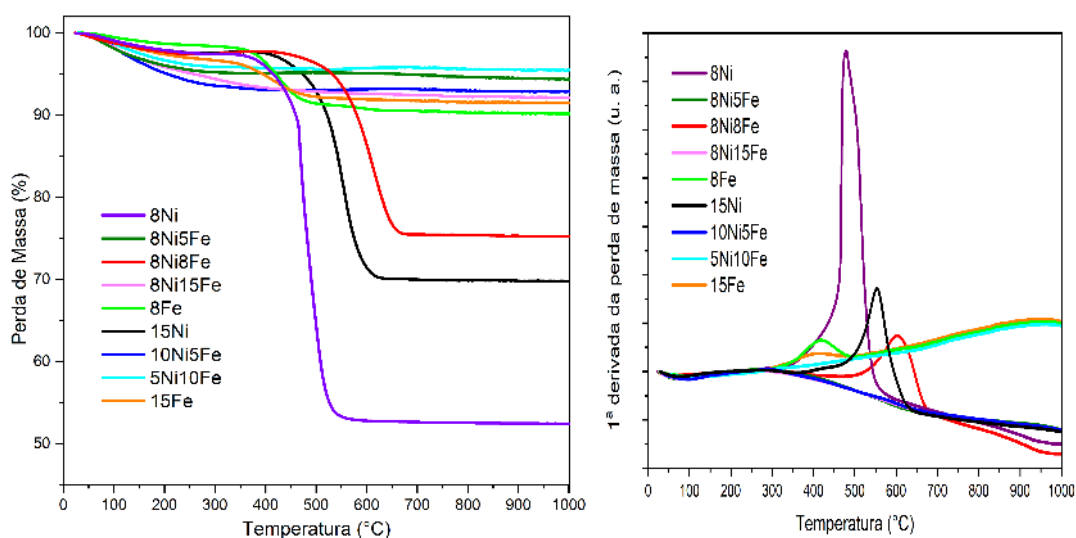
A atividade do catalisador 15Ni se manteve estável durante as 6 h de reação, porém a produção de metano deste catalisador diminuiu sua seletividade a H_2 , produto de interesse da reação. No caso do catalisador 8Ni15Fe a seletividade a H_2 foi reduzida pela formação de outro produto indesejável, o eteno indicando diminuição na efetividade em quebrar a ligação C-C (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007). Nos catalisadores 15Fe e 8Fe também se observou a menor eficiência na quebra de ligação C-C pela produção de eteno e acetaldeído. A maior proporção de ferro nessas amostras deixa a superfície mais oxidada e reduz a disponibilidade de sítios metálicos disponíveis, diminuindo a atividade na quebra de ligações C-C.

Os catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 5Ni10Fe e 10Ni5Fe mantiveram a seletividade a H_2 e a mesma distribuição de produtos durante todo o intervalo analisado.

7.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG) Pós-reforma a vapor do Etanol

Os resultados do teste de ATG estão apresentados na Figura 37

Figura 37 - ATG e DTA das amostras após teste de estabilidade de 6 horas a 550 °C na ESR.



Fonte: própria.

A perda de massa inicial, na região até 300 °C refere-se à eliminação da umidade e de impurezas superficiais (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007; SHI et al., 2011). O pequeno ganho de massa observado ocorre pela oxidação das partículas metálicas (AHMED et al., 2018; REN; ZHAO, 2019). Entre 300 e 700 °C ocorreu a queima do carbono formado durante os testes de estabilidade. As amostras 8Ni, 15Ni e 8Ni8Fe apresentaram maior

perda de massa devido à combustão de carbono. É possível perceber que há uma diferença entre a temperatura em que o carbono é eliminado, a queima ocorre em torno de 464 °C para 8Ni, 526 °C para 15Ni e em 577 °C para a amostra 8Ni8Fe. Essa diferença de temperatura tem relação com o tipo de carbono formado. Com exceção do catalisador 8Ni8Fe, os catalisadores contendo Fe formaram carbono amorfo que necessita de temperatura menor para ser oxidado, enquanto os demais catalisadores formaram carbono filamentosos, necessitando de maior temperatura para que a oxidação ocorresse (AHMED et al., 2018; KIM et al., 2017).

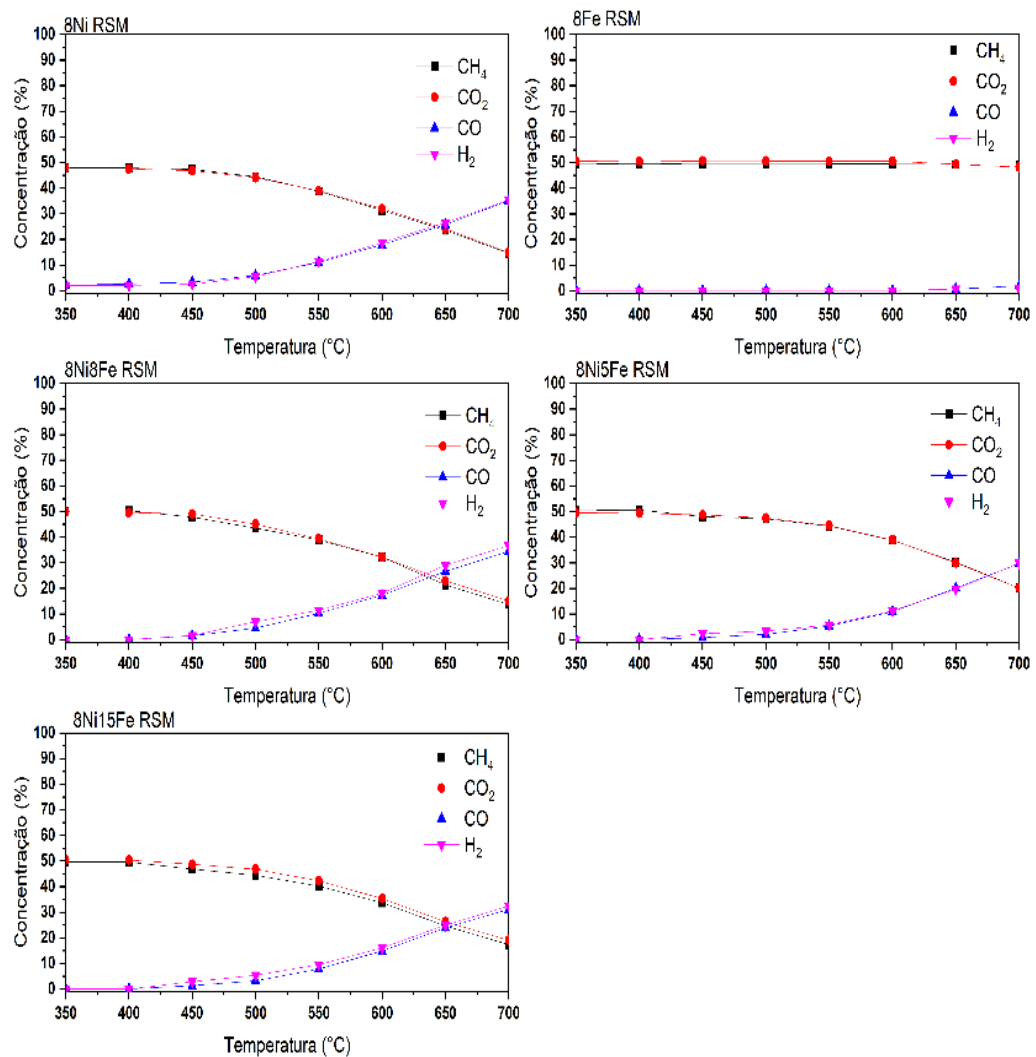
Assim como Ahmed et al. (2018) e Theofanidis et al. (2015) foi observado que a adição de ferro suprimiu a quantidade de carbono formado. A formação de óxido de ferro na superfície do catalisador foi benéfica pois auxiliou no mecanismo de oxidação do carbono formado durante a reação (YUAN et al., 2021). O catalisador 8Ni8Fe reduziu a quantidade de carbono formado em relação ao catalisador 8Ni, porém produziu menos CO₂ que os demais catalisadores bimetálicos levando a maior formação de carbono.

A baixa formação de carbono nos catalisadores 8Fe, 15Fe e 8Ni15Fe vão de acordo aos estudos que mostraram que a rota de formação de carbono via produção de etileno não é a rota principal de deposição de carbono (ALBERTON; SOUZA; SCHMAL, 2007; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007).

8 REFORMAS DO METANO

Na Figura 38 são apresentadas as concentrações dos produtos e reagentes em função da temperatura durante a reforma seca do metano. A conversão de CH_4 e de CO_2 aumentou com o aumento de temperatura para todos os catalisadores pois a reforma seca do metano é um processo endotérmico. A menor temperatura de atividade foi de $400\text{ }^\circ\text{C}$ para o catalisador 8Ni , $450\text{ }^\circ\text{C}$ nos catalisadores bimetálicos e $650\text{ }^\circ\text{C}$ para o catalisador 8Fe . A maior temperatura de ativação de todos os catalisadores na RSM do que na ESR é um indício que os catalisadores demoram mais a se reduzir em RSM do que em ESR.

Figura 38 - Concentração dos produtos e reagentes em função da temperatura na RSM (20% CO_2 , 20% CH_4 e 60% He).



Fonte: própria.

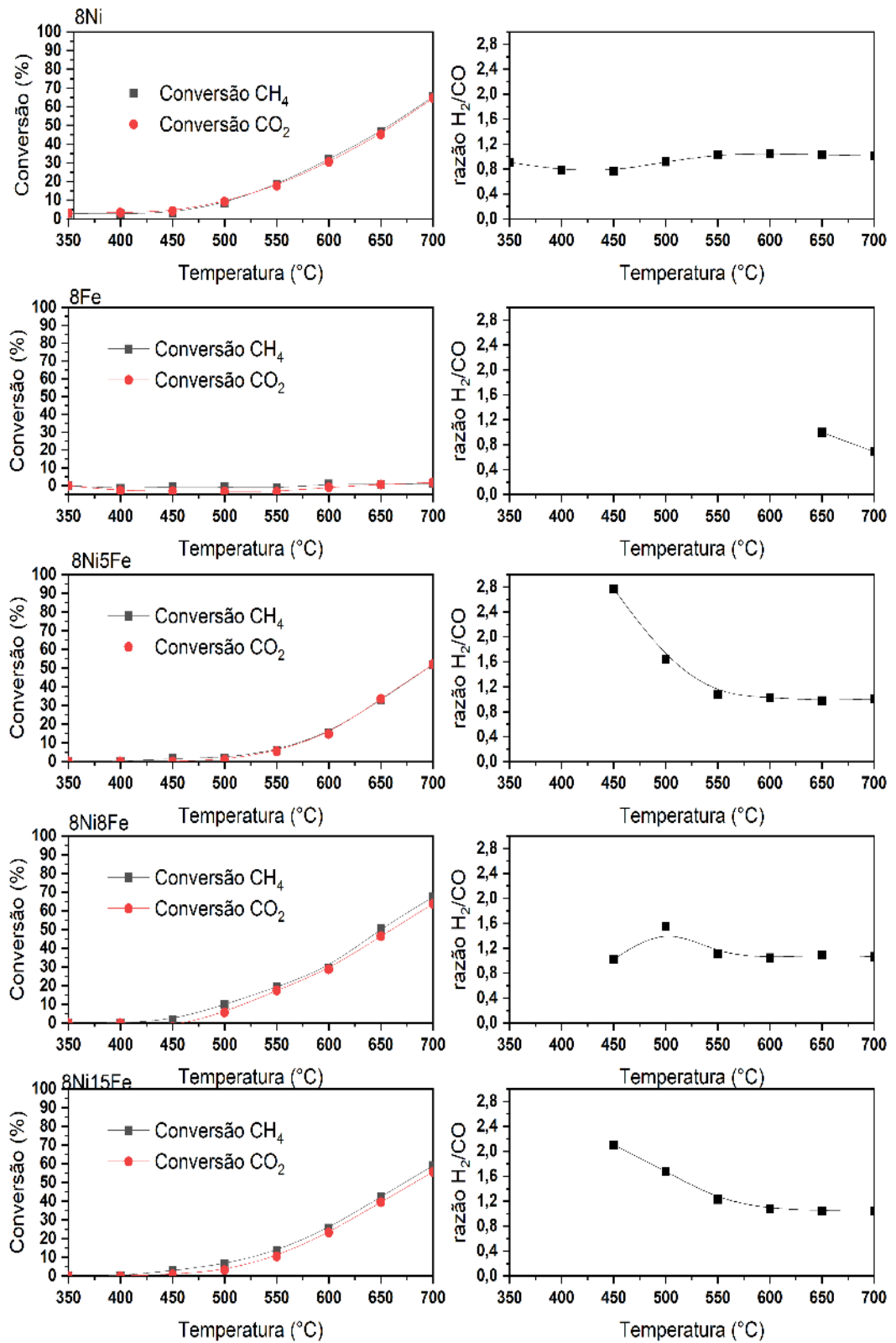
Na Figura 39 são apresentadas as conversões de CO₂ e CH₄ e a razão molar H₂/CO em função da temperatura para a reforma seca do metano. Para todos os catalisadores a razão H₂/CO seguiu a equação de BRADFORD e VANNICE (1999) para a reforma seca do metano (32).

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{\left(3 - \frac{r_{CO_2}}{r_{CH_4}}\right)}{\left(1 + \frac{r_{CO_2}}{r_{CH_4}}\right)} \quad (32)$$

Os resultados evidenciaram que a reação de deslocamento gás-água estava próxima ao equilíbrio calculado e determinando a razão H₂/CO. Quando a conversão de metano foi maior que a conversão de dióxido de carbono a reação de decomposição de metano era proeminente e a razão H₂/CO >1. Quando a conversão de dióxido de carbono foi maior, a reação de shift predominava e a razão H₂/CO <1. Nos casos em que essas conversões eram praticamente iguais, a razão H₂/CO foi próxima a 1. Alguns catalisadores obtiveram razões superiores a 1 em baixas temperaturas devido a baixíssimas conversões (menores que 3%) onde pequenas diferenças entre as conversões de metano e dióxido de carbono influenciam muito na razão H₂/CO.

A conversão de reagentes em 700 °C, temperatura de máxima conversão no intervalo analisado, aumentou na seguinte ordem: 8Fe, 8Ni5Fe, 8Ni15Fe, 8Ni e 8Ni8Fe. Na literatura é relatada a baixa atividade ou nenhuma atividade do catalisador monometálico de ferro na RSM e que quando o ferro era adicionado ao níquel ocorria aumento na atividade catalítica devido ao efeito promotor do ferro ou a formação de liga Ni-Fe (COURSON et al., 2000; KIM et al., 2017a).

Figura 39 - Conversão dos reagentes e razão molar H_2/CO em função da temperatura na RSM (20% CO_2 , 20% CH_4 e 60% He , fluxo total de 100 mL/min).



Fonte: própria.

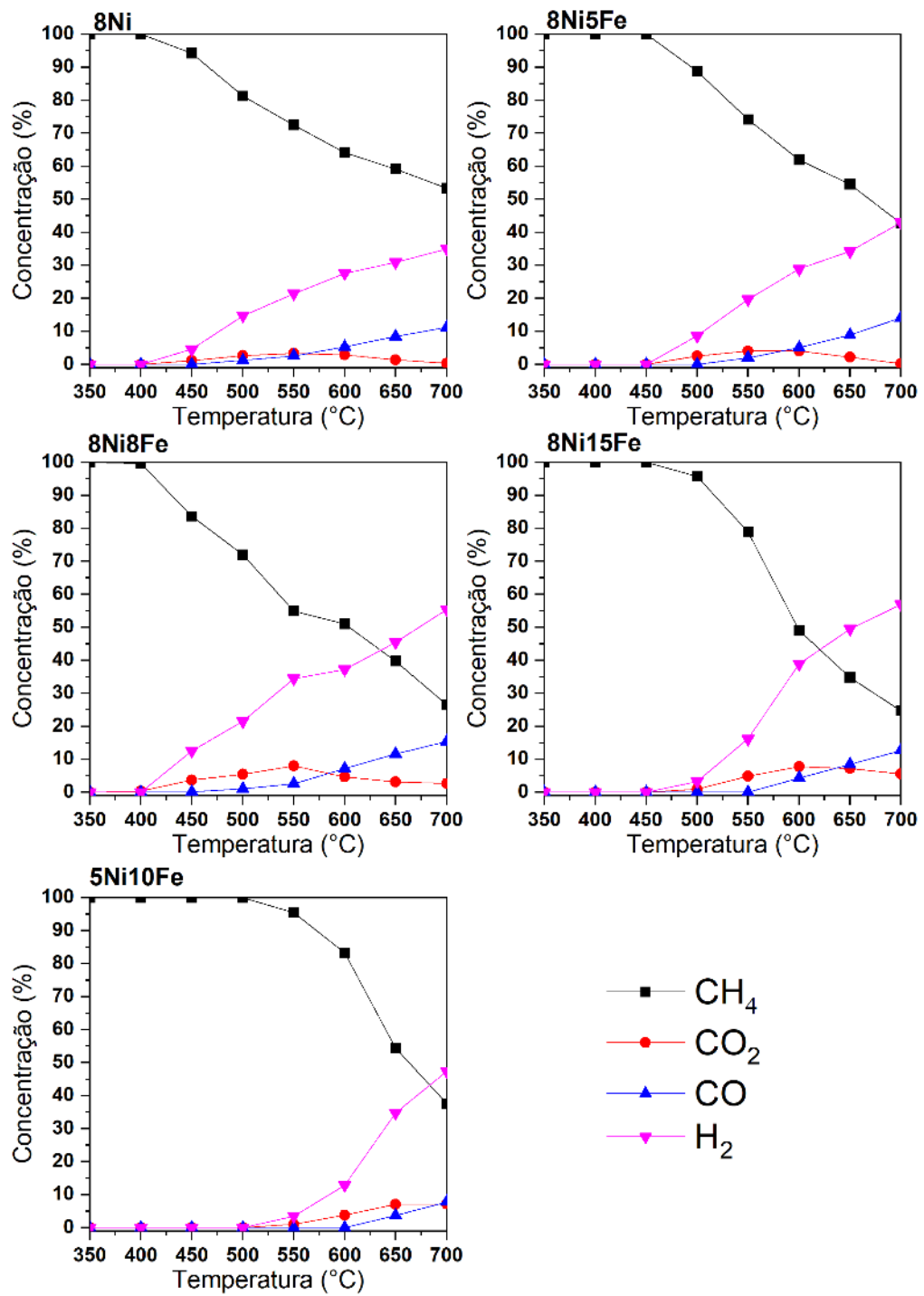
Na Figura 40 são apresentadas as concentrações dos produtos e reagentes em função da temperatura durante a reforma a vapor do metano. A conversão de CH_4 aumentou com o aumento de temperatura para todos os catalisadores pois assim como a reforma seca do metano a reforma a vapor também é um processo endotérmico. A temperatura inicial de reação na reforma a vapor apresentou comportamento parecido ao que foi observado na reforma seca. O catalisador 8Ni também apresentou atividade em menor temperatura que os demais catalisadores ($450\text{ }^\circ\text{C}$), porém o catalisador 8Ni8Fe também apresentou atividade inicial neste patamar. Aumentando a temperatura em $50\text{ }^\circ\text{C}$ iniciou-se a atividade dos catalisadores 8Ni5Fe e 8Ni15Fe. O último catalisador a apresentar atividade foi o catalisador 5Ni10Fe em $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 41 são apresentadas as conversões do metano e as razões $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ para a reforma a vapor do metano. Enquanto na reforma seca o CO_2 era reagente principal, na reforma a vapor ele é um produto e interfere na razão H_2/CO , por isso é comum representar a razão em função da soma de CO e CO_2 . Diferente do observado na reação de reforma seca, todos os catalisadores bimetálicos apresentaram maior conversão em $700\text{ }^\circ\text{C}$ do que o catalisador monometálico 8Ni. A conversão em $700\text{ }^\circ\text{C}$ aumentou na seguinte ordem 8Ni, 8Ni5Fe, 5Ni10Fe, 8Ni8Fe e 8Ni15Fe indicando que a conversão aumentou com o aumento da carga metálica total. A adição de Fe ao Ni aumentou a produção de H_2 e CO_2 pelo favorecimento da reação de water gas shift assim como observado na literatura (PARIZOTTO et al., 2009).

Equacionamento similar ao de BRADFORD e VANNICE (1999) para a reforma seca foi desenvolvido (Apêndice) para a razão molar $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ na reforma a vapor do metano resultando na Equação (33). A razão molar $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ seguiu o equacionamento de equilíbrio e diminuiu com o aumento da temperatura porque a reação de shift é favorecida em baixas temperaturas.

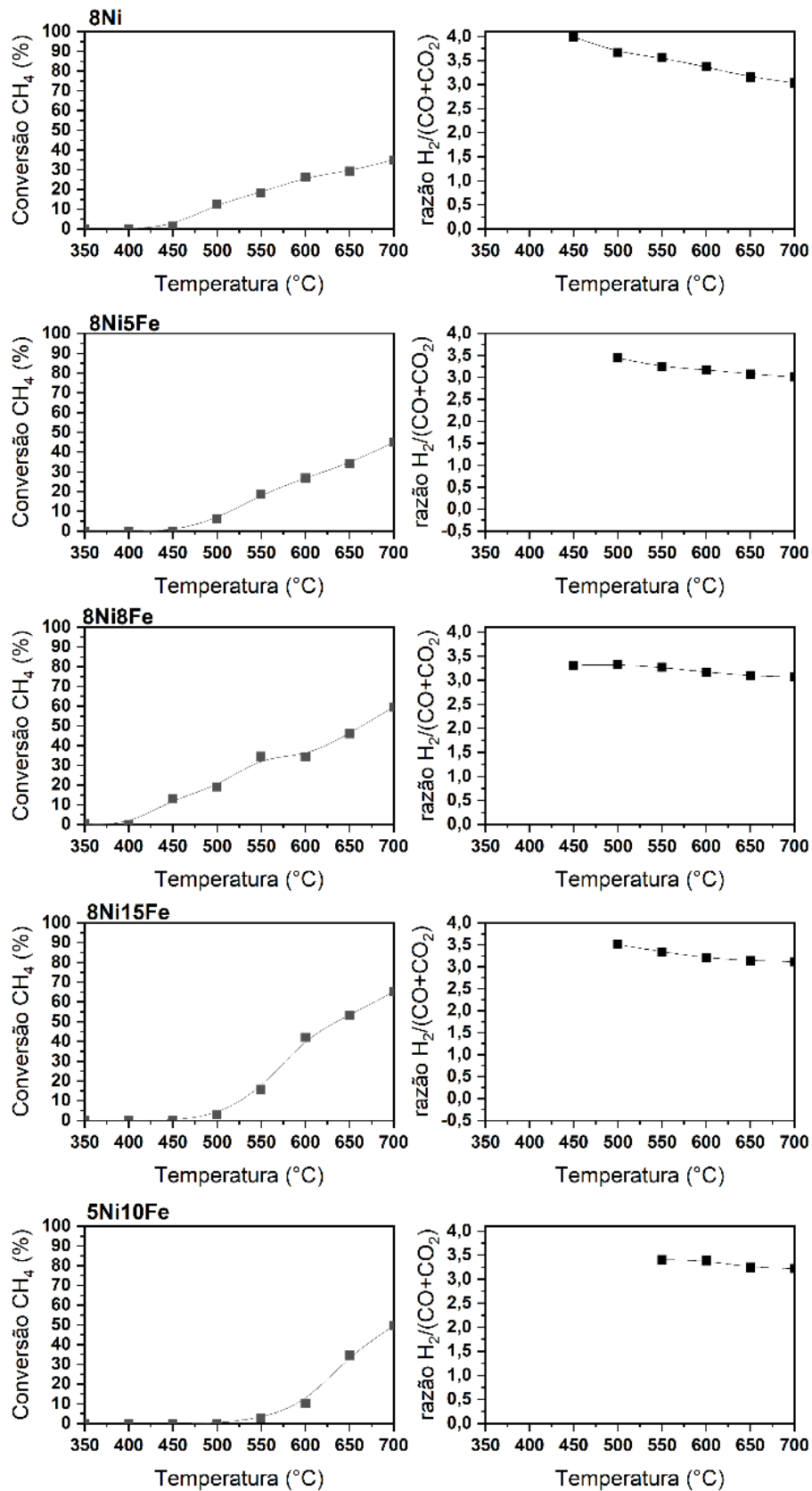
$$\frac{\text{H}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} = \frac{\left(3F_{\text{CH}_4\text{consumido}} + F_{\text{CO}_2\text{produzido}}\right)}{F_{\text{CH}_4\text{consumido}}} v \quad (33)$$

Figura 40 - Concentração dos produtos e reagentes em função da temperatura na RVM (20% H₂O, 20% CH₄ e 60% He, fluxo total de 100 mL/min).



Fonte: própria.

Figura 41 - Conversão dos reagentes e razão molar $H_2/(CO+CO_2)$ em função da temperatura na RVM (20% H_2O , 20% CH_4 e 60% He , fluxo total de 100 mL/min).

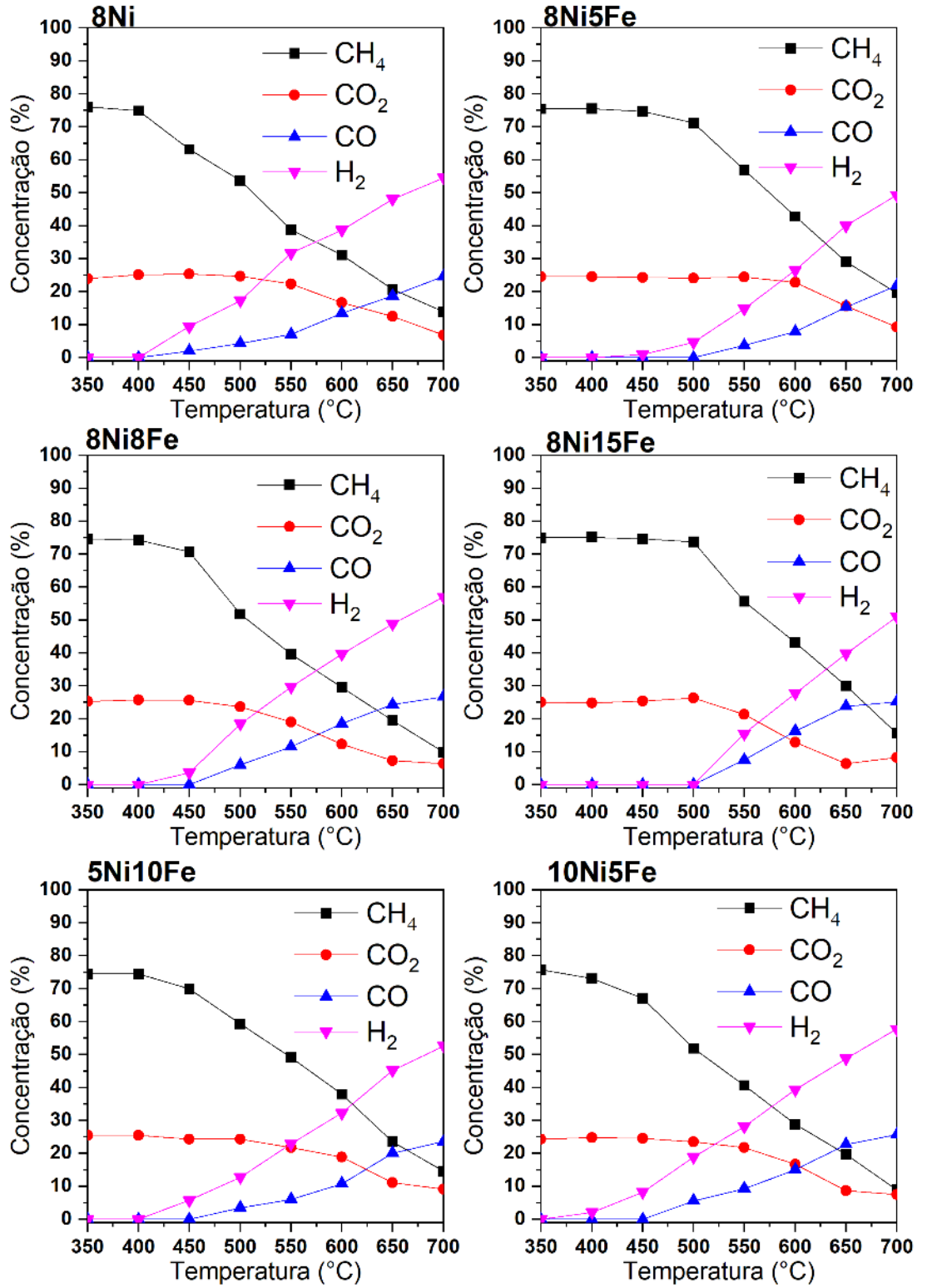


Fonte: própria.

Na Figura 42 são apresentadas as concentrações de produtos e reagentes em função da temperatura para a BRM. A temperatura de atividade inicial foi de 400 °C para 8Ni, 450 °C para 8Ni5Fe, 5Ni10Fe, 8Ni8Fe e 10Ni5Fe e de 550°C para 8Ni15Fe.

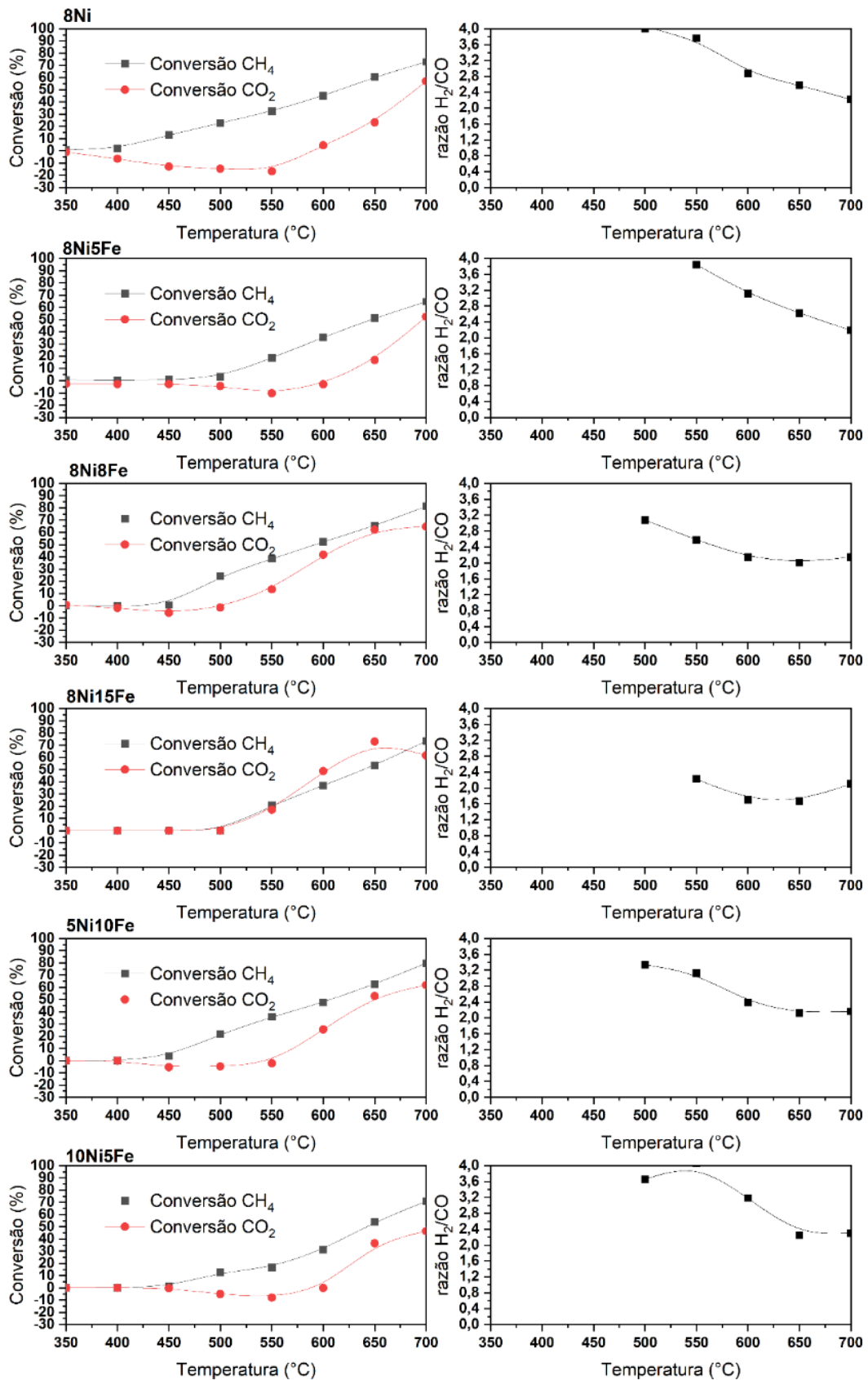
Na Figura 43 são apresentadas as conversões dos reagentes e a razão H₂/CO em função da temperatura. No início do processo de bireforma a conversão de CO₂ é negativa porque o CO produzido é consumido para a redução dos óxidos e pela ocorrência preferencial das reações de reforma a vapor e shift (GALVITA et al., 2015). A razão H₂/CO está de acordo com o equacionamento desenvolvido (Apêndice) para a bireforma do metano que chegou ao mesmo resultado da Equação (32). A razão H₂/CO aumentou com a temperatura e ficou em torno de 2 (razão de metgas) em 700 °C. A conversão do metano em 700 °C aumentou na seguinte ordem crescente: 8Ni5Fe, 5Ni10Fe, 8Ni, 8Ni15Fe, 10Ni5Fe e 8Ni8Fe. Já a ordem crescente de conversão do CO₂ foi 5Ni10Fe, 8Ni5Fe, 8Ni, 8Ni15Fe=10Ni5Fe e 8Ni8Fe.

Figura 42 - Concentração dos produtos e reagentes em função da temperatura na BRM (13,7% H₂O, 6,7% CO₂, 20% CH₄ e 60% He, fluxo total de 100 mL/min).



Fonte: própria.

Figura 43 - Conversão dos reagentes e razão molar H_2/CO em função da temperatura na BRM (13,7 % H_2O , 6,7% CO_2 , 20% CH_4 e 60% He, fluxo total de 100 mL/min).



Fonte: própria.

9 COMPORTAMENTO CATALÍTICO

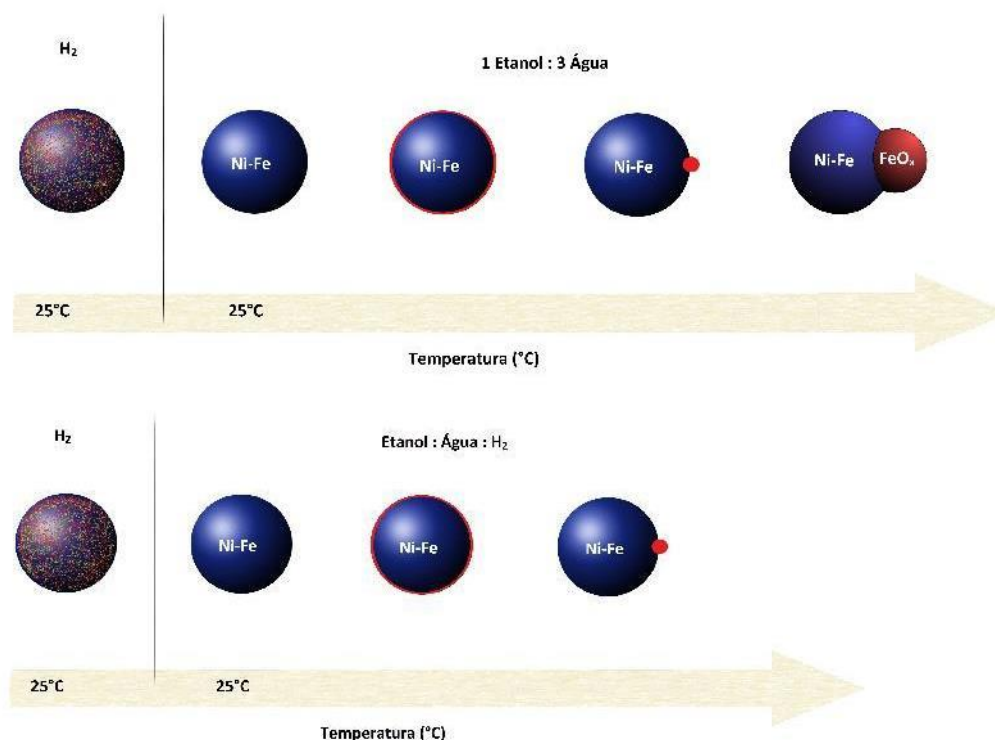
O processo de ativação em H_2 reduziu a maior parte das partículas dos catalisadores e formou a liga NiFe nos catalisadores bimetálicos, porém ao final do processo ainda existiam óxidos de Ni e de Fe. Quando estes catalisadores eram colocados em contato com os diferentes meios reacionais estudados ocorreram modificações nas frações reduzidas de Ni^0 e Fe^0 em função da temperatura e da proporção Ni:Fe das amostras.

O meio reacional teve forte influência na atividade e estabilidade da estrutura dos catalisadores durante os testes de ESR e ESRH. Em baixas temperaturas de ESR a atividade era menor e as partículas de Ni e de Fe eram parcialmente oxidadas pelos reagentes da alimentação. Com o aumento de temperatura essas partículas eram reduzidas em reação e a atividade aumentava. A temperatura em que essa redução ocorria e o grau de redução variavam com a composição do meio reacional, com a adição de Fe e com a proporção Ni:Fe. O meio ESRH antecipava a redução das nanopartículas, aumentava a atividade em baixas temperatura pelo aumento da fração de partículas reduzidas e estabiliza as partículas de ferro que tendiam a se oxidar nas condições de ESR. Estes resultados mostram que a atividade catalítica está relacionada a quantidade de sítios metálicos disponíveis e mostram a influência da atmosfera reacional no desempenho catalítico.

Na Figura 44 são apresentadas as modificações estruturais que ocorrem nos catalisadores bimetálicos durante a ESR e ESRH. Após a etapa de redução é formada a liga NiFe com óxidos de ferro e de níquel em sua superfície, a quantidade de óxido e a fase óxida presente dependiam da proporção Ni:Fe. Quando $Ni > Fe$ foi observada a presença NiO junto à liga, quando $Ni < Fe$ o óxido presente era o Fe_3O_4 . Quando esta liga entrava em contato com o vapor da alimentação parte das partículas metálicas eram oxidadas. A fração que era oxidada dependia da proporção Ni:Fe, da temperatura de reação e do meio reacional.

Em temperaturas mais baixas o grau de redução das partículas era menor e com o aumento da temperatura estas partículas voltavam a se reduzir em reação. A temperatura de redução das partículas de níquel era inferior à das partículas de ferro. A presença do ferro facilitou a redução do níquel em reação, porém nos catalisadores com maior proporção de ferro a quantidade de ferro oxidada era maior. Parte do ferro segregou da liga na forma de óxidos durante a ESR. O meio ESRH facilitou a redução das partículas metálicas, estabilizando a estrutura do catalisador e reduzindo a segregação do ferro da liga NiFe. Não ocorreu o rompimento da liga durante ESR e ESRH.

Figura 44 - Modificação estrutural dos catalisadores Ni-Fe durante a ESR e ESRH.

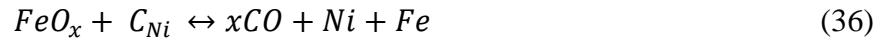


Fonte: própria.

Vários estudos demonstraram que embora a liga NiFe fosse a fase ativa nas reações de reforma, ela não era responsável pela redução na produção de carbono (KIM et al., 2017a; THEOFANIDIS et al., 2015, 2019). A redução da deposição de carbono na reação de reforma a vapor do etanol pode ser explicada pela formação de FeO_x na superfície catalítica. Alguns autores observaram que a presença de alguns óxidos nas superfícies metálicas ativas era benéfica ao sistema como um todo.

Em seu estudo sobre reforma seca do metano, Theofanidis et al. (2015) observaram que a adição de ferro ao níquel aumentava a conversão de CO_2 até razões $Fe/Ni \leq 0,7$. Adições maiores de ferro reduziam a atividade catalítica, ou seja, o acréscimo de ferro era capaz de promover ou suprimir a atividade catalítica. Além de alterar a atividade, o Fe também inibia a desativação do Ni^0 pelo depósito de carbono. Quando o metano entrava em contato com o catalisador monometálico de níquel, formava alta quantidade de carbono encapsulado. Quando o monometálico de ferro era posto em contato com o CO_2 , o ferro era oxidado. No caso do catalisador bimetálico, os óxidos de ferro formados consumiam o carbono formado, reduzindo a deposição de carbono e a inativação dos sítios de níquel metálico. O mecanismo de formação

e oxidação do carbono do processo de reforma seca do metano em catalisadores bimetálicos Ni-Fe proposto pelos autores está descrito nas equações (34) a (37).



Mecanismo similar foi proposto para explicar a redução de carbono quando adicionava-se ferro ao catalisador Ni/Mg_xAl_yO_z, onde a primeira etapa é igual a equação (34), porém é seguida pelas etapas (38) e (39), diferenciado-se ao mecanismo anterior ao formar apenas um tipo de óxido de ferro e que o óxido de ferro formado era reduzido pelo carbono depositado, não pelo hidrogênio produzido (KIM et al., 2017a). Além deste mecanismo, a distribuição homogênea dos átomos de Ni e de Fe na superfície da liga NiFe e a diluição dos sítios ativos de Ni pelo Fe podem ter sido responsáveis pela redução da formação de coque.



Abe et al. (2018) estudaram a reforma seca do metano utilizando minério de ferro do tipo limonita com catalisadores Ni/Al₂O₃ reduzidos em hidrogênio, sem reduzir e sem reduzir com corrente de hidrogênio em reação. A corrente de reagentes era composta por 10% CH₄, 10% CO₂ e 80% Ar nos processos sem e com ativação em hidrogênio e 10% CH₄, 10% CO₂, 10% H₂ e 70% Ar no processo com corrente de hidrogênio em reação. Eles observaram que $x_{CH_4} e x_{CO_2}$ do meio pré-reduzido < $x_{CH_4} e x_{CO_2}$ meio sem pré-redução < $x_{CH_4} e x_{CO_2}$ com corrente adicional de H₂. Uma vez que a área superficial apresentava valores bem próximos nestes meios, eles justificaram essa diferença de atividade pela diferença dos estados de oxidação do minério de ferro em reação. No meio que tinha corrente adicional de hidrogênio foi constatada a presença de ferro metálico e formação de liga γ -Ni-Fe enquanto nos meios pré-reduzido e não-reduzido foi detectada a presença da mistura dos óxidos de ferro Fe₃O₄ e FeO após 6h de reação. Estes resultados corroboram com os resultados deste trabalho em que o meio com adição de hidrogênio apresentou maior atividade do que o meio sem hidrogênio na reforma a vapor do etanol devido ao maior grau de redução nestes testes.

A atividade inicial na ESR ocorreu acima de 250 °C. Quando estes mesmos catalisadores foram colocados nas reações de reforma do metano ocorreu um aumento da temperatura inicial de atividade para 400 °C na RSM e 450 °C nas RVM e BRM. A literatura mostra que as fases ativas nas reformas do metano são o níquel e a liga NiFe na forma metálica e que a formação de óxidos de ferro ajuda na redução da formação de carbono. Estudos adicionais seriam necessários para comprovar a diferença entre os estados de oxidação dos catalisadores nas RSM, RVM e BRM, mas os resultados de atividade em função do estado de oxidação nas reformas a vapor do etanol indicam que os catalisadores estão mais oxidados nas reformas do metano do que estavam nas reformas do etanol. Também pode ser um indicativo de que a adição de ferro aumento o grau de redução dos catalisadores na RVM uma vez que a conversão do metano em 700 °C foi proporcional a adição de ferro no catalisador e a carga metálica total. No caso da DRM e BRM isso não pode ser inferido uma vez que a variação da atividade não é proporcional nem a adição de ferro, nem a carga metálica total. A literatura mostra que enquanto o níquel é favorável a redução em CH₄, o ferro pode ser reduzido em CH₄ ou oxidado na presença de CO₂ (PALMER et al., 2020). Essa diferença de comportamento do níquel e do ferro ajuda a interpretar melhor os resultados das reformas do metano, onde a redução do níquel é favorável nos três processos de reforma e a redução do ferro é favorável na RVM enquanto em RSM e BRM, reações que contém CO₂ e CH₄ na alimentação, ocorre a disputa dos reagentes pelos sítios de ferro.

10 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou o comportamento de catalisadores Ni-Fe/MgAl₂O₄ em função da composição do meio reacional e da proporção Ni:Fe. O suporte obteve boa área superficial e não apresentou as fases Al e Mg segregadas. Foram feitos dois conjuntos de catalisadores, o primeiro com 8 wt.% de Ni e carga metálica total variando entre 8 e 23% e o segundo com carga metálica total de 15 wt.% variando-se a proporção entre Ni e Fe. Os difratogramas de raios X mostraram que a intensidade e presença das fases Fe₂O₃, NiO e NiFe₂O₄ está relacionada a proporção desses óxidos nas amostras. Catalisadores monometálicos de níquel e bimetálicos com proporção de Ni>Fe apresentaram a fase NiO, catalisadores monometálicos de ferro e proporção Ni<Fe apresentaram Fe₂O₃. A fase NiFe₂O₄ estava presente em todos os catalisadores bimetálicos.

Os catalisadores foram aplicados nas reações de ESR, ESRH, RSM, RVM e BRM avaliando-se a atividade e seletividade catalítica em diferentes atmosferas reacionais. Os catalisadores de Ni e Ni-Fe foram seletivos a produção de syngas e ativos nas diferentes reformas do metano estudadas. A adição de ferro ao níquel teve como objetivo diminuir a seletividade a carbono e formação de metano. As análises de DRX e XANES *in situ* permitiram compreender os mecanismos que justificam os resultados de atividade catalítica.

Nos testes de ESR os catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni e 15Ni a atividade iniciou-se em 250 °C. Nos demais catalisadores bimetálicos a formação de produtos teve início acima de 250 °C e nos catalisadores de ferro acima de 400 °C. O meio ESRH, que é uma modificação de ESR pela adição de H₂, apresentou deslocamento da conversão máxima de etanol e da temperatura inicial de formação de produtos para temperaturas mais baixas em todos os catalisadores.

Os resultados dos experimentos *in situ* mostraram que após o processo de redução há a formação da liga NiFe enriquecida com Fe ou Ni dependendo da proporção Ni:Fe do catalisador sintetizado e que a maior parte das nanopartículas se encontravam na forma metálica. Quando o catalisador reduzido era colocado em contato com os reagentes da ESR e ESRH ocorria uma modificação em seu grau de redução. Essa modificação era responsável pelo comportamento catalítico e influenciada pela proporção Ni:Fe e pelo ambiente reacional. No meio ESR o mecanismo redox das partículas do catalisador era mais proeminente do que no meio ESRH, fazendo com que mais partículas se oxidassem e que a atividade a baixas temperaturas fosse menor em ESR do que em ESRH. O meio ESRH promoveu uma maior estabilização do estado de oxidação, reduzindo as nanopartículas metálicas em temperaturas menores e aumentando a atividade catalítica em baixas temperaturas. Embora parte do ferro

tenha se oxidado durante os testes, a oxidação parcial do ferro se mostrou benéfica porque diminuía a deposição de carbono e aumentava a estabilidade em reação em relação ao catalisador que possuía apenas níquel em sua composição. Estes resultados evidenciaram que as partículas NiFe se modificam em reação, onde parte do Fe migra para a superfície formando FeO_x .

Este trabalho mostrou que a adição de ferro ao catalisador $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ pode ser benéfica no aumento de atividade e estabilidade destes catalisadores quando aplicados nos processos de ESR, ESRH, RSM, RVM e BRM.

11 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o estudo dos catalisadores de Ni-Fe nas reações de reforma sugere-se trabalhar com diferentes razões NiFe, próximas das diferentes ligas conhecidas para avaliar se estas ligas apresentam atividade, seletividade e estabilidade diferentes em reação.

Sugere-se também alterar a proporção de CO₂ e de vapor de água na BRM estudando a variação da seletividade em função da razão CO₂+H₂O/CH₄ a fim de obter razão H₂/CO próxima a do metgas, de reduzir a produção de carbono pela adição de oxidante e de desfavorecer a reação reversa de shift.

REFERÊNCIAS

- ABE, K. et al. Effects of reduction on the catalytic performance of limonite ore. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1489–1495, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.032>>.
- ABELLÓ, S.; BOLSHAK, E.; MONTANÉ, D. Ni-Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 261–274, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.035>>.
- AHMED, T. et al. Investigation of Ni/Fe/Mg zeolite-supported catalysts in steam reforming of tar using simulated-toluene as model compound. **Fuel**, v. 211, n. June 2017, p. 566–571, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.051>>.
- AL-FATESH, A. S. et al. Decomposition of methane over alumina supported Fe and Ni-Fe bimetallic catalyst: Effect of preparation procedure and calcination temperature. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 2, p. 239–247, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.05.001>>.
- ALBERTON, A. L.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 123, p. 257–264, 2007.
- ALI, B. et al. Non-supported nickel-based coral sponge-like porous magnetic alloys for catalytic production of syngas and carbon bio-nanofilaments via a biogas decomposition approach. **Nanomaterials**, v. 8, n. 12, p. 1–28, 2018.
- ANDONOVA, S. et al. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3–4, p. 346–360, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.029>>.
- ARAGAO, I. B.; BUENO, J. M. C.; ZANCHET, D. Platinum clusters deposited on maghemite applied to preferential oxidation of CO under hydrogen rich conditions (PROX-CO). **Applied Catalysis A: General**, v. 568, n. April, p. 86–94, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.014>>.
- ÁVILA-NETO, C. N. et al. 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**, v. 307, p. 222–237, 2013.
- BALI, A. et al. Bio-oil steam reforming over a mining residue functionalized with Ni as

- catalyst: Ni-UGSO. **Catalysts**, v. 8, n. 1, p. 1–25, 2018.
- BENRABAA, R. et al. Structure, reactivity and catalytic properties of nanoparticles of nickel ferrite in the dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 203, p. 188–195, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.002>>.
- BENRABAA, Rafik et al. Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 595–604, 2012.
- BOLSHAK, E.; ABELLÓ, S.; MONTANÉ, D. Ethanol steam reforming over Ni–Fe-based hydrotalcites: Effect of iron content and reaction temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 5594–5604, maio 2013. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84876730947&partnerID=tZOtx3y1>>. Acesso em: 18 set. 2015.
- BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ reforming of CH₄ over supported Ru catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 183, n. 1, p. 69–75, 1999.
- BRAGA, A. H. et al. Effects of Co Addition to Supported Ni Catalysts on Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 12, p. 12814–12825, 2018.
- BRAGA, A. H.; OLIVEIRA, D. C. De; et al. Role of particle size, composition and structure of Co-Ni nanoparticles in the catalytic properties for steam reforming of ethanol addressed by X-ray spectroscopies. p. 1–36, 2016.
- BRAGA, A. H.; SODRÉ, E. R.; et al. 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**, v. 195, p. 16–28, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.047>>.
- BRAGA, A. H. et al. Steam reforming of ethanol using Ni-Co catalysts supported on MgAl₂O₄: Structural study and catalytic properties at different temperatures. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 4, p. 2047–2061, 2021.
- Brasil alcança a maior produção de etanol da história.** Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2020/04/brasil-alcanca-a-maior-producao-de-etanol-da-historia/>>. Acesso em: 2 out. 2021.
- CEZAR, J. C. et al. Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNLS: Investigation on strongly correlated metal oxides. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 17, n. 1, p. 93–102, 2010.
- CHAIPRASERT, P.; VITIDSANT, T. Effects of promoters on biomass gasification using

nickel/dolomite catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 6, p. 1545–1549, 2009.

CHAMOUMI, M. et al. Dry reforming of methane with a new catalyst derived from a negative value mining residue spinellized with nickel. **Catalysis Today**, v. 291, p. 86–98, 2017.

CHIOU, J. Y. Z. et al. Effect of Co, Fe and Rh addition on coke deposition of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 35, p. 20689–20699, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.141>>.

COMAS, J. et al. Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 11–15, 2006.

CORTEZ, O. A. et al. Fe-Ni Alloy Synthesis Based on Nitrates Thermal Decomposition Followed by H₂ Reduction. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 45, n. 6, p. 2033–2039, 2014.

COURSON, C. et al. Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming. **Catalysis Today**, Finally, in some areas the smooth support is observed and the formation of plans begins like on the olivine calcined at 1100°C ????, v. 63, n. 2–4, p. 427–437, 2000.

CRUZ, I. O. et al. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 15, p. 2606–2611, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736708003105>>.

DANTAS, C. **Mudanças Recentes No Clima Causadas Pelo Homem Não Têm Precedentes, Aponta Relatório Da Onu**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/aquecimento-global/noticia/2021/08/09/influencia-humana-e-responsavel-por-alta-de-107c-na-temperatura-global-estima-relatorio-do-ipcc-orgao-da-onu.ghtml>>. Acesso em: 16 ago. 2021.

DE LIMA, S. M. et al. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, n. 1–2, p. 95–113, 2009.

_____. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 2, p. 356–368, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.025>>.

DENG, D. et al. Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen

Reduction Reaction. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 1, p. 371–375, 2013.

ENHESSARI, M. FeAl₂O₄ Nanopowders; Structural Analysis and Band Gap Energy. **High Temperature Materials and Processes**, v. 36, n. 8, p. 789–793, 2017.

EPA. **Climate Change Indicators: Global Greenhouse Gas Emissions**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-global-greenhouse-gas-emissions%0A>>. Acesso em: 18 dez. 2021.

FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 439–452, 2004.

FIGUEROA, S. J. A.; PRESTIPINO, C. PrestoPronto: A code devoted to handling large data sets. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 712, n. 1, p. 12–16, 2016.

GALVITA, V. V. et al. Catalyst-assisted chemical looping for CO₂ conversion to CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 184–191, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314005347>>.

GE, X.; LI, M.; SHEN, J. The reduction of Mg-Fe-O and Mg-Fe-Al-O complex oxides studied by temperature-programmed reduction combined with in Situ Mössbauer spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 161, n. 1, p. 38–44, 2001.

GLOBAL MONITORING LABORATORY. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>>. Acesso em: 10 ago. 2021a.

_____. **Trends in Atmospheric Methane**. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/>. Acesso em: 10 ago. 2021b.

HECK, A. L. et al. Synthesis of MgAl₂O₄ spinel via “sol-gel”. **Cerâmica**, v. 51, p. 117–120, 2005.

HORN, R.; SCHLÖGL, R. Methane Activation by Heterogeneous Catalysis. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 23–39, 2015.

HUANG, L. et al. Effect of iron on durability of nickel-based catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 24, p. 7448–7456, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.062>>.

_____. Fe promoted Ni-Ce/Al₂O₃ in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. **Catalysis Letters**, v. 130, n. 3–4, p. 432–439, 2009.

_____. Hydrogen production through auto-thermal reforming of bio-ethanol over Co-based catalysts: effect of iron in Co/Al₂O₃ catalysts. **International Journal of Hydrogen**

Energy, v. 35, n. 3, p. 1138–1146, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.063>>.

HUBBARD, C. R.; SNYDER, R. L. RIR — Measurement and Use in Quantitative XRD. **Powder Diffraction**, v. 3, n. 2, p. 74–77, 1988.

IEA. **Futur. Hydrog. The Future of Hydrogen**. [S.l.: s.n.], 2019.

IQBAL, M. J.; FAROOQ, S. Effect of doping of divalent and trivalent metal ions on the structural and electrical properties of magnesium aluminate. **Materials Science and Engineering B**, v. 136, n. 2–3, p. 140–147, 2007.

KAJAMA, M. N. Hydrogen permeation using nanostructured silica membranes. **Sustainable Development and Planning VII**, v. 1, n. June, p. 447–456, 2015.

KAMEL ATTAR KAR, M.; MANTEGHI, F.; FAZAELI, R. Synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles by organic surfactants-assisted sol-gel auto-combustion method, characterization and determination of band gap. 30 out. 2015, Basel, Switzerland: MDPI, 30 out. 2015. p. a046. Disponível em: <<http://sciforum.net/conference/ecsoc-19/paper/3071>>.

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

_____. Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 5, p. 1937–1949, 2017b.

KOIKE, M. et al. A highly active and coke-resistant steam reforming catalyst comprising uniform nickel-iron alloy nanoparticles. **ChemSusChem**, v. 5, n. 12, p. 2312–2314, 2012.

KUMAR, N. et al. Bi-reforming of methane on Ni-based pyrochlore catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 517, p. 211–216, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.016>>.

LE SACHÉ, E. et al. Flexible syngas production using a La₂Zr_{2-x}Ni_xO_{7-δ} pyrochlore-double perovskite catalyst: Towards a direct route for gas phase CO₂ recycling. **Catalysis Today**, n. October 2018, p. 0–1, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.039>>.

LI, C.; CHEN, Y. W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 2, p. 457–465, 1995.

LI, D. et al. Regenerability of hydrotalcite-derived nickel-iron alloy nanoparticles for syngas production from biomass tar. **ChemSusChem**, v. 7, n. 2, p. 510–522, 2014.

- LI, K. et al. Methane on-cell reforming in nickel-iron alloy supported solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 446–451, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315004784>>.
- LI, T. et al. Study on an iron-nickel bimetallic Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 118, p. 117–124, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.015>>.
- LIBERATORI, J. W. C. et al. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, p. 197–204, 2007.
- LIU, H. et al. Catalytic cracking of tar derived from rice hull gasification over palygorskite-supported Fe and Ni. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363–364, p. 304–310, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.005>>.
- LUCREDIO, A. F.; BELLIDO, J. A.; ASSAF, E. M. Cobalt catalysts derived from hydrotalcite-type precursors applied to steam reforming of ethanol. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 14, p. 1286–1290, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736711001580>>.
- LUCREDIO, A. F.; JERKIEWICZ, G.; ASSAF, E. M. Cobalt catalysts promoted with cerium and lanthanum applied to partial oxidation of methane reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 1–2, p. 106–111, 2008.
- MALLIKARJUN, G. et al. Hydrogen rich syngas production by bi-reforming of methane with CO₂ over Ni supported on CeO₂-SrO mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, n. July 2019, p. 1–7, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.005>>.
- MARGOSSIAN, T. et al. Supported bimetallic NiFe nanoparticles through colloid synthesis for improved dry reforming performance. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 10, p. 6942–6948, 2017.
- MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 1, p. 10–15, 2005.
- MIZUNO, S. C. M. et al. Steam reforming of acetic acid over MgAl₂O₄-supported Co and Ni catalysts: Effect of the composition of Ni/Co and reactants on reaction pathways. **Catalysis Today**, v. 296, n. March, p. 144–153, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.023>>.
- MORE, A.; BHAVSAR, S.; VESER, G. Iron–Nickel Alloys for Carbon Dioxide Activation by Chemical Looping Dry Reforming of Methane. **Energy Technology**, v. 4, n. 10, p. 1147–1157, 2016.
- OLAH, G. A. et al. Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon

dioxide exclusively to metgas (CO-2H₂) for methanol and hydrocarbon synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 2, p. 648–650, 2013a.

_____. Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas (CO-2H₂) for methanol and hydrocarbon synthesis - SI. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 2, p. 648–650, 2013b.

OYAMA, S. T. et al. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 10444–10450, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.149>>.

ÖZDEMİR, H.; FARUK ÖKSÜZÖMER, M. A.; ALI GÜRKAYNAK, M. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 22, p. 12147–12160, 2010.

PALMER, C. et al. Dry reforming of methane catalysed by molten metal alloys. **Nature Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 83–89, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41929-019-0416-2>>.

PARIZOTTO, N. V. et al. The effects of Pt promotion on the oxi-reduction properties of alumina supported nickel catalysts for oxidative steam-reforming of methane: Temperature-resolved XAFS analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 1, p. 122–129, 2009.

PINEAU, A.; KANARI, N.; GABALLAH, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. Part I: Low temperature reduction of hematite. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 1, p. 89–100, 2006.

PORTUGAL, U. L. et al. CO₂ reforming of CH₄ over Rh-containing catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 184, n. 1–2, p. 311–322, 2002.

PUDUKUDY, M. et al. Non-oxidative thermocatalytic decomposition of methane into CO_x free hydrogen and nanocarbon over unsupported porous NiO and Fe₂O₃ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 41, p. 18509–18521, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.160>>.

_____. One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO_x free hydrogen and nanocarbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 298–316, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.070>>.

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z.; AKMAL, Z. S. Direct decomposition of methane over

- SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 418–430, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215000434>>.
- QI, J. et al. Porous Nickel-Iron Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Science**, v. 2, n. 10, p. 1–8, 2015.
- RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.
- REN, P.; ZHAO, Z. Unexpected coke-resistant stability in steam-CO₂ dual reforming of methane over the robust Mo₂C-Ni/ZrO₂ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 119, n. October 2018, p. 71–75, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.10.024>>.
- RESHETENKO, T. V. et al. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures: Part II. Evolution of the catalysts in reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 270, n. 1–2, p. 87–99, 2004.
- RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, 2003.
- SAHARUDDIN, T. S. T. et al. Influence of Noble Metal (Ru, Os and Ag) on the Reduction Behaviour of Iron Oxide Using Carbon Monoxide: TPR and Kinetic Studies. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 6, n. 6, p. 405–409, 2015.
- SAN-JOSÉ-ALONSO, D. et al. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 371, n. 1–2, p. 54–59, 2009.
- SANCHEZ-SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10–11, p. 1462–1471, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906005052>>.
- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/La-Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3–4, p. 336–345, 2007.
- SANGWICHEN, C.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, n. 1–3, p. 313–320, 2002. Disponível

em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702000481>>.

SHI, Q. et al. La₂O₂CO₃ supported Ni-Fe catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 9, p. 861–865, set. 2011.

Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80055017432&partnerID=tZOtx3y1>>. Acesso em: 24 jul. 2015.

SILVA, A. M. et al. Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts. **Catalysis Today**, v. 133–135, n. 1–4, p. 755–761, 2008.

SINGH, S. et al. Bi-reforming of methane on Ni/SBA-15 catalyst for syngas production: Influence of feed composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 36, p. 17230–17243, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.136>>.

SOARES, L. H. DE B.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Mitigação das emissões de gases efeito estufa pelo uso de etanol da cana-de-açúcar produzido no Brasil. **Circular técnica**, p. 14, 2009. Disponível em: <<http://www.cnpab.embrapa.br/publicacoes/download/cit027.pdf>>.

STROUD, T. et al. Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, n. July 2017, p. 125–135, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.047>>.

TABAKOVA, T. et al. CO-free hydrogen production over Au/CeO₂-Fe₂O₃ catalysts: Part 1. Impact of the support composition on the performance for the preferential CO oxidation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 256–265, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.016>>.

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

_____. **How Does the Surface Structure of Ni-Fe Nanoalloys Control Carbon Formation During Methane Steam/Dry Reforming?** [S.l.]: Elsevier Inc., 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814807-5.00006-1>>.

TIAN, D. et al. Bimetallic Ni-Fe total-methanation catalyst for the production of substitute natural gas under high pressure. **Fuel**, v. 104, p. 224–229, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.033>>.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA). Boletim/Unica: A bioeletricidade em números – setembro/2018. p. 15, 2018. Disponível em:

<www.unica.com.br/documentos/documentos/>.

VIZCAÍNO, A. J.; CARRERO, A.; CALLES, J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10–11, p. 1450–1461, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906005040>>.

YADAV, P. K.; DAS, T. Production of syngas from carbon dioxide reforming of methane by using $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite type catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 3, p. 1659–1670, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.108>>.

YUAN, X. et al. Strong Metal–Support Interactions between Nickel and Iron Oxide during CO_2 Hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 19, p. 11966–11972, 2021.

ZANCHET, D. et al. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3841–3863, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs5020755>>.

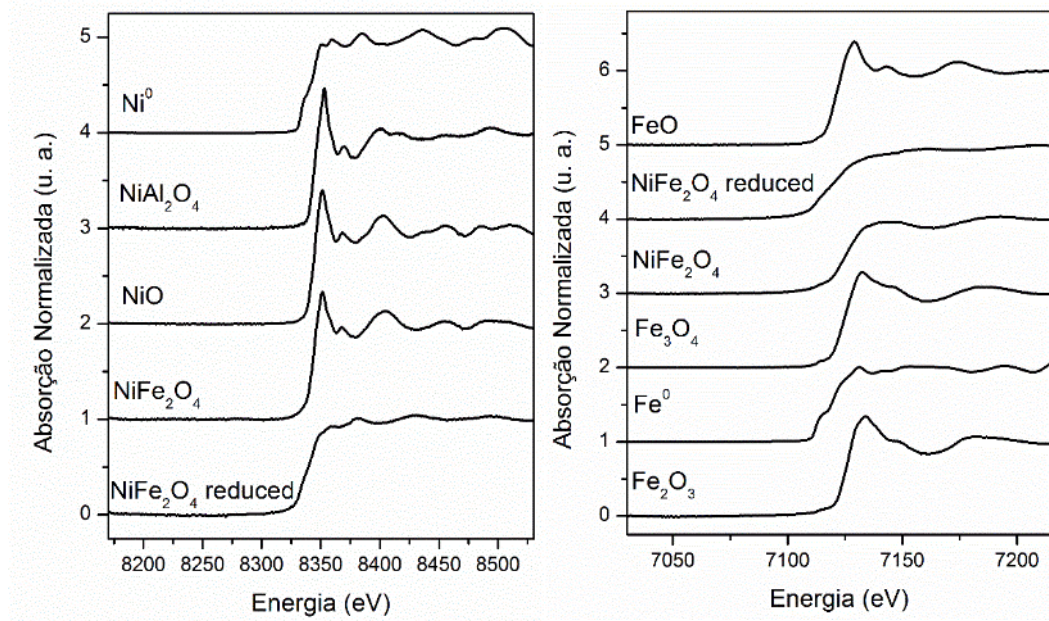
ZHANG, M. et al. Structural Characterization of Highly Stable Ni/SBA-15 Catalyst and Its Catalytic Performance for Methane Reforming with CO_2 . **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 9, p. 777–781, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206706600430>>.

ZHAO, L. et al. $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ catalyst for ethanol steam reforming—The effect of K-doping. **Catalysis Today**, p. 6–13, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586115002424>>.

APÊNDICES

A. ESPECTROS REFERÊNCIAS DE XANES

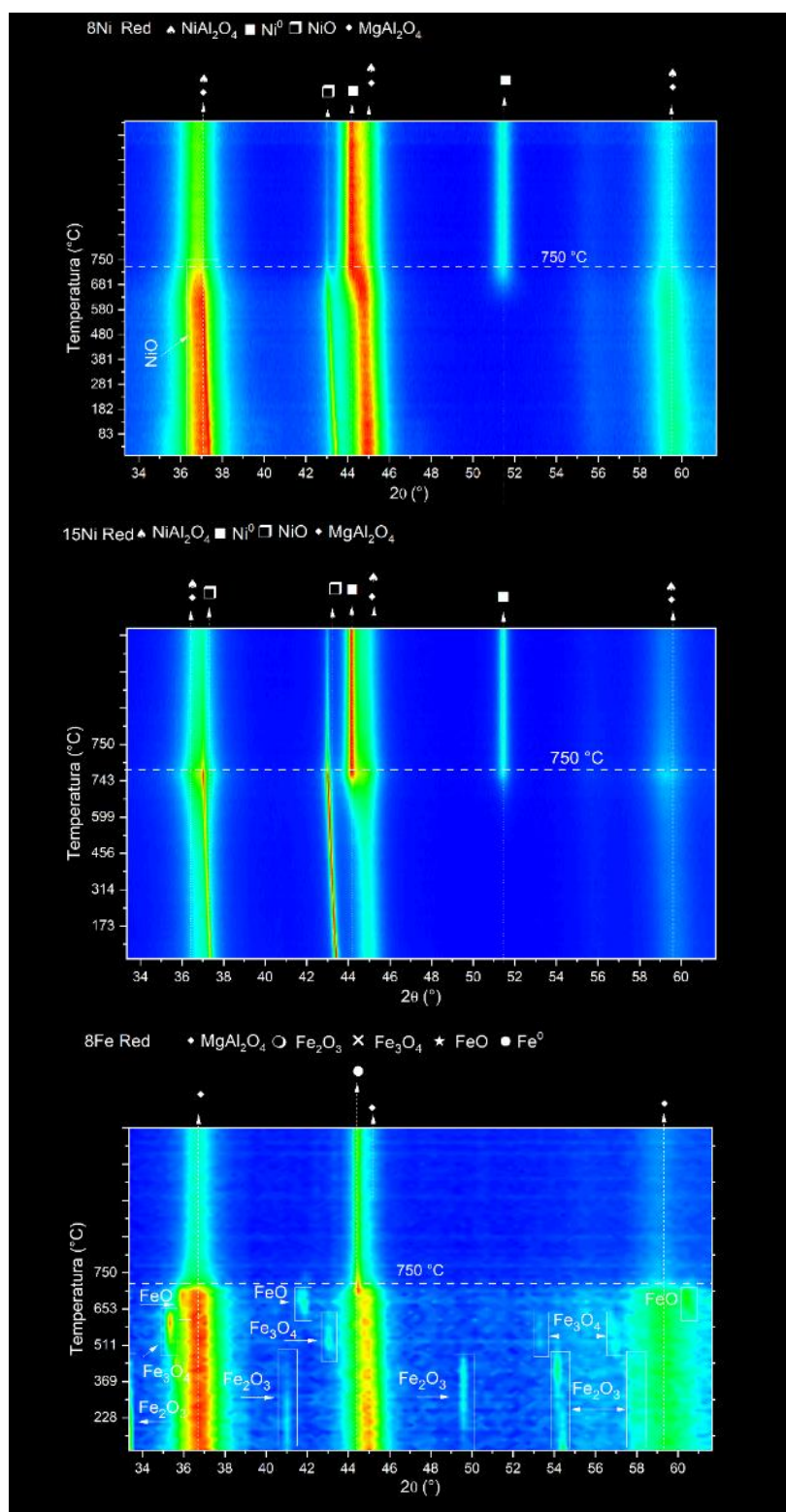
Figura 45 - Padrões de XANES de Ni (à esquerda) e de Fe (à direita) utilizados na combinação linear.



Fonte: própria.

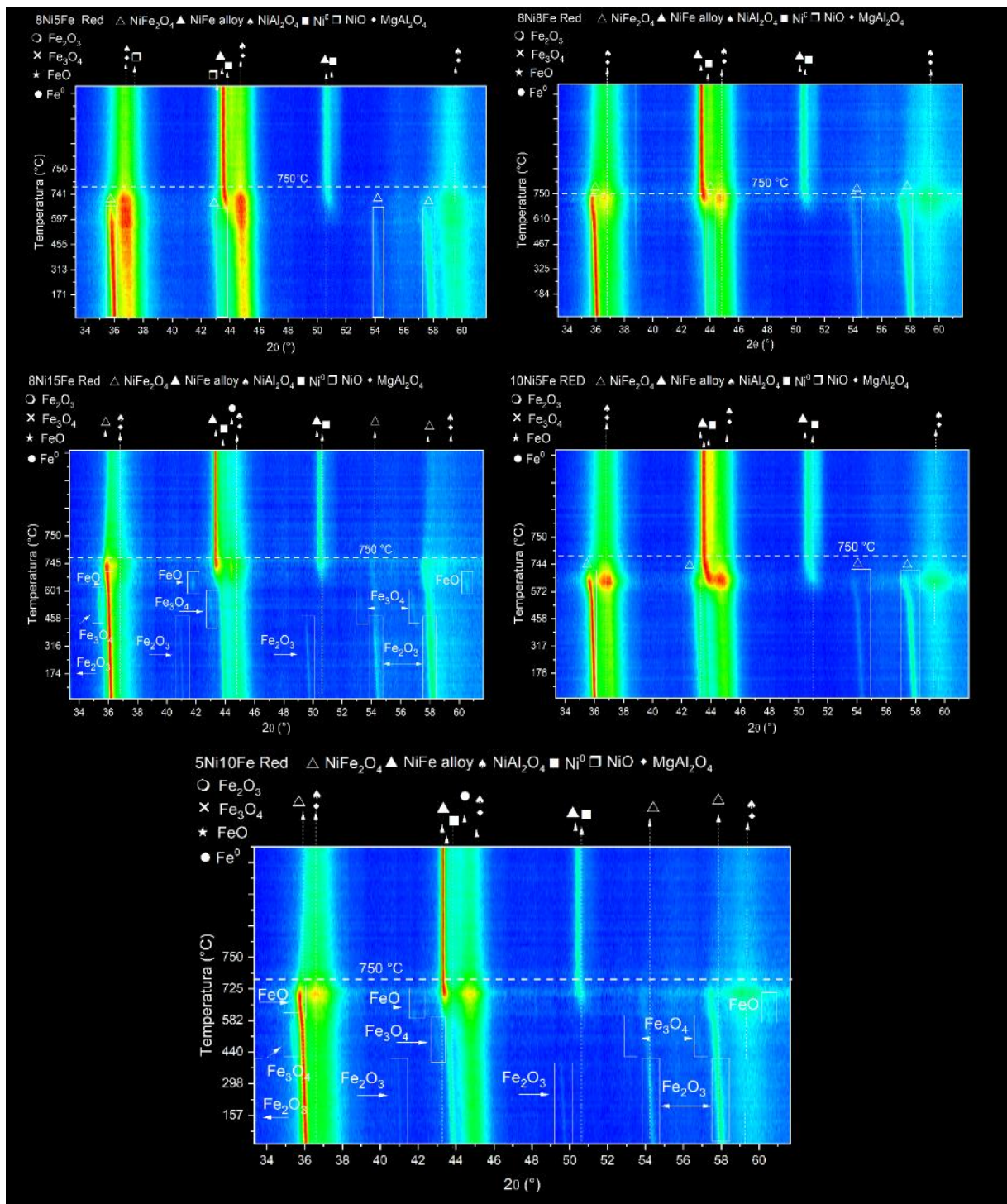
B. DIFRATOGRAMAS *IN SITU*

Figura 46 - Perfil de DRX da redução *in situ* dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.



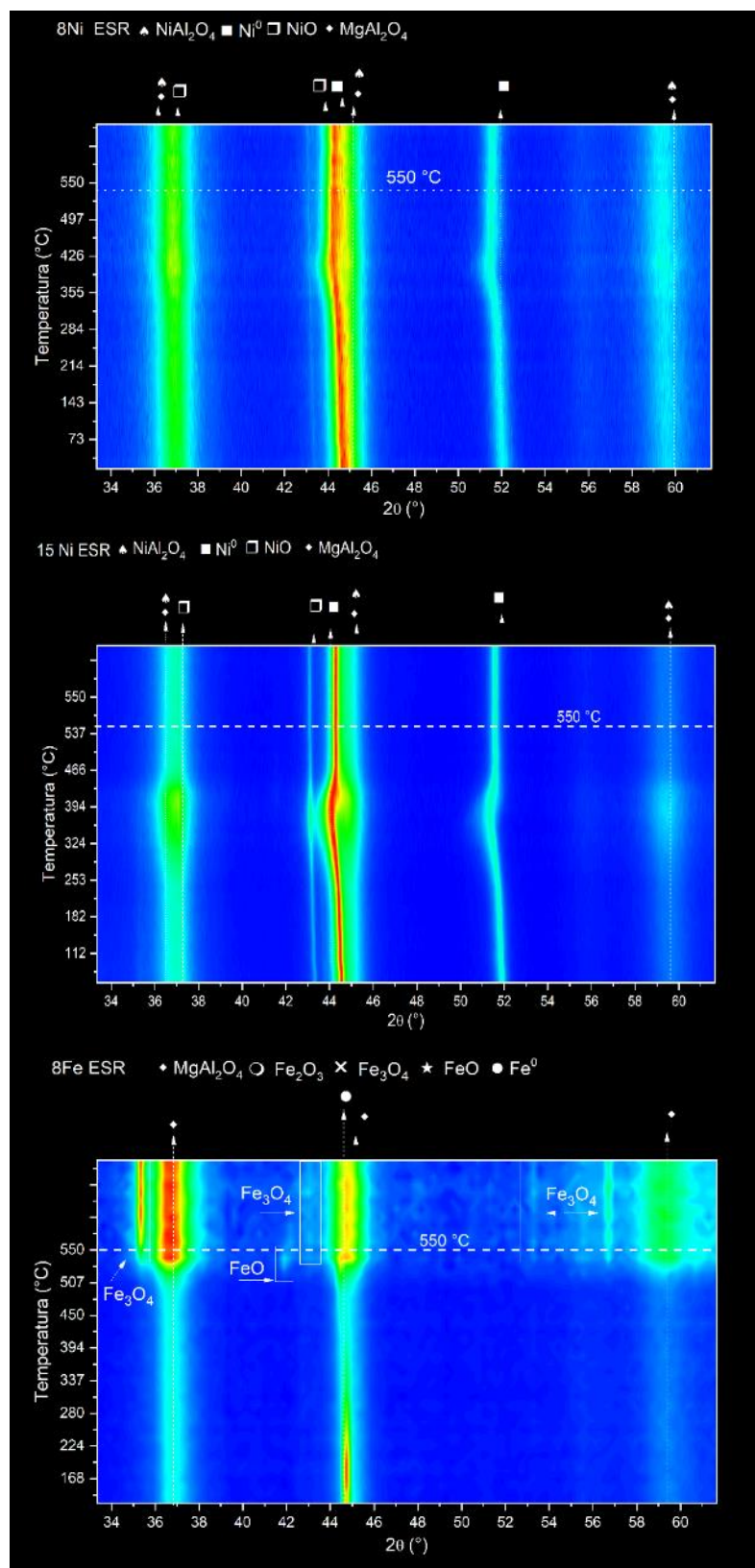
Fonte: própria.

Figura 47 - Perfil de DRX da redução *in situ* dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Fe, 10Ni5Fe e 5Ni10Fe.



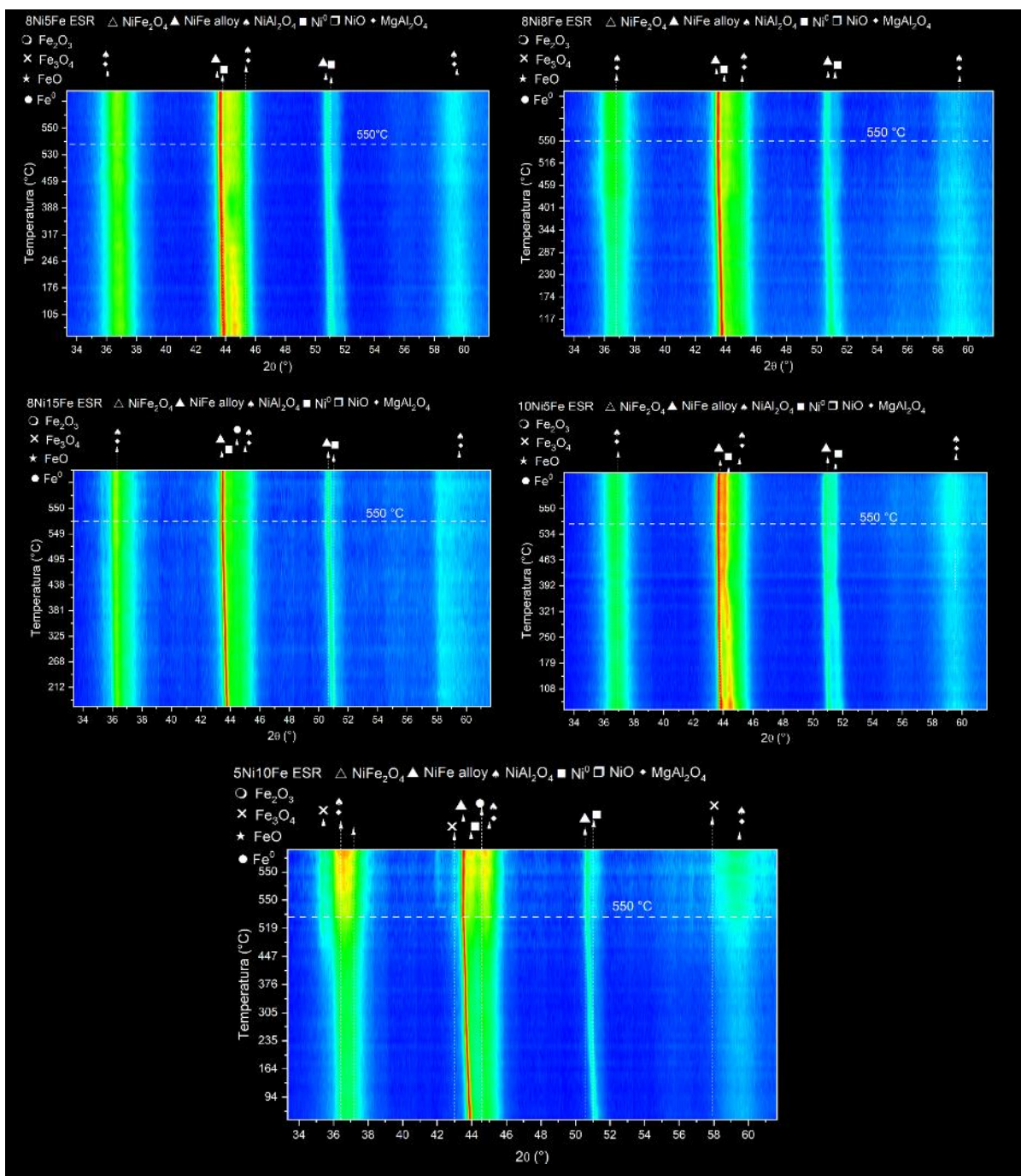
Fonte: própria.

Figura 48- Perfil de DRX da ESR in situ dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.



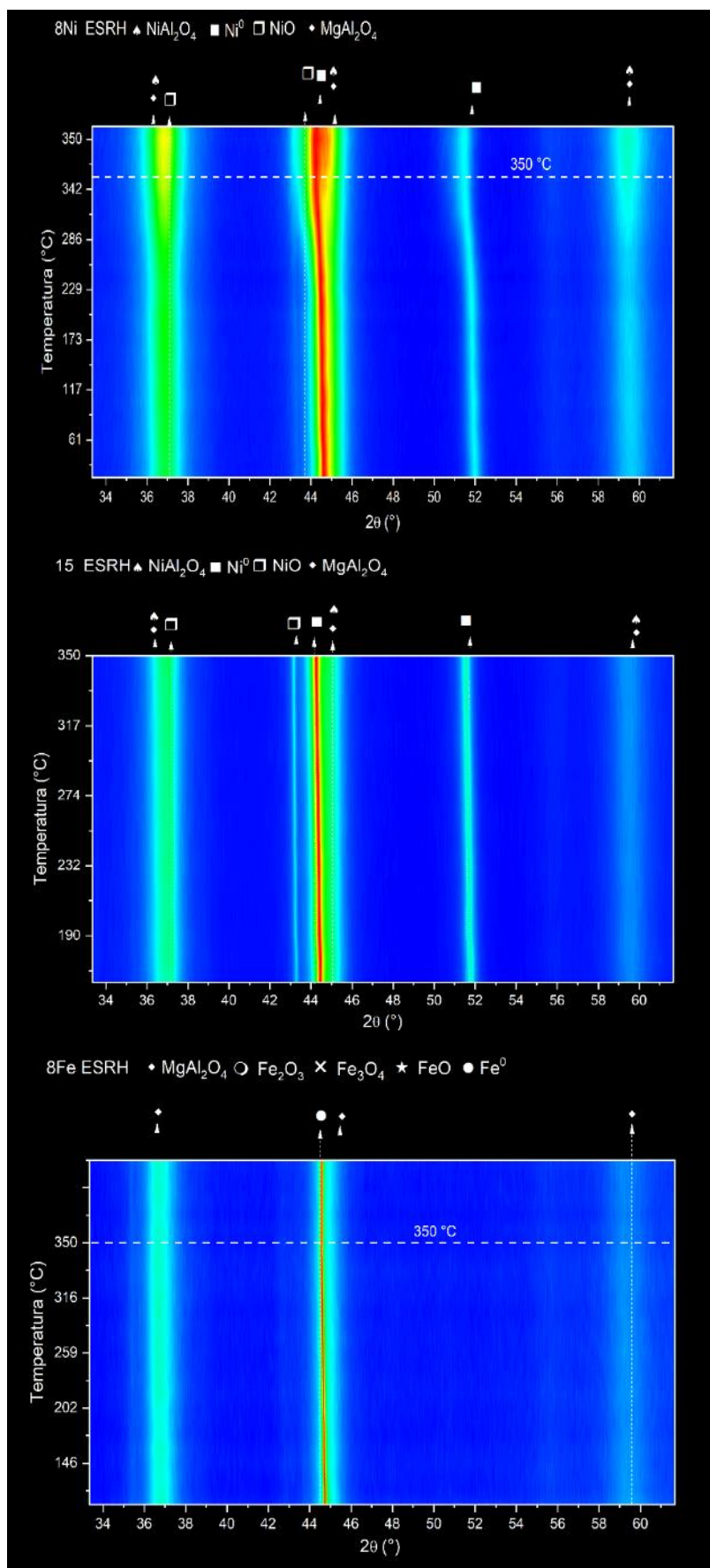
Fonte: própria.

Figura 49 - Perfil de DRX da ESR in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Ni, 10Ni5Fe e 5Ni10Fe.



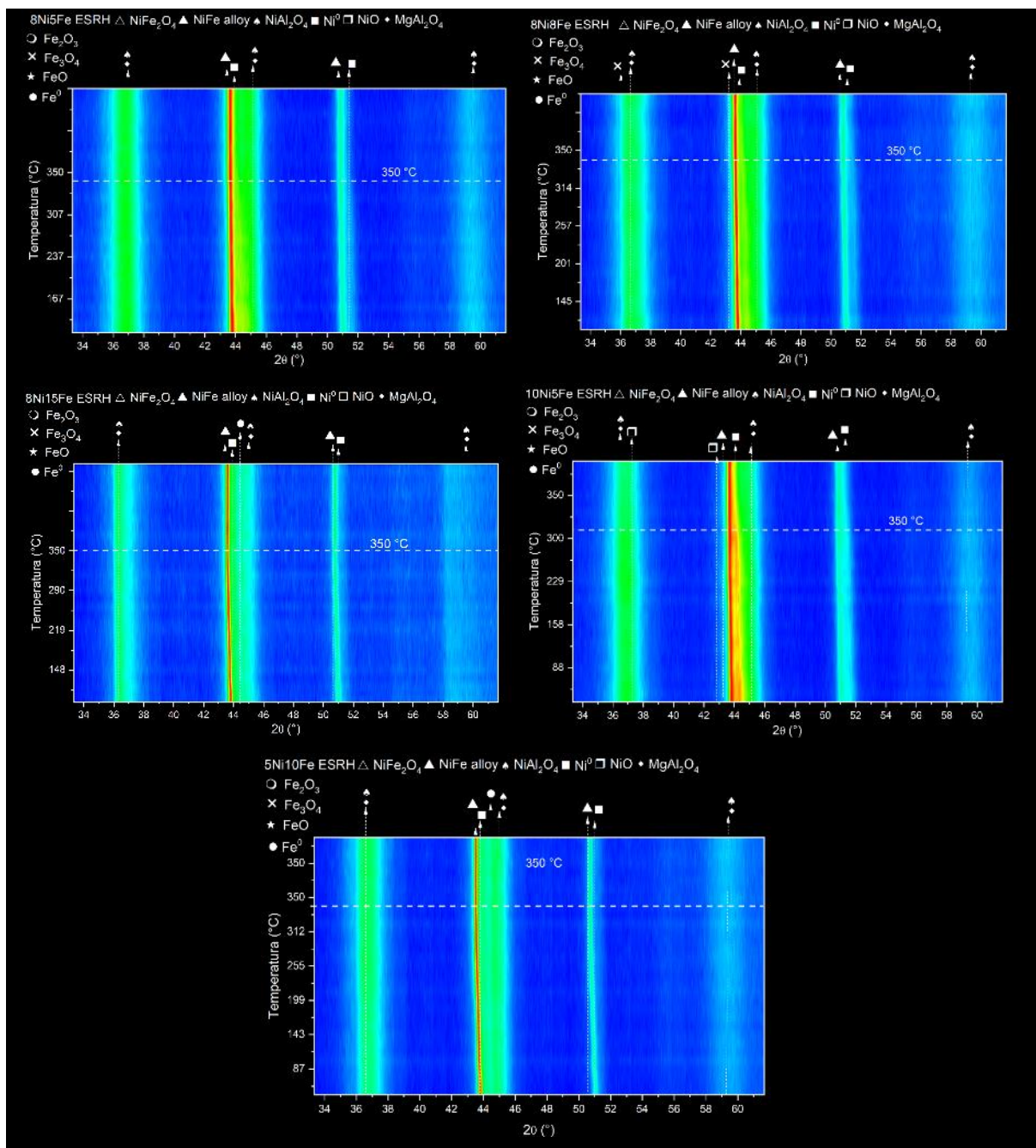
Fonte: própria.

Figura 50 - Perfil de DRX da ESRH in situ dos catalisadores 8Ni, 15Ni e 8Fe.



Fonte: própria.

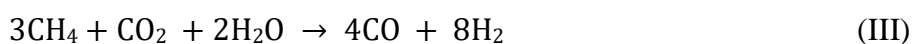
Figura 51 - Perfil de DRX da ESRH in situ dos catalisadores 8Ni5Fe, 8Ni8Fe, 8Ni15Ni, 10Ni5Fe e 5Ni10Fe.



Fonte: própria.

C. EQUACIONAMENTO REFORMAS METANO

Considerando que as principais reações envolvidas nas reformas de metano estudadas neste trabalho sejam as reações abaixo:



Considerando o F_1 como fluxo de entrada de CH_4 e F_2 como fluxo de entrada de CO_2 resulta-se no seguinte balanço de massa por componentes:

$$F_{H_{2I}} = 2F_1x_{CH_{4I}} = 2F_2x_{CO_{2I}} \quad (V)$$

$$F_{COI} = 2F_1x_{CH_{4I}} = 2F_2x_{CO_{2I}} \quad (VI)$$

$$F_{H_{2II}} = 3F_1x_{CH_{4II}} \quad (VII)$$

$$F_{COII} = F_1x_{CH_{4II}} \quad (VIII)$$

$$F_{H_{2III}} = \frac{8}{3}F_1x_{CH_{4III}} = 8F_2x_{CO_{2III}} \quad (IX)$$

$$F_{COIII} = \frac{4}{3}F_1x_{CH_{4III}} = 4F_2x_{CO_{2III}} \quad (X)$$

$$F_{H_{2IV}} = F_2x_{CO_{2IV}} \quad (XI)$$

$$F_{COIV} = -F_2x_{CO_{2IV}} \quad (XII)$$

Desta forma, para a reação de reforma seca (I) tem-se:

$$F_{H_2} = F_{H_{2I}} + F_{H_{2IV}} = 2F_1x_{CH_{4I}} + F_2x_{CO_{2IV}} = 2F_2x_{CO_{2I}} + F_2x_{CO_{2IV}} \quad (XIII)$$

$$F_{CO} = F_{COI} + F_{COIV} = 2F_1x_{CH_{4I}} - F_2x_{CO_{2IV}} = 2F_2x_{CO_{2I}} - F_2x_{CO_{2IV}} \quad (XIV)$$

$$F_{CH_4} = F_1 - F_1x_{CH_{4I}} \quad (XV)$$

$$F_{CO_2} = F_2 - F_2x_{CO_{2I}} + F_2x_{CO_{2IV}} \quad (XVI)$$

$$F_{CH_{4consumido}} = F_1x_{CH_{4I}} \quad (XVII)$$

$$F_{CO_2\text{consumido}} = F_{2CO_2I} - F_{2CO_2IV} \quad (\text{XVIII})$$

Fazendo as devidas substituições obtém-se a equação (XIX) que ao ser simplificada se torna a mesma equação encontrada por (BRADFORD; VANNICE, 1999) (XX).

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{(3F_{CH_4\text{consumido}} - F_{CO_2\text{consumido}})}{F_{CH_4\text{consumido}} + F_{CO_2\text{consumido}}} \quad (\text{XIX})$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{\left(3 - \frac{r_{CO_2}}{r_{CH_4}}\right)}{\left(1 + \frac{r_{CO_2}}{r_{CH_4}}\right)} \quad (\text{XX})$$

Quando a conversão de metano é igual a conversão de dióxido de carbono a razão $H_2/CO = 1$. Quando a conversão de metano é maior a razão $H_2/CO > 1$ e quando a conversão de CO_2 for maior a razão $H_2/CO < 1$.

Para a reação de reforma a vapor (II) tem-se:

$$F_{H_2} = F_{H_2II} + F_{H_2IV} = 3F_1x_{CH_4II} + F_2x_{CO_2IV} \quad (\text{XXI})$$

$$F_{CO} = F_{COII} + F_{COIV} = F_1x_{CH_4II} - F_2x_{CO_2IV} \quad (\text{XXII})$$

$$F_{CH_4} = F_1 - F_1x_{CH_4II} \quad (\text{XXIII})$$

$$F_{CO_2} = F_2x_{CO_2IV} = F_{CO_2\text{produzido}} \quad (\text{XXIV})$$

$$F_{CH_4\text{consumido}} = F_1x_{CH_4II} \quad (\text{XXV})$$

Fazendo as devidas substituições obtém-se a equação (XXVI):

$$\frac{H_2}{CO + CO_2} = \frac{(3F_{CH_4\text{consumido}} + F_{CO_2\text{produzido}})}{F_{CH_4\text{consumido}}} \quad (\text{XXVI})$$

Quando não ocorre a reação de shift, não há formação de CO_2 e a razão $\frac{H_2}{CO+CO_2} = 3$, quando todo o CO é convertido a CO_2 a razão $\frac{H_2}{CO+CO_2} \sim 4$.

Para a reação de birreforma tem-se:

$$F_{H_2} = F_{H_{2I}} + F_{H_{2II}} + F_{H_{2III}} + F_{H_{2IV}} \quad (\text{XXVII})$$

$$F_{H_2} = 2F_1x_{CH_4I} + 3F_1x_{CH_4II} + \frac{8}{3}F_1x_{CH_4III} + F_2x_{CO_2IV} \quad (\text{XXVIII})$$

$$F_{H_2} = 2F_2x_{CO_2I} + 3F_1x_{CH_4II} + 8F_2x_{CO_2III} + F_2x_{CO_2IV} \quad (\text{XXIX})$$

$$F_{CO} = F_{COI} + F_{COII} + F_{COIII} + F_{COIV} \quad (\text{XXX})$$

$$F_{CO} = 2F_1x_{CH_4I} + F_1x_{CH_4II} + \frac{4}{3}F_1x_{CH_4III} - F_2x_{CO_2IV} \quad (\text{XXXI})$$

$$F_{CO} = 2F_2x_{CO_2I} + F_1x_{CH_4II} + 4F_2x_{CO_2III} - F_2x_{CO_2IV} \quad (\text{XXXII})$$

$$F_{CH_4} = F_1 - F_1x_{CH_4I} - F_1x_{CH_4II} - F_1x_{CH_4III} \quad (\text{XXXIII})$$

$$F_{CO_2} = F_2 - F_2x_{CO_2I} - F_2x_{CO_2III} + F_2x_{CO_2IV} \quad (\text{XXXIV})$$

$$F_{CH_4\text{consumido}} = F_1x_{CH_4I} + F_1x_{CH_4II} + F_1x_{CH_4III} \quad (\text{XXXV})$$

$$F_{CO_2\text{consumido}} = F_2x_{CO_2I} + F_2x_{CO_2III} - F_2x_{CO_2IV} \quad (\text{XXXVI})$$

Fazendo as devidas substituições obtém-se a equação (XXXVII):

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{(3F_{CH_4\text{consumido}} - F_{CO_2\text{consumido}})}{(F_{CH_4\text{consumido}} + F_{CO_2\text{consumido}})} \quad (\text{XXXVII})$$

ANEXOS

A. DIFRATOGRAMAS PADRÕES UTILIZADOS EM 1,5498 Å

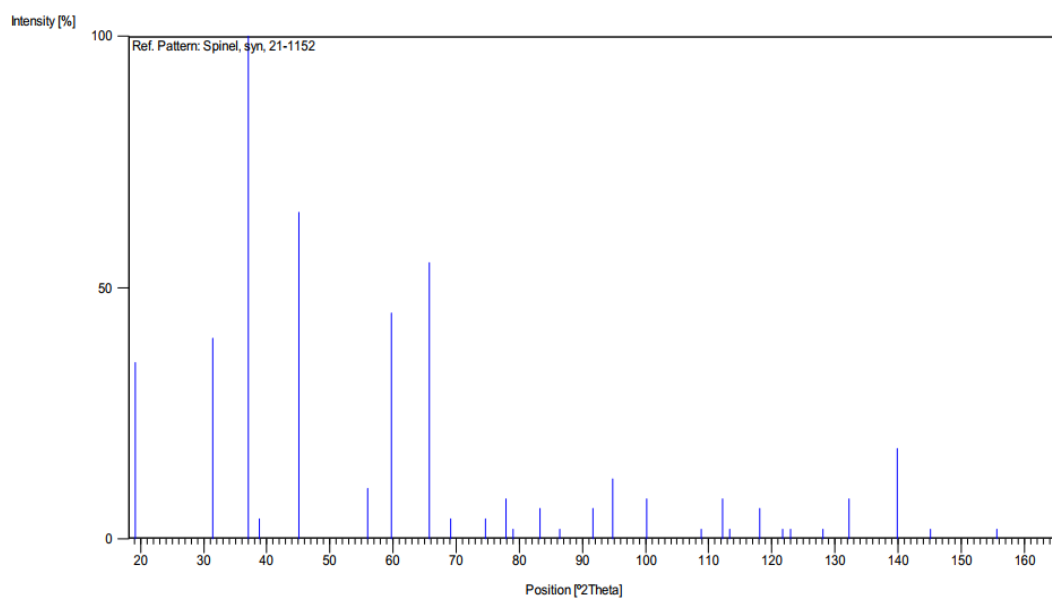
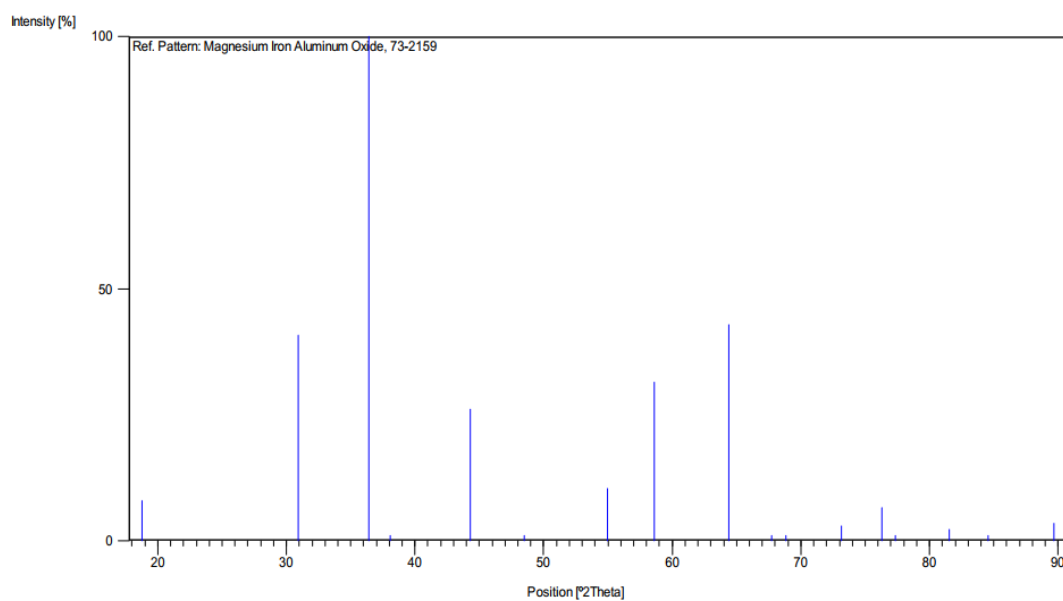
Figura 52 - Padrão $MgAl_2O_4$ Figura 53 - Padrão $MgFeAlO_4$ 

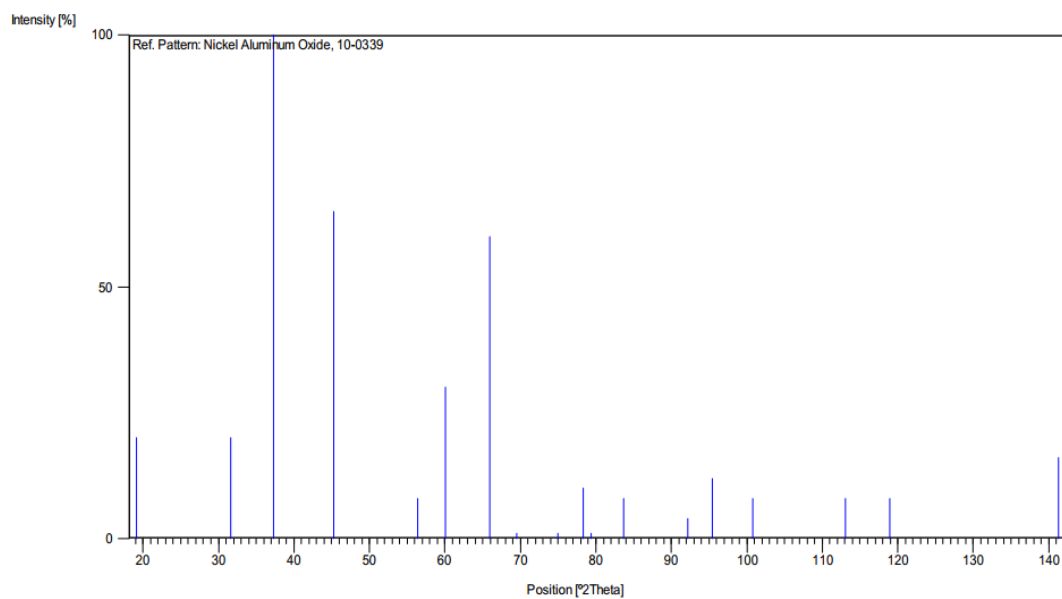
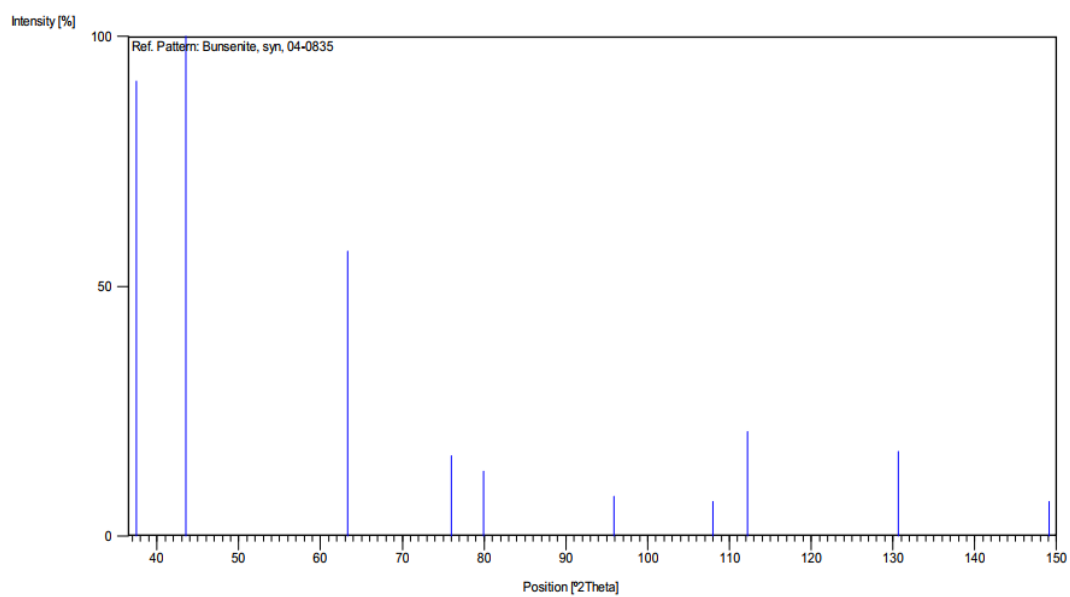
Figura 54 - Padrão NiAl₂O₄*Figura 55- Padrão NiO*

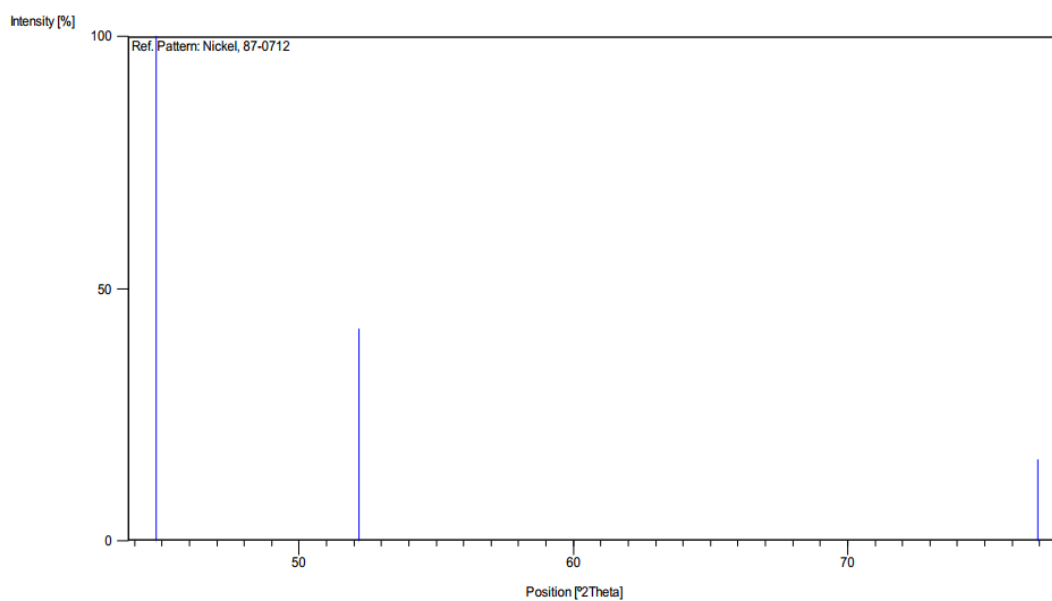
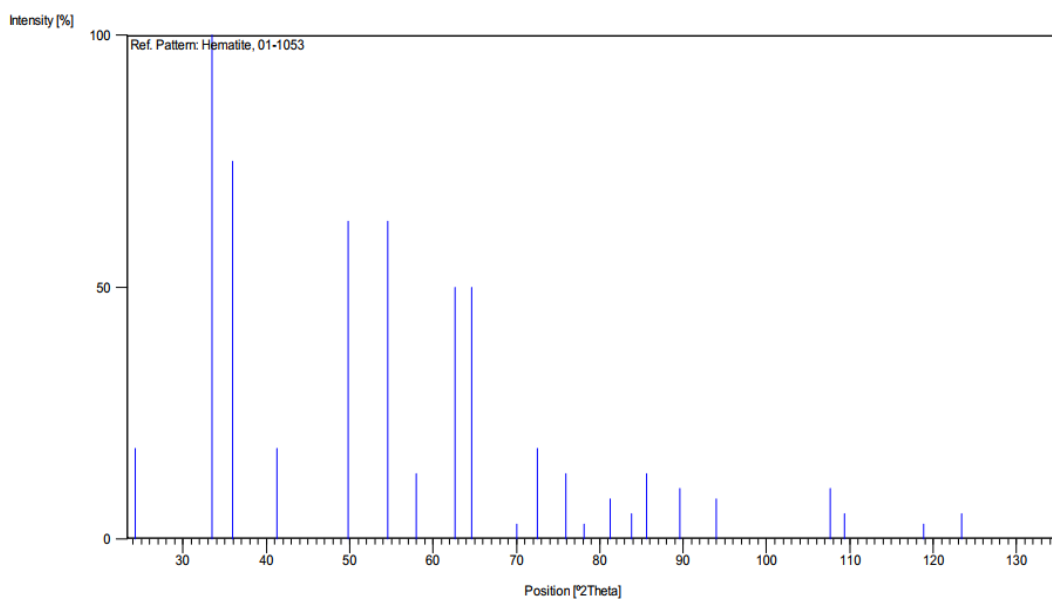
Figura 56 - Padrão Ni^0 *Figura 57 - Padrão Fe_2O_3* 

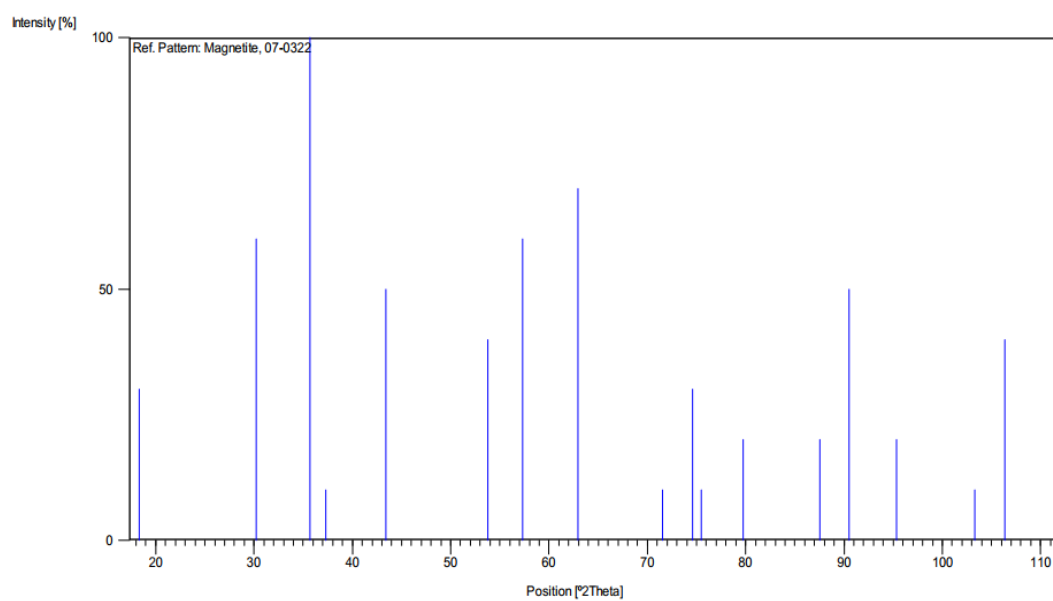
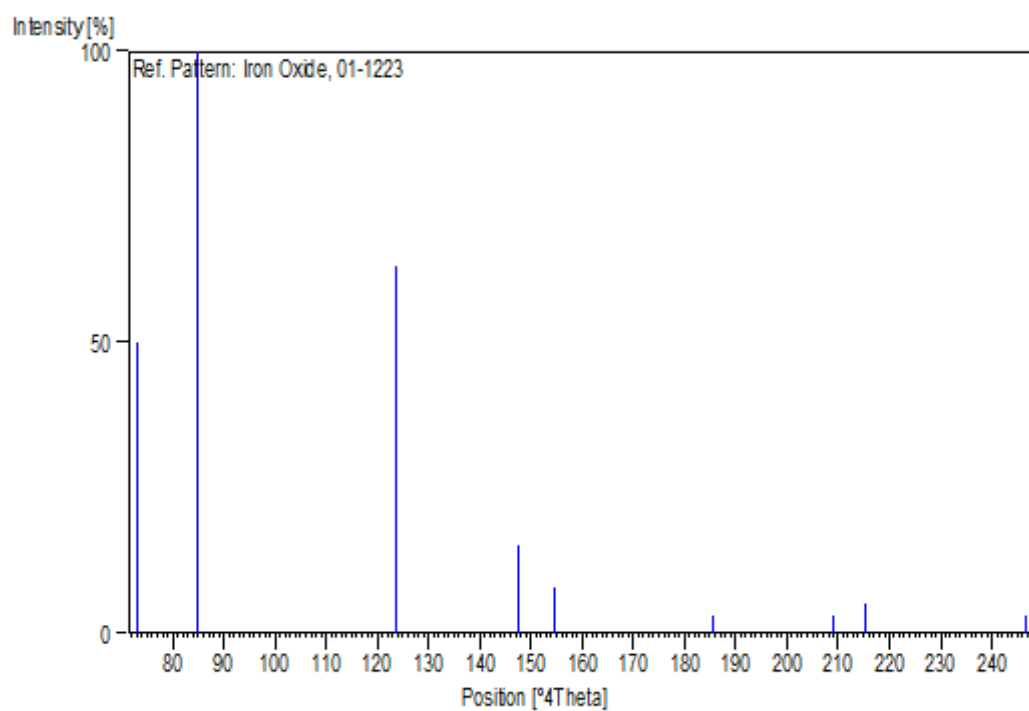
Figura 58 - Padrão Fe_3O_4 *Figura 59 - Padrão FeO*

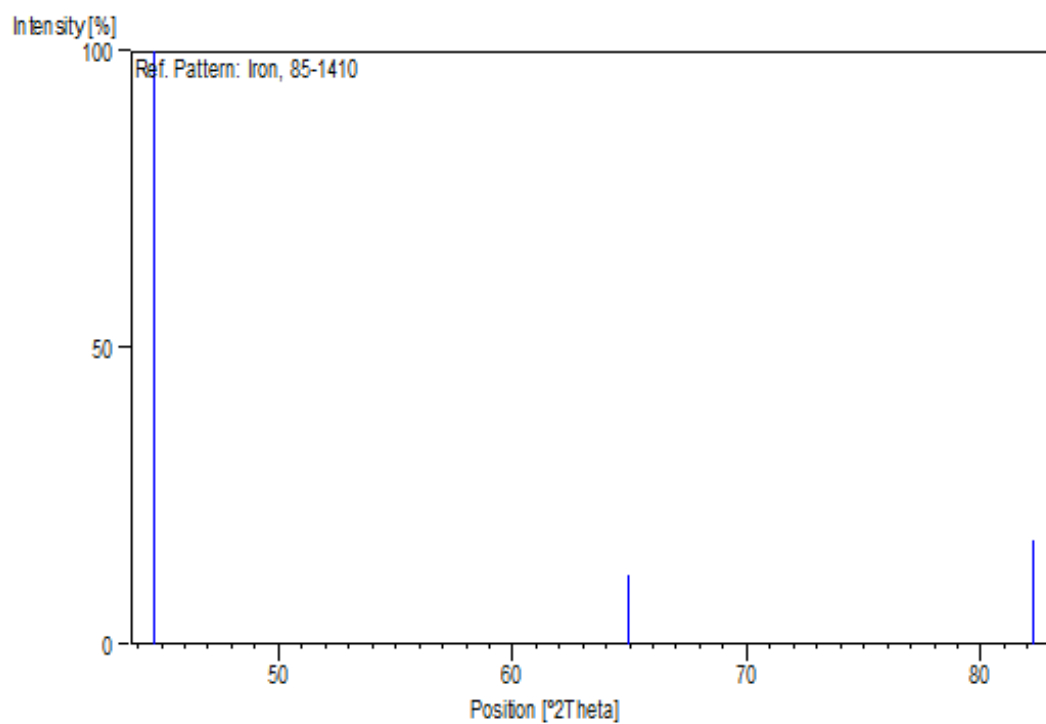
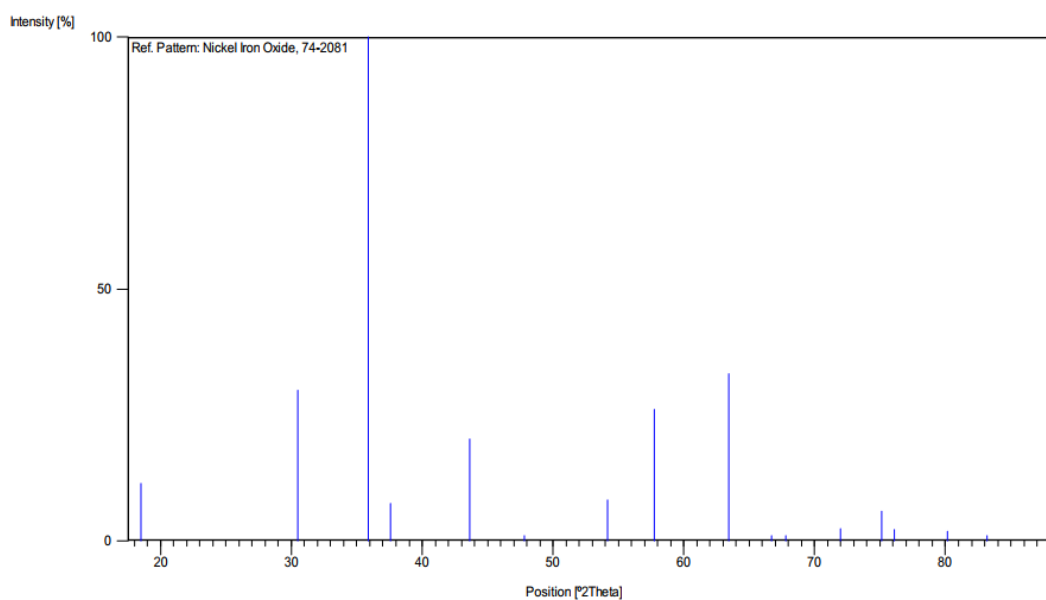
Figura 60 - Padrão Fe⁰*Figura 61 - Padrão NiFe₂O₄*

Figura 62 - Padrão NiFe