



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JADSON SANTOS MOURA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE RÓDIO E COBALTO
PARA A REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Salvador
2007

JADSON SANTOS MOURA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE RÓDIO E COBALTO
PARA A REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria do Carmo Rangel

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marluce O. G. Souza

Salvador
2007

*Aos meus pais, Manoel e Maria da Glória,
pela dedicação e pelo incentivo à minha educação
e aos meus sonhos*

Nenhum homem é uma ilha que se basta a si mesma.

John Donne

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas graças alcançadas.

À Professora Dr^a. Maria do Carmo Rangel, por sua orientação, atenção e dedicação, pela oportunidade de crescimento profissional e pelos conhecimentos adquiridos ao longo deste trabalho.

À Professora Dr^a. Marluce da Guarda Souza, pelas inúmeras discussões, pelo apoio e incentivo, pela amizade construída e pelos conhecimentos adquiridos.

À Professora Dr^a. Elisabete Moreira Assaf, pela oportunidade de realizar os experimentos de reforma a vapor do etanol na Universidade de São Paulo – São Carlos.

À Professora Dr^a. Maria das Graças Korn, pelas análises de ICP OES.

Ao amigo Jorge David Bellido, pela dedicação nas longas horas de trabalho, durante os testes catalíticos na Universidade de São Paulo.

Aos amigos Hadma e Joselito, pela dedicação nos experimentos de redução à temperatura programada e medidas de área superficial específica.

Aos amigos José Tiago e Denílson, pelo auxílio nas análises de ICP OES.

À minha irmã Jussiara, pelo incentivo.

À minha família, pelo amor a mim dedicado, por acreditarem no meu potencial e investirem na minha formação.

À Vanessa Ornelas, minha namorada, pelo amor, carinho, companheirismo e dedicação, preenchendo a minha vida de alegria e satisfação.

A todos os amigos da UFBA e da UNEB, que me auxiliaram e me incentivaram.

Às Professoras Bárbara Moreira e Marly Carvalho, da UNEB, pelo carinho e incentivo.

Aos amigos da Universidade de São Paulo: Jorge, Eurico, Thaísa, Amanda, Alessandra, entre outros, pela colaboração e pela boa recepção em São Carlos.

Aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, em especial a Cristóvão e a Paulo.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

ABSTRACT

The development of technologies based on the use of biofuels has taken the attention of the scientific community, due to the current dependence on fossil fuels, which results in an increase of air pollution. This pollution increase is related to public health problems and climate changes. In this context, the use of fuel cells moved by hydrogen is a mean of producing energy in a clean way, once the residual product of the cell operation is water. The hydrogen to be used in this equipment can be obtained from the reaction of hydrocarbons or alcohols with water vapor in the steam reforming process. Therefore, the present work is based on the development of catalysts for the production of hydrogen from the ethanol steam reforming. While the process involving hydrocarbons contributes to the increase of air pollution, once that large amounts of carbon dioxide are produced, the use of ethanol contributes to solve environmental problems because it can be produced from sugar cane and other crops and carbon dioxide produced is consumed during the growth of biomass. In this work, there were synthesized monometallic and bimetallic catalysts of rhodium (0.5%) and cobalt (1%) supported on aluminum oxide, magnesium oxide and on a mixed material containing aluminum and magnesium, obtained from the thermal decomposition of a hydrotalcite. The samples were characterized by chemical analysis, thermogravimetry, differential thermal analysis, Fourier transformed infrared spectroscopy, X rays diffraction, specific surface area measurements, temperature programmed reduction and Fourier transformed infrared spectroscopy using carbon monoxide as probe molecule. The catalysts were tested in the ethanol steam reforming reaction at 500, 600 and 700 °C. The use of hydrotalcite as precursor produced catalysts with high specific surface area but with low resistance to sintering and phase change. It was noted that the rhodium containing catalysts were active and selective to hydrogen while the cobalt monometallic ones did not show activity, what was attributed to the low percentage of cobalt in the solids and to the formation of species with high reduction temperature, such as the solid solution CoO-MgO and the spinel CoAl₂O₄. The results showed that with increasing reaction temperature, higher ethanol conversions are obtained and the formation of by-products such as ethylene, acetaldehyde and ethyl ether is inhibited. Moreover, the acid-base properties of the supports showed influence on the selectivity of the catalysts to the gas products during the ethanol steam reforming. The catalysts containing magnesium showed low selectivity to ethylene, while those based on aluminum oxide showed high selectivities to this alcene.

Keywords: hydrogen, ethanol, rhodium and cobalt, hydrotalcite, oxides

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias baseadas no uso de biocombustíveis tem despertado a atenção da comunidade científica, devido à dependência atual dos combustíveis fósseis, que resulta no crescente aumento da poluição atmosférica. Este aumento da poluição está relacionado a problemas de saúde pública e alterações climáticas. Neste contexto, a utilização de células a combustível movidas a hidrogênio é um meio de produzir energia de forma limpa, uma vez que o produto residual do funcionamento da célula é a água. O hidrogênio para ser usado neste equipamento pode ser obtido a partir da reação de hidrocarbonetos ou álcoois com vapor d'água, no processo de reforma a vapor. Com isso, o presente trabalho está baseado no desenvolvimento de catalisadores destinados à produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Enquanto o processo envolvendo hidrocarbonetos contribui para o aumento da poluição atmosférica, já que grandes quantidades de dióxido de carbono são produzidas, a utilização do etanol contribui para a resolução de problemas ambientais, pois ele pode ser produzido a partir da cana-de-açúcar e outros vegetais e o dióxido de carbono produzido é consumido durante o crescimento da biomassa. Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores monometálicos e bimetálicos de ródio (0,5%) e cobalto (1%) suportados em óxido de alumínio, óxido de magnésio e em um material misto contendo alumínio e magnésio obtido da decomposição térmica de uma hidrotalcita. As amostras foram caracterizadas por análise química, termogravimetria, análise térmica diferencial, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, medida de área superficial específica, redução à temperatura programada e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono quimissorvido. Os catalisadores foram testados na reação de reforma a vapor do etanol a 500, 600 e 700 °C. A utilização da hidrotalcita como precursor gerou catalisadores com elevada área superficial específica, mas com baixa resistência à sinterização e à mudança de fase. Observou-se que os catalisadores contendo ródio foram ativos e seletivos a hidrogênio, enquanto os monometálicos de cobalto não apresentaram atividade, o que foi atribuído à baixa percentagem de cobalto nos sólidos e à formação de espécies com elevada temperatura de redução, como a solução sólida CoO-MgO e a fase espinélio CoAl_2O_4 . Os resultados mostraram que com o aumento da temperatura de reação são obtidas conversões mais elevadas do etanol e a formação de subprodutos como o eteno, o acetaldeído e o éter etílico é inibida. Além disso, as propriedades ácido-base dos suportes mostraram influência na seletividade dos catalisadores aos produtos gasosos, durante a reforma a vapor do etanol. Os catalisadores contendo magnésio apresentaram baixa seletividade a eteno, enquanto aqueles baseados em óxido de alumínio apresentaram elevadas seletividades a este alceno.

Palavras chave: hidrogênio, etanol, ródio e cobalto, hidrotalcita, óxidos.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Combustíveis fósseis e poluição atmosférica	4
2.2 Células a combustível como fonte alternativa de energia	5
2.2.1 O suprimento de hidrogênio para células a combustível	7
2.2.2 O etanol na produção de hidrogênio para células a combustível	8
2.3 O processo de reforma a vapor do etanol	10
2.3.1 Aspectos termodinâmicos e cinéticos	10
2.3.2 Catalisadores empregados na reforma a vapor do etanol	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Procedência dos materiais	28
3.2 Preparação dos catalisadores	28
3.2.1 Preparação dos suportes	28
3.2.2 Preparação dos catalisadores	29
3.3 Caracterização das amostras	30
3.3.1 Análise química elementar	30
3.3.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial	31
3.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31
3.3.4 Difração de raios X	31
3.3.5 Medidas de área superficial específica	32
3.3.6 Redução à temperatura programada	33
3.3.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido	33

3.3.8 Avaliação dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol	34
3.3.9 Determinação do teor de carbono depositado	36
4 RESULTADOS	37
4.1 Análise química elementar	37
4.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial	38
4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	41
4.4 Difração de raios X	44
4.4.1 Análise dos precursores, suportes e catalisadores novos	44
4.4.2 Análise dos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol	53
4.5 Medidas de área superficial específica	56
4.6 Redução à temperatura programada	60
4.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido	64
4.8 Avaliação dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol	69
4.9 Determinação do teor de carbono depositado	78
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	81
6 CONCLUSÕES	84
PERSPECTIVAS	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (WENDT et al., 2000).....	6
Figura 2. Esquema das principais reações na reforma a vapor do etanol (VIZCAÍNO et al., 2007).....	12
Figura 3. Curvas de (a) termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e (b) análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de magnésio (PM).....	38
Figura 4. Curvas de (a) termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e (b) análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de alumínio (PA).....	39
Figura 5. Curvas de (a) termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e (b) análise térmica diferencial (DTA) do precursor do material contendo alumínio e magnésio (PAM).....	40
Figura 6. Espectros de FTIR dos catalisadores novos suportados em óxido de magnésio (M). Ródio = R; cobalto = C.....	42
Figura 7. Espectros de FTIR dos catalisadores novos suportados em óxido de alumínio (A). Ródio = R; cobalto = C.....	42
Figura 8. Espectros de FTIR dos catalisadores novos suportados no material contendo alumínio e magnésio (AM). Ródio = R; cobalto = C.....	43
Figura 9. Espectros de FTIR do catalisador de ródio baseado no material contendo alumínio e magnésio antes (RAM) e após o tratamento adicional a 800 °C, por 1h (RAM + 800).....	44
Figura 10. Difratogramas de raios X dos precursores dos suportes. PM, PA e PAM: precursores do óxido de magnésio, do óxido de alumínio e do material contendo alumínio e magnésio, respectivamente.....	45

Figura 11. Difratogramas de raios X obtidos durante o experimento de decomposição térmica da hidrotalcita (Amostra PAM).....	47
Figura 12: Difratogramas de raios X dos catalisadores novos baseados em óxido de magnésio (M). R= ródio; C = cobalto.....	49
Figura 13. Difratogramas de raios X dos catalisadores novos baseados em óxido de alumínio (A). R= ródio; C = cobalto.....	50
Figura 14. Difratogramas de raios X dos catalisadores novos baseados no material contendo alumínio e magnésio (AM). R = ródio; C = cobalto.....	52
Figura 15. Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de magnésio (M), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).....	54
Figura 16. Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de alumínio (A), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).....	55
Figura 17. Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados no material contendo alumínio e magnésio (AM), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).....	56
Figura 18. Termogramas de redução das amostras baseadas em óxido de magnésio (M). R = ródio; C = cobalto.....	60
Figura 19. (a) Termogramas de redução das amostras suportadas em óxido de alumínio (A). R = ródio; C = cobalto. (b) Termograma da amostra CA – ampliando no intervalo de 800 a 900 °C.....	61
Figura 20. (a) Termogramas de redução das amostras suportadas no material contendo alumínio e magnésio (AM). R = ródio; C = cobalto. (b) Termograma da Amostra CAM – ampliando no intervalo de 750 a 900°C.....	63

- Figura 21. Espectros de monóxido de carbono quimissorvido nas amostras suportadas em óxido de magnésio (M). (a) e (b) amostra contendo ródio - RM e (c) e (d) amostra contendo ródio e cobalto - RCM.....64
- Figura 22. Espectros de monóxido de carbono quimissorvido nas amostras suportadas em óxido de alumínio (A). (a) amostra contendo ródio - RA e (b) amostra contendo ródio e cobalto - RCA.....66
- Figura 23. Espectros de monóxido de carbono quimissorvido nas amostras suportadas no material contendo alumínio e magnésio (AM). (a) e (b) amostra contendo ródio - RAM e (c) e (d) amostra contendo ródio e cobalto - RCAM.....68
- Figuras 24. Seletividade aos produtos gasosos a 500 °C dos catalisadores de ródio na reforma a vapor do etanol. (a) RM, (b) RA e (c) RAM: ródio suportado em óxido de magnésio, em óxido de alumínio e no material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. (!) Hidrogênio; (7) monóxido de carbono; (X) dióxido de carbono; (,) metano e (M) eteno.....71
- Figuras 25. Seletividade aos produtos gasosos a 500 °C dos catalisadores de ródio e cobalto na reforma a vapor do etanol. (a) RCM, (b) RCA e (c) RCAM: ródio e cobalto suportados em óxido de magnésio, em óxido de alumínio e no material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. (!) Hidrogênio; (7) monóxido de carbono; (X) dióxido de carbono; (,) metano e (M) eteno.....73
- Figuras 26. Seletividade aos produtos gasosos a 600 °C dos catalisadores de ródio na reforma a vapor do etanol. (a) RM, (b) RA e (c) RAM: ródio suportado em óxido de magnésio, em óxido de alumínio e no material misto contendo alumínio e magnésio, respectivamente. (!) Hidrogênio; (7) monóxido de carbono; (X) dióxido de carbono; (,) metano e (M) eteno.....75
- Figuras 27. Seletividade aos produtos gasosos a 700 °C dos catalisadores de ródio na reforma a vapor do etanol. (a) RM, (b) RA e (c) RAM: ródio suportado

em óxido de magnésio, em óxido de alumínio e no material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. (!) Hidrogênio; (7) monóxido de carbono; (X) dióxido de carbono; (,) metano e (M) eteno.....76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de célula a combustível (WENDT et al., 2000).....	7
Tabela 2. Resultados da análise química elementar dos catalisadores suportados em óxido de alumínio (A), óxido de magnésio (M) e no material contendo alumínio e magnésio (AM). R = ródio; C = cobalto.....	37
Tabela 3. Distâncias interplanares dos precursores dos suportes. PM, PA e PAM: precursores do óxido de magnésio, do óxido de alumínio e do material contendo alumínio e magnésio, respectivamente.....	45
Tabela 4. Distâncias interplanares dos sólidos obtidos durante o experimento de decomposição térmica da hidrotalcita (Amostra PAM).....	48
Tabela 5. Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados em óxido de magnésio (M). R= ródio; C = cobalto.....	49
Tabela 6. Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados em óxido de alumínio (A). R= ródio; C = cobalto.....	50
Tabela 7. Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados no material contendo alumínio e magnésio (AM). R= ródio; C = cobalto.....	52
Tabela 8. Distâncias interplanares dos catalisadores baseados em óxido de magnésio (M), usados na reforma a vapor do etanol. R= ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).....	54
Tabela 9. Distâncias interplanares dos catalisadores baseados em óxido de alumínio (A), usados na reforma a vapor do etanol. R= ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).....	55

- Tabela 10. Distâncias interplanares dos catalisadores baseados no material contendo alumínio e magnésio (AM), usados na reforma a vapor do etanol. R= ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C)..57
- Tabela 11. Medidas de área superficial específica dos suportes e catalisadores novos (Sg) e dos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol (Sg*). M, A e AM: óxido de magnésio, óxido de alumínio e material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. R = ródio, C = cobalto.....58
- Tabela 12. Conversão do etanol durante os testes catalíticos realizados a 500, 600 e 700 °C. M, A e AM: óxidos de magnésio, de alumínio e material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. R = ródio; C = cobalto.....70
- Tabela 13. Quantidade de matéria de produto por quantidade de matéria de etanol alimentado, durante os testes catalíticos realizados a 500, 600 e 700 °C. M, A e AM: óxidos de magnésio, de alumínio e material misto contendo alumínio e magnésio, respectivamente. R = ródio; C = cobalto.....77
- Tabela 14. Teores de carbono depositado nas amostras de catalisador durante a reforma a vapor do etanol. M, A e AM: óxidos de magnésio, de alumínio e material misto contendo alumínio e magnésio, respectivamente. R = ródio, C = cobalto.....79

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A crescente necessidade de reduzir o impacto ambiental do estilo de vida moderno impõe um contínuo desenvolvimento de novas tecnologias, com o objetivo de reduzir as emissões poluentes, principalmente de fontes automotivas, no sentido de aumentar a qualidade de vida em áreas metropolitanas (BAIRD, 1999). Nesse contexto, a utilização do hidrogênio em células a combustível representa um dos métodos mais convenientes, do ponto de vista ambiental, para a obtenção de energia elétrica de forma limpa. Tais dispositivos têm o potencial de substituir o mecanismo de combustão interna de veículos, encontrando também aplicação em sistemas estacionários e portáteis (WENDT et al., 2000).

Atualmente, a principal via industrial de obtenção de hidrogênio é pela reforma a vapor do gás natural (RAND e DELL, 2005). Um esperado aumento da demanda de hidrogênio com o advento das células a combustível, em combinação com políticas ambientais relacionadas à redução da poluição atmosférica e das emissões globais de gases estufa, apontam para o desenvolvimento de novos métodos de produção de hidrogênio, especialmente a partir de fontes renováveis (FATSIKOSTAS et al., 2002).

Um problema a ser discutido é quanto à estocagem do hidrogênio para abastecer as células a combustível. A utilização de líquidos que contêm hidrogênio é considerada uma opção vantajosa, evitando as dificuldades de estocagem e distribuição dessa substância, como a utilização de cilindros de alta pressão e a construção de dutos para a distribuição do gás (JONHSTON et al., 2005). Uma variedade de combustíveis líquidos como álcoois e hidrocarbonetos são apropriados para este propósito e geralmente requerem um reformador para que o hidrogênio seja extraído. Uma opção promissora é a utilização do etanol e diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de implementar a obtenção de hidrogênio a partir desta substância. (SANTOS et al. 2005; VAIDYA e RODRIGUES, 2005).

A utilização do etanol é bastante conveniente devido ao seu conteúdo de hidrogênio relativamente alto, disponibilidade, baixa toxicidade e facilidade de estocagem e manuseio. Em contraste com os combustíveis fósseis, o etanol pode ser produzido de forma renovável a partir de biomassa e, assim, sua utilização

contribui para a resolução de importantes problemas ambientais, como a redução da dependência energética dos combustíveis fósseis e a não contribuição para o aumento das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, devido ao fato do dióxido de carbono gerado na reforma ser consumido durante a produção da biomassa (FATSIKOSTAS et al., 2002).

A grande variedade de pesquisas, dedicadas à obtenção de hidrogênio a partir de etanol, envolve o método de reforma a vapor e catalisadores baseados em metais nobres, como ródio, platina, paládio e rutênio, e metais não nobres, como cobalto, níquel e cobre, mostraram ser ativos no processo (VAIDYA e RODRIGUES, 2005; BENITO et al., 2005). Diversos estudos mostraram que o ródio é o metal mais ativo e seletivo, entre os metais nobres, para a produção de hidrogênio na reforma a vapor do etanol (AUPRETRE et al., 2002; BREEN et al. 2002; LIGURAS et al., 2003) e, entre os catalisadores baseados em metais não nobres, aqueles contendo cobalto mostraram também elevada atividade na reação e alta seletividade à produção de hidrogênio (BATISTA et al., 2004).

Contudo, assim como os catalisadores baseados nos outros metais, aqueles de ródio e de cobalto apresentaram desativação por formação de coque, o que é favorecido quando são utilizados suportes ácidos, como a gama alumina (CAVALLARO et al., 2003; SANTOS et al., 2005). De outra forma, o emprego de suportes básicos, como o óxido de magnésio, mostrou ser uma alternativa promissora para minimizar os depósitos de carbono (FRENI et al., 2003 e FRUSTERI et al., 2004a), mas a baixa área superficial deste suporte leva a uma baixa dispersão do metal suportado, o que compromete o desempenho do catalisador (LIGURAS et al., 2003).

Neste trabalho, são estudados catalisadores destinados à reforma a vapor do etanol. Os sólidos são baseados em ródio e cobalto suportados em óxidos de alumínio e magnésio obtidos a partir da hidrotalcita, um precursor que origina óxidos com propriedades básicas superficiais e elevada área superficial específica. A critério de comparação, são também estudados catalisadores de ródio e cobalto suportados nos óxidos de magnésio e de alumínio puros.

Os compostos do tipo hidrotalcita (*Hydrotalcite-like compounds*), ou hidrotalcitas, pertencem à classe das argilas aniônicas, também chamadas hidróxidos duplos lamelares (*layered double hydroxides*). Estes compostos possuem a fórmula molecular geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A_{x/n})^{n-}.mH_2O$, na qual M^{2+} e M^{3+} são íons

metálicos divalente e trivalente, respectivamente, e A^{-n} é um ânion intercalado na estrutura (VACCARI, 1998). A decomposição térmica desses compostos origina óxidos com propriedades adequadas a aplicações na área de catálise heterogênea, como elevada área superficial específica, propriedades básicas superficiais, distribuição homogênea dos componentes do sólido e estabilidade estrutural (CAVANI, TRIFIRÒ e VACCARI, 1991).

Buscou-se, com isso, desenvolver catalisadores de ródio e cobalto mais ativos na reação de reforma a vapor do etanol e mais resistentes à formação de coque. Estudou-se o efeito da variação do suporte, as propriedades do catalisador bimetalico de ródio e cobalto e também o efeito da variação de temperatura na seletividade dos catalisadores de ródio.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

- Desenvolver catalisadores baseados em ródio e cobalto suportados em óxidos de alumínio e magnésio, destinados à reforma a vapor do etanol para uso em células à combustível.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do suporte no desempenho dos catalisadores de ródio e cobalto;
- Comparar o desempenho do catalisador bimetalico de ródio e cobalto com o desempenho dos catalisadores monometálicos;
- Avaliar o efeito da temperatura de reação no desempenho dos catalisadores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Combustíveis fósseis e poluição atmosférica

As emissões poluentes oriundas da queima de combustíveis fósseis vêm sendo sistematicamente indicadas como a causa de problemas ambientais, a exemplo do fenômeno de “*smog* fotoquímico” e do chamado “aquecimento global” (BAIRD, 1999; FINLAYSON-PITTS e PITTS JR., 2000). Enquanto o *smog* fotoquímico é um problema observado principalmente nos grandes centros urbanos, o aquecimento global, como sua própria designação sugere, tem dimensões planetárias e, além disso, está relacionado a previsões catastróficas para o meio ambiente (BAIRD, 1999). Nesse contexto, o desenvolvimento de combustíveis alternativos e também de novas tecnologias vêm se tornando cada vez mais necessário, no sentido de melhorar a qualidade de vida, principalmente em áreas metropolitanas e evitar problemas ambientais futuros.

O fenômeno de *smog* fotoquímico é caracterizado pela presença de uma névoa amarelo-amarronzada no ar, resultante da presença de poluentes. A palavra *smog* é uma combinação das palavras da língua inglesa *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina). O processo de formação deste fenômeno envolve centenas de reações ocorrendo simultaneamente e os principais reagentes originais são o óxido nítrico e hidrocarbonetos não oxidados, oriundos principalmente do funcionamento de motores automotivos abastecido por combustíveis de origem fóssil. Compostos orgânicos voláteis podem também estar presentes e a luz solar desempenha um papel importante, pois intensifica a produção de radicais livres. Os principais produtos do *smog* fotoquímico são o ozônio, o ácido nítrico e compostos orgânicos parcialmente oxidados, ou em alguns casos nitrogenados, e esta atmosfera de poluentes resulta em danos à vida animal e vegetal (BAIRD, 1999).

O aquecimento global, que é a elevação da temperatura média do planeta, está diretamente relacionado ao aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, resultante principalmente da queima de combustíveis fósseis para a obtenção de energia. Tal relação é devido às moléculas desse gás poderem absorver a radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre e emití-la de volta à superfície. Este mecanismo de absorção e emissão de radiação infravermelha compreende a base do chamado “efeito estufa”, que é um fenômeno natural,

responsável pela manutenção de uma temperatura média no planeta e que está sendo indesejavelmente intensificado (BAIRD, 1999; FINLAYSON-PITTS e PITTS Jr., 2000). Embora outras substâncias como a água e o metano exerçam também o papel de gases responsáveis pelo efeito estufa, o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem sido bastante destacado e discutido. Isto causa o aumento da temperatura média global e é decorrente do estilo de vida moderno, bastante dependente da queima dos combustíveis fósseis, seja no setor de transportes ou na obtenção de energia elétrica (BAIRD, 1999).

Neste contexto, algumas fontes alternativas de energia vêm sendo estudadas, ou mesmo já sendo utilizadas, de forma a diminuir a dependência do homem dos combustíveis fósseis e, então, minimizar as emissões de poluentes. São exemplos a energia eólica, a energia solar, o etanol e o biodiesel (JONHSTON et al., 2005). Além disso, os combustíveis fósseis não são fontes renováveis de energia. No caso do petróleo, há previsões diversas sobre o início do declínio de sua produção, apesar dos avanços em geo-prospecções e na tecnologia de explorações em águas profundas (JONHSTON et al., 2005; RAND e DELL, 2005).

2.2 Células a combustível como fonte alternativa de energia

As células a combustível são conversores eletroquímicos destinados à produção de energia elétrica a partir de reações químicas (WENDT et al., 2000). O desenvolvimento desses dispositivos tem sido destacado no cenário científico, principalmente aqueles com operação baseada em hidrogênio e oxigênio, pois o produto da reação global da célula é apenas a água. Em um destes tipos de célula, “a célula a combustível de membrana trocadora de prótons” (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), o hidrogênio é oxidado no ânodo da célula, enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo, por meio de eletrodos de difusão gasosa separados por um eletrólito (Figura 1). A corrente elétrica produzida pode ser utilizada para a realização de trabalho (WENDT et al., 2000).

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação e podem ser divididas em dois grupos principais: células de baixa temperatura e células de alta temperatura (WENDT et al., 2000, 2002).

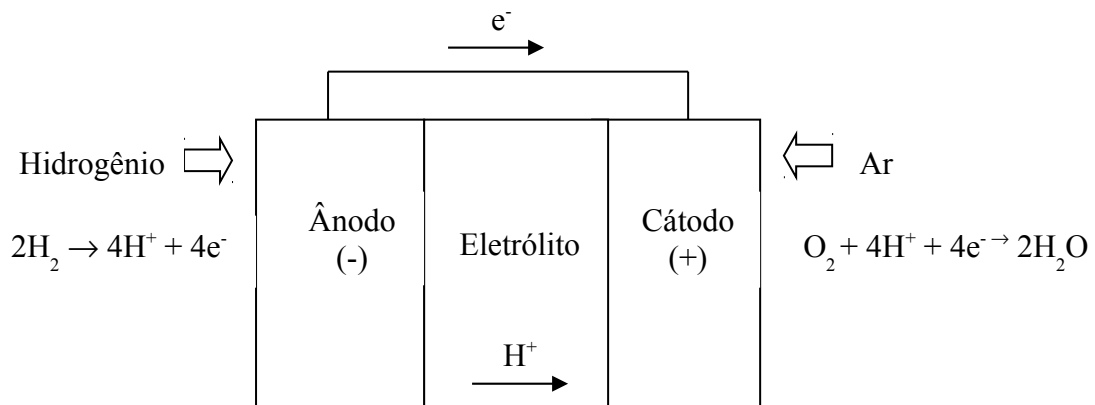


Figura 1. Esquema simplificado de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (WENDT et al., 2000).

A Tabela 1 mostra os tipos de células a combustível (com as siglas usuais em inglês), os eletrólitos utilizados, as temperaturas de operação e algumas aplicações (WENDT et al., 2000). Uma vantagem das células a combustível de alta temperatura é a possibilidade de reformar um combustível (metano, metanol, etanol, etc) no próprio corpo da célula, já que a elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações de reforma. As células a combustível a carbonato fundido, por exemplo, podem utilizar como combustível o hidrogênio produzido por um reformador interno ou externo, tendo-se, então, a reforma interna ou externa, respectivamente. Na reforma interna, o reformador está localizado no compartimento da célula e pode-se ter a reforma interna indireta ou a reforma interna direta. Na reforma interna indireta, o reformador está fisicamente separado do ânodo da célula, o que permite um reduzido envenenamento do catalisador de reforma pelos vapores alcalinos do eletrólito da célula, que ocorre no sistema com reforma interna direta (MAGGIO et al., 1998). Uma outra vantagem das células de alta temperatura é a não necessidade de utilizar metais nobres nos eletrodos, já que a alta temperatura favorece a cinética das reações eletroquímicas. Tal necessidade existe nas células de baixa temperatura, que geralmente empregam platina em seus eletrodos (WENDT et al., 2000).

Diversos trabalhos (WENDT et al., 2002; CHEN et al., 2007) relatam o desenvolvimento de células a combustível de potências variadas, tanto para aplicações móveis (portáteis e no setor de transportes), como estacionárias (células

Tabela 1. Tipos de célula a combustível (WENDT et al., 2000).

	Tipo de célula a combustível	Eletrólito (espécie transportada)	Temperatura de operação	Aplicações
Células de baixa temperatura	Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60-80 °C	- Espaçonaves - Aplicações Militares
	Membrana (PEMFC)	Polímero: Náfon (H ⁺)	80-90 °C	- Automóveis - Espaçonaves
	Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ⁺)	160-200 °C	- Unidades estacionárias
Células de alta temperatura	Carbonato Fundido (MCFC)	Carbonato Fundido (CO ₃ ²⁻)	650-700 °C	- Unidades estacionárias
	Cerâmica (SOFC)	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (O ²⁻)	800-900°C	- Unidades estacionárias

AFC: *Alkaline Fuel Cell*; PEMFC: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*; PAFC: *Phosphoric Acid Fuel Cell*; MCFC: *Molten Carbonate Fuel Cell*; SOFC: *Solid Oxide Fuel Cell*.

de grande porte para aplicações industriais e células de pequeno porte para aplicações residenciais). Estudos recentes (HUI et al., 2007) apontam a necessidade de diminuir a temperatura de operação de células a combustível de alta temperatura, por exemplo a das células a combustível de óxido sólido (SOFC), visando a aumentar a vida útil dos componentes desses dispositivos. Outros estudos objetivam desenvolver células de baixa temperatura, como as células de membrana trocadora de prótons (PEMFC), que possam operar em temperaturas mais altas, de forma a obter equipamentos de melhor performance (ZHANG, J. et al., 2006).

2.2.1 O suprimento de hidrogênio para as células a combustível

O hidrogênio para ser empregado nas células a combustível pode ser obtido por meio de vários processos: a partir da gaseificação do carvão com vapor d'água, da reforma de hidrocarbonetos, da eletrólise e da termólise da água e da eletrólise da salmoura, entre outros (RAND e DELL, 2005; PLETCHER e WALSH, 1990).

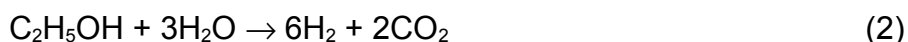
Deve-se enfatizar que o hidrogênio para a alimentação das células a combustível deve ser livre de impurezas que venham a prejudicar os componentes da célula. Espécies químicas como o monóxido de carbono e o enxofre, por exemplo, envenenam os eletrocatalisadores à base de platina das células de membrana trocadora de prótons, diminuindo a performance do sistema (WENDT et al., 2000). Por outro lado, a concentração de monóxido de carbono, no fluxo de alimentação de uma célula de membrana trocadora de prótons, deve ser menor ou igual a 10 ppm (WENDT et al., 2002).

Atualmente, a principal via industrial de obtenção de hidrogênio é pela reforma a vapor do gás natural, representada pela Equação 1 (RAND e DELL, 2005).



Contudo, dada a origem fóssil do metano, principal constituinte do gás natural, este processo contribui para o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, contribuindo, assim, para o aquecimento global.

No contexto dos processos de reforma a vapor, a reforma de álcoois, mais especificamente a do etanol, representada pela Equação 2, mostra-se mais vantajosa, devido à produção renovável deste combustível a partir da biomassa e, especialmente, devido à não contribuição deste processo para o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, uma vez que este gás, produzido durante a reforma, é consumido durante o crescimento da biomassa, fechando um ciclo de produção e absorção do dióxido de carbono (FATSIKOSTAS et al., 2002).



2.2.2 O etanol na produção de hidrogênio para células a combustível

A combinação de um esperado aumento da demanda de hidrogênio com o advento das células a combustível, juntamente com a preocupação ambiental de combater o aumento da emissão de poluentes atmosféricos, motiva o estudo de novas fontes de produção de hidrogênio.

A produção de hidrogênio, a partir da reforma de combustíveis líquidos, pode favorecer o uso do hidrogênio como combustível alternativo, evitando as dificuldades de estocagem e distribuição dessa substância (JONHSTON et al., 2005). Neste contexto, o etanol apresenta vantagens por poder ser distribuído em uma rede logística similar aos postos de combustíveis convencionais (BENITO et al., 2005; SANTOS et al., 2005). Em relação à reforma de álcoois, muitos estudos já foram desenvolvidos, abordando principalmente o metanol (FAUNGNAWAKIJ et al., 2006; LINDSTRÖN e PETTERSON, 2001; PEPPLEY et al., 1999; VALDÉS-SOLÍS et al., 2006). Contudo, a utilização do etanol é preferida, pois ele apresenta uma toxicidade considerada mais baixa que aquela do metanol (PEREIRA e ANDRADE, 1998) e é produzido principalmente a partir da biomassa, sendo considerado um combustível renovável (FATSIKOSTAS et al., 2002). O metanol, por sua vez, apresenta uma toxicidade considerável ao homem e é produzido principalmente a partir do “gás de síntese”, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono obtida da reforma de hidrocarbonetos de origem principalmente fóssil (PEREIRA e ANDRADE, 1998). Neste sentido, a utilização do metanol contribui para o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, contribuindo com a indesejada intensificação do efeito estufa. Recentemente, no contexto da reforma de álcoois, foi observado um trabalho relacionado à reforma a vapor do glicerol, substância gerada em alta quantidade na produção de bio-diesel a partir de óleos vegetais (ZHANG, B. et al., 2007).

O etanol pode ser obtido a partir da biomassa através de processos de fermentação, sendo, então, chamado “bio-etanol” (BENITO et al., 2005). Atualmente, os Estados Unidos da América e o Brasil são os maiores produtores de etanol do mundo (FUNDAÇÃO..., 2007). O principal método para a obtenção desse produto no Brasil é a partir da cana-de-acúcar, enquanto nos Estados Unidos da América ele é obtido a partir do milho (UNIÃO..., 2007a; RENEWABLE..., 2007a).

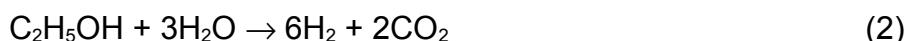
Segundo dados da União da Indústria de Cana-de-Açúcar (2007b), do Brasil, o país produziu, em 2006, cerca de 15,9 bilhões de litros de etanol, incluindo álcool anidro e álcool hidratado, e dados da *Renewable Fuels Association* (2007b), dos Estados Unidos da América, mostram que esse país produziu cerca de 18,4 bilhões de litros de etanol nesse mesmo ano, englobando todos os tipos de etanol.

2.3 O processo de reforma a vapor do etanol

2.3.1 Aspectos termodinâmicos e cinéticos

Diversos estudos termodinâmicos e cinéticos apontaram condições para aumentar o rendimento do processo de reforma a vapor do etanol à produção de hidrogênio. Estas condições geralmente envolvem altas razões água/etanol, altas temperaturas e elevado tempo de contato entre reagentes e catalisadores (MAS et al., 2006; VASUDEVA et al., 1996; COMAS et al., 2004).

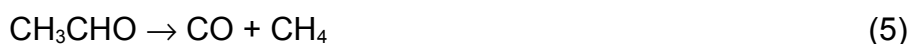
A Equação 2 representa a reação principal do processo de reforma a vapor do etanol, que fornece a quantidade máxima de hidrogênio que pode ser produzida por mol de etanol convertido.



Outras espécies químicas, como monóxido de carbono, metano, acetaldeído, eteno, acetona, acetato de etila, ácido acético e outras podem ser produzidas durante o processo de reforma (MARIÑO et al., 2001; NISHIGUSHI et al., 2002; VAYDIA e RODRIGUES, 2006), em quantidades que variam com as condições empregadas de temperatura, razão entre a água e o etanol, pressão, tempo de contato entre os reagentes e o catalisador e seletividade do catalisador utilizado (AUPRÊTRE et al., 2002; MAS et al., 2006; VASUDEVA et al., 1996).

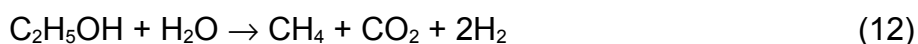
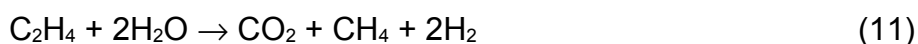
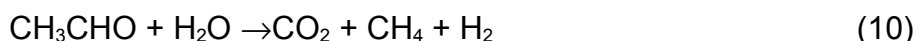
O processo de reforma a vapor do etanol comumente envolve uma rede de reações químicas. Cavallaro (2000) estudou a reforma do etanol sobre catalisadores de ródio suportado em alumina e apresentou um esquema reacional, no qual, o processo se inicia com as reações de desidrogenação ou de desidratação do etanol (Equações 3 e 4, respectivamente). Os produtos acetaldeído e eteno podem ser,

posteriormente, convertidos através das reações de decarbonilação do acetaldeído (Equação 5) e de reforma a vapor do eteno (Equação 6). O metano produzido é convertido através da reforma a vapor do metano (Equação 7), produzindo monóxido de carbono e hidrogênio e ocorre, também, a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8).



Além dessas reações, o esquema apresentado por Cavallaro (2000) apontou a possibilidade de ocorrência da formação de etano, a partir do acoplamento de moléculas de metano, da reação de desidrogenação do etano, produzindo eteno e da reação de reforma a vapor do acetaldeído. Além disso, o eteno pode atuar como um precursor de coque.

Um outro estudo (COMAS et al., 2004a) apresentou um esquema de reações para o processo de reforma a vapor do etanol conduzido sobre um catalisador de níquel suportado em alumina. Observou-se que, a 300 °C, o etanol reage para formar metano, monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 9), via formação de acetaldeído ou eteno, que se decompõem através de reações de reforma a vapor (Equações 10 e 11). Entre 400 e 500 °C, a reação de reforma a vapor do etanol, produzindo metano, dióxido de carbono e hidrogênio (Equação 12) torna-se significativa e, a 500 °C, a composição do efluente gasoso é determinada pela reforma a vapor do metano (reação 7). Não se obteve evidência da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água.



Um esquema geral do processo de reforma a vapor do etanol, publicado em um trabalho mais recente (VIZCAÍNO et al., 2007), está apresentado na Figura 2. Este esquema mostra o acetaldeído e o eteno como intermediários no processo, como sugerido anteriormente (CAVALLARO, 2000; COMAS et al., 2004).

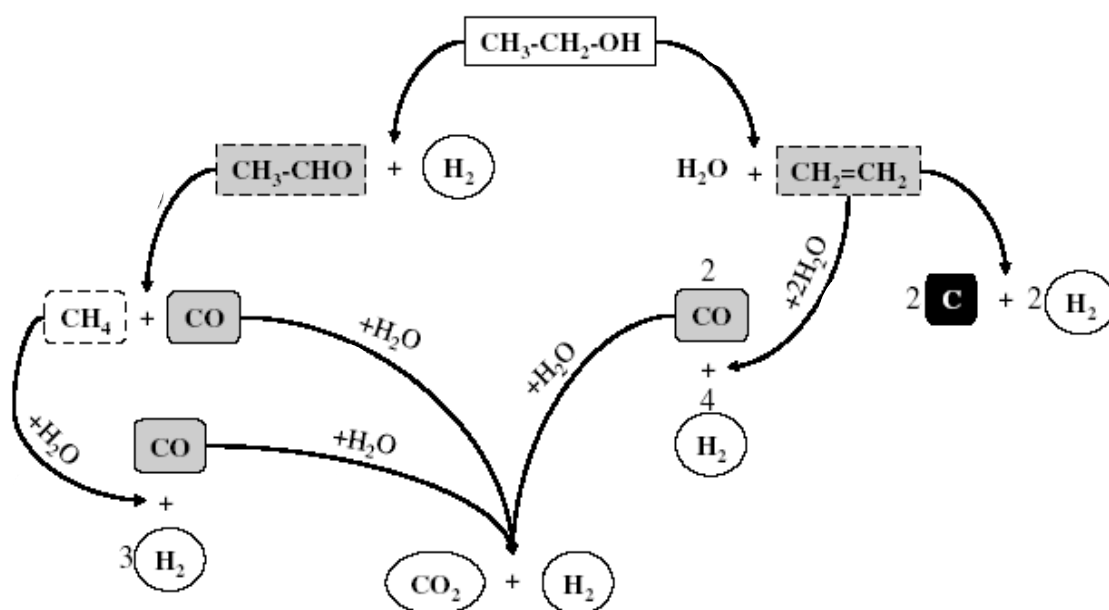


Figura 2. Esquema das principais reações na reforma a vapor do etanol (VIZCAÍNO et al., 2007).

Esquemas semelhantes ao mostrado na Figura 2, ilustrados de formas variadas, foram também sugeridos em outros trabalhos (BENITO et al., 2005; FRUSTERI et al., 2004a; MAS et al., 2006).

O papel do acetaldeído e do eteno, como intermediários na reforma a vapor do etanol, foi discutido em diversos trabalhos. Em alguns deles (BENITO et al., 2005; CAVALLARO et al., 2003; LLORCA et al., 2002), observou-se que empregando valores mais elevados de velocidade espacial, são obtidas concentrações mais altas de acetaldeído na corrente gasosa final. Tais resultados sugeriram o acetaldeído como intermediário na reforma a vapor do etanol (BENITO et al., 2005; LLORCA et al., 2002). Por outro lado, outros pesquisadores (COMAS et al., 2004; LIGURAS et al., 2003) verificaram, além do aumento na concentração de

acetaldeído, um aumento na concentração de eteno, utilizando velocidades espaciais mais altas, o que sugeriu, também, o eteno como intermediário no processo. Estes resultados mostram que, com o emprego de velocidades espaciais mais elevadas, são formados o acetaldeído e o eteno, que não são convertidos, permanecendo, então, na corrente de efluentes. Segundo os autores, estas espécies químicas são observadas em concentrações mais baixas, ou não são observadas, quando se empregam valores de velocidade espacial mais baixos, permitindo-se, então, um tempo de contato maior entre os reagentes e o catalisador utilizado.

O esquema reacional mostrado na Figura 2 pode ser alterado por diversos fatores, incluindo a natureza do suporte. Estudos envolvendo a reforma a vapor do etanol sobre alumina pura (CAVALLARO, 2000; FRENI, 2001) mostraram a elevada seletividade a eteno que este suporte apresenta. Observou-se, também, (CAVALLARO, 2000) a formação de uma grande quantidade de coque sobre o sólido após o experimento, concluindo-se que o eteno é um dos precursores do coque. Em um estudo empregando catalisadores de rutênio suportado em alumina, na reforma a vapor do etanol (AUPRETRE et al., 2002), atribuiu-se à polimerização do eteno, na superfície do catalisador, a produção de coque observada.

Durante a reforma a vapor do etanol, a produção de eteno, através da desidratação do etanol (Equação 4), é catalisada por sítios ácidos nos catalisadores (CAVALLARO, 2000; FRENI, 2001). Também é a partir de uma reação de desidratação catalisada por sítios ácidos (Equação 13) que é produzido o éter etílico (MARIÑO et al., 1998).

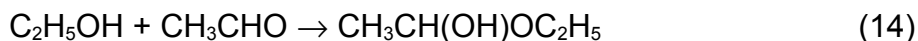


A ação da alumina na desidratação do etanol foi investigada por Sánchez-Sánchez et al. (2007), que estudaram catalisadores de níquel suportado em alumina modificada ou não com cério, lantânio, magnésio e zircônio. Observou-se que os catalisadores com a alumina modificada mostraram seletividades a eteno mais baixas que aquela do catalisador com a alumina pura, em concordância com as medidas de acidez dos sólidos, que mostraram que a alumina pura foi a mais ácida. Contudo, a ordem de acidez dos sólidos não foi a mesma que a ordem de seletividade a eteno, o que mostrou que não somente a acidez estava afetando a seletividade, mas também a atividade do catalisador na reação.

Além dos sítios ácidos catalisarem a reação de desidratação do etanol (Equação 4), diversos estudos mostraram (AUPRETRE et al., 2005) que os sítios básicos também são ativos, catalisando a reação de desidrogenação do etanol (Equação 3), que leva à produção de acetaldeído, que também pode ser produzido sobre sítios metálicos.

Além do eteno e do acetaldeído, outros subprodutos podem ser formados durante a reforma a vapor do etanol, tais como a acetona e o acetato de etila. Nishigushi et al. (2005) estudaram a produção de acetona na reforma a vapor do etanol, a baixas temperaturas, utilizando catalisadores de óxido de cobre suportado em óxido de cério e mostraram que a formação desse produto é precedida pela produção de acetaldeído e que essa reação ocorre via condensação aldólica. Uma conclusão semelhante foi obtida por Llorca et al. (2002).

Quanto à formação do acetato de etila, Nishigushi et al. (2005) mostraram que tal substância é formada a partir da reação do acetaldeído e do etanol com a produção de um intermediário hemiacetal (Equação 14), que é subsequente desidrogenado (Equação 15), com a formação do acetato de etila.



As primeiras análises termodinâmicas do processo de reforma a vapor do etanol foram conduzidas por Garcia e Laborde (1991) e Vasudeva et al. (1996). Os estudos mostraram que o rendimento a hidrogênio depende de variáveis como temperatura, pressão e relação entre as quantidades dos reagentes água e etanol.

No primeiro estudo, foi realizada uma análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol considerando pressões de 1 a 9 atm, temperaturas na faixa de 127 a 527 °C e razões água/etanol (em mol) de 0/1 a 10/1. Foram calculadas as composições de equilíbrio das espécies químicas presentes em um sistema homogêneo e determinada a melhor condição para a produção de hidrogênio, que correspondeu a temperaturas superiores a 377 °C, pressão atmosférica e excesso de água no meio reacional. Sob estas condições, a formação de produtos secundários era minimizada, com aumento na produção de hidrogênio e inibição na formação de carbono. Em um trabalho mais recente (MAS et al., 2006), preveu-se a formação de carbono grafítico e concluiu-se que, para a razão água/etanol (em mol)

igual a três, deveriam ser utilizadas temperaturas superiores a 227°C para evitar os depósitos de carbono.

No trabalho conduzido por Vasudeva et al. (1996), foram calculadas as composições de equilíbrio das espécies químicas no sistema, considerando a pressão de 1 atm, temperaturas na faixa de 527 a 927 °C e razões água/etanol (em mol) de 0/1 a 20/1. Os cálculos relativos à formação de carbono mostraram que, com as razões água/etanol altas, superiores 10/1, a quantidade de carbono formado era desprezível em todas as temperaturas e pressões estudadas. Contudo, nas razões água/etanol mais baixas, a quantidade de carbono passou a ser desprezível somente a 727 °C, na razão 2/1, e a 927 °C, na razão 0/1. Foi mostrado, também, que o rendimento a hidrogênio era mais elevado quanto mais alta fosse a razão água/etanol. Além disso, o valor do rendimento a hidrogênio era próximo ao valor estequiométrico (6 mols de hidrogênio por mol de etanol alimentado) (Equação 2) quando a razão água/etanol (em mol) era igual ou maior a 20/1 em todas as temperaturas estudadas; foram obtidos, então, valores superiores a 5 mols de hidrogênio por mol de etanol alimentado.

Um estudo termodinâmico da variação da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura (HAGA et al., 1997) mostrou que a reação de reforma a vapor do etanol, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono (Equação 16), era favorecida termodinamicamente somente em temperaturas superiores a cerca de 250 °C, quando então o valor da energia livre de Gibbs tornava-se menor que zero. Além disso, observou-se, nessa temperatura, que a reação de reforma a vapor do etanol não era predominante. A reação de decomposição do etanol, produzindo metano, monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 9), deveria ocorrer em maior extensão, dado o valor suficientemente negativo da variação da energia livre de Gibbs calculado para esta reação.



Em um outro trabalho (FISHTIK et al., 2000) concluiu-se que a reação de reforma a vapor do etanol, produzindo somente hidrogênio e dióxido de carbono (Equação 2), pode se tornar predominante em temperaturas acima de 527 °C, à pressão de 1 atm e utilizando a razão água/etanol (em mol) estequiométrica (Equação 2). Neste trabalho, os autores mostraram também que, com razões

água/etanol (em mol) inferiores a 3/1, o etanol se decompõe de acordo com as Equações 9 e 17.



Também no âmbito das análises termodinâmicas, um estudo envolvendo um sistema com um reator de reforma a vapor do etanol (Equação 16), um reator da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8) e um reator de oxidação seletiva do monóxido de carbono (Equação 18) (IOANNIDES, 2001), mostrou que o emprego de razões água/etanol (em mol) superiores a 5 não resultavam em um aumento significativo no rendimento a hidrogênio, desde que a temperatura do reator de reforma estivesse numa temperatura mais alta que 727 °

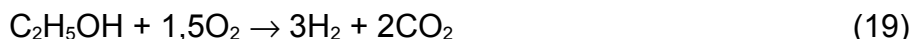
C. Também foi mostrado que o uso de razões água/etanol (em mol) de cerca de 4 e 5 (água em excesso) permitia o uso de altas temperaturas no reator da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8), sem grandes perdas no rendimento a hidrogênio, embora essa reação seja exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = -41,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Uma outra importante observação foi em relação ao uso de elevadas razões água/etanol. Notou-se uma perda de eficiência quando se utilizava altas razões água/etanol, pois grande quantidade de energia era requerida para a vaporização da água. Tal observação também foi feita por Comas et al. (2004a).



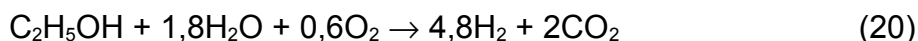
Diferentemente, em um outro trabalho (KLOUZ et al., 2002) investigou-se a adição de oxigênio na corrente de reagentes no próprio reator de reforma do etanol, visando a minimizar o aumento na seletividade a monóxido de carbono quando se diminui a razão água/etanol. Observou-se que, com o aumento da razão oxigênio/etanol, havia uma diminuição na seletividade a monóxido de carbono e uma diminuição na quantidade de carbono depositado. Contudo, notou-se também que o excesso de oxigênio (razão oxigênio/etanol (em mol) superior a 0,8) pode levar ao consumo de hidrogênio. Foi, também, estudado o efeito da diminuição da razão água/etanol com a adição de oxigênio. Com uma razão oxigênio/etanol de 0,5, e

variando a razão água/etanol (em mol) de 3,7 a 1,6, foi possível manter uma alta seletividade a hidrogênio e obter uma redução na seletividade a monóxido de carbono, além de uma diminuição na quantidade de carbono depositado sobre o catalisador. De forma semelhante, Comas et al. (2004a) verificaram, também, uma diminuição da quantidade de carbono depositado com a utilização do oxigênio no fluxo de reagentes. Os autores, utilizaram uma razão água/etanol (em mol) igual a 3,3 e razões oxigênio/etanol (em mol) de 0 a 0,6.

A adição de oxigênio na corrente de reagentes constitui, além de uma forma de minimizar a quantidade de monóxido de carbono produzido, uma maneira de fornecer calor ao sistema reacional. A reforma a vapor do etanol é um processo endotérmico (Equação 2, $\Delta H^{\circ}_{298K} = +347,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e, desta forma, calor deve ser fornecido ao sistema. O suprimento de calor pode ser feito de forma externa, utilizando-se a queima de um combustível, ou de forma interna. Neste último caso, um fluxo de ar é co-alimentado com o etanol e o vapor d'água, e o calor necessário ao processo de reforma é obtido por outras reações exotérmicas que se processam no sistema, como reação da oxidação parcial do etanol (Equação 19, $\Delta H^{\circ}_{298K} = -510,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (IOANNIDES, 2001; KLOUZ et al., 2002; VELU et al. 2002).



O processo que envolve o acoplamento das reações de reforma a vapor do etanol e de oxidação parcial do etanol é denominado reforma oxidativa do etanol e o emprego de uma razão etanol/água/oxigênio (em mol) igual a 1,0/1,8/0,6 resulta em uma condição próxima a um processo autotérmico (Equação 20, $\Delta H^{\circ}_{298K} = + 4,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (CAVALLARO et al., 2003; CAI et al., 2007; KLOUZ et al., 2002; KUGAI et al., 2006; VELU et al., 2002).



Em um estudo sobre a reforma oxidativa do etanol, Velu et al. (2002) mostraram que a alta demanda de energia do processo de reforma a vapor torna o processo impróprio para a produção de hidrogênio “on-board” em células a combustível para automóveis. Neste contexto, Ioannides (2002) indicou que, para

aplicações veiculares, a reforma oxidativa do etanol é mais vantajosa, pois parte de calor necessário à reforma a vapor é fornecido de forma interna pela reforma parcial do etanol.

A análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol, conduzida por Comas, et al. (2004b), mostrou que para uma razão água/etanol (em mol) igual a quatro e uma pressão de 1 atm, a concentração de hidrogênio no fluxo de saída aumentava com o aumento da temperatura até atingir um máximo em 725 °C, havendo o total desaparecimento do metano nesta temperatura. Em valores mais altos, as concentrações de hidrogênio e dióxido de carbono diminuía, enquanto a concentração de monóxido de carbono aumentava, dada a ocorrência da endotérmica reação reversa de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água ($\Delta H^{\circ}_{298k} = +41,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Foi mostrado, também, que pressões superiores a 1 atm são indesejáveis, pois causam um decréscimo na produção de hidrogênio.

Esses autores (Comas et al., 2004b) estudaram também a utilização do óxido de cálcio no sistema de reforma a vapor do etanol com o objetivo de absorver o dióxido de carbono e deslocar o equilíbrio das reações para uma maior produção de hidrogênio e uma menor produção de monóxido de carbono. Observou-se que, em temperaturas mais baixas que 750 °C, a produção de hidrogênio era aumentada e que, de 500 a 650 °C, os óxidos de carbono eram removidos do fluxo de produtos, sendo o metano a principal impureza ainda presente. Contudo, acima de 750 °C, a produção de hidrogênio era similar àquela do sistema sem óxido de cálcio, porque a reação entre o dióxido de carbono e o óxido de cálcio é exotérmica e o equilíbrio era deslocado em altas temperaturas. Concluiu-se que, na produção de hidrogênio para uso em células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons, a utilização do óxido de cálcio tornava desnecessário o reator da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8), sendo necessário apenas um reator para a oxidação seletiva do monóxido de carbono e um regenerador para o óxido de cálcio consumido.

No estudo do processo homogêneo de reforma a vapor do etanol (ausência de catalisador), um experimento utilizando uma razão molar água/etanol (em mol) igual a 2,5 (GOULA et al., 2004) mostrou que, de 220 a 550°C, o principal produto de reação era o acetaldeído e, acima de 600 °C, a seletividade a acetaldeído era bastante reduzida, enquanto as seletividades a hidrogênio e aos óxidos de carbono aumentavam. Pequena quantidade de metano foi também verificada até a

temperatura de 650 °C. Em um trabalho semelhante (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004), em que utilizou-se uma razão molar água/etanol (em mol) igual a 3, observou-se conversões do etanol inferiores a 10% em temperaturas mais baixas que 700 °C. A 800 °C, a conversão do etanol foi de 50 % e, até 750°C, a principal reação foi a desidrogenação do etanol a acetaldeído (Equação 3). Em um outro estudo da reação homogênea (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006), usando uma razão água/etanol (em mol) igual a 3, observou-se que, de 200 a 550 °C, o acetaldeído e o hidrogênio foram os principais produtos observados, devido à desidrogenação do etanol (Equação 3). De 250 a 300 °C, foi observada a produção de metano e monóxido de carbono, devido à decomposição do acetaldeído (Equação 5). Acima de 550 °C, a seletividade a acetaldeído caiu acentuadamente, não sendo mais observada esta substância em temperaturas superiores a 650°C. Acima de 550 °C, o hidrogênio foi o principal produto observado, além de metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, eteno e etano.

2.3.2 Catalisadores empregados na reforma a vapor do etanol

Diversos estudos da reforma a vapor do etanol sobre catalisadores baseados em cobalto, cobre, níquel, zinco, ferro e metais nobres como ródio, rutênio, platina, paládio e irídio foram conduzidos nos últimos anos. Dentre esses catalisadores, aqueles baseados em ródio, cobalto e níquel foram identificados como os mais eficientes para a produção de hidrogênio (AUPRÊTRE et al., 2002; BREEN et al., 2002; FRUSTERI et al. 2004a; LIGURAS et al., 2003). Deve-se destacar, também, a elevada seletividade dos catalisadores baseados em cobre para a produção de acetaldeído (HOMS et al., 2006; MARIÑO et al., 1998, 2001; VIZCAÍNO et al., 2007).

Um trabalho envolvendo diversos catalisadores suportados (AUPRÊTRE et al., 2002), baseados em metais nobres e não nobres, mostrou que a seletividade a dióxido de carbono decrescia com o aumento da atividade do catalisador na reação reversa de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. Neste contexto, o dióxido de carbono era formado como um produto primário na reforma a vapor do etanol e transformado em monóxido de carbono via a reação de reversa de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8), para alcançar o equilíbrio termodinâmico. Tal observação foi feita com catalisadores

baseados em ferro, cobre e zinco, que são bastante ativos na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água.

Com relação ao emprego de metais nobres, Breen et al. (2002) destacaram a alta atividade do ródio na reforma a vapor do etanol e sua melhor performance em relação à platina e ao paládio. Os autores mostraram também que o ródio é um catalisador eficiente na reação de reforma a vapor do eteno (Equação 6). A melhor performance dos catalisadores baseados em ródio em comparação a outros metais nobres foi também destacada nos trabalhos de Aupretre et al. (2002) e Liguras et al. (2003). No primeiro caso, os valores de rendimento a hidrogênio seguiram a ordem Rh>Pd>Pt>Ru, enquanto a ordem de seletividade a dióxido de carbono foi Rh>Pt>Ru>Pd. Entretanto, no segundo caso, tanto os valores de conversão do etanol como as seletividades a hidrogênio a dióxido de carbono e a monóxido de carbono seguiram a seguinte ordem Rh>Pt>Ru>Pd. Em relação à formação de subprodutos, o catalisador baseado em ródio apresentou seletividades a eteno e a acetaldeído mais baixas, diferentemente do catalisador baseado em paládio. Os autores mostraram, também, que um aumento no teor de ródio provocou aumentos na conversão do etanol e nas seletividades a hidrogênio e a dióxido de carbono.

Em um outro estudo da seletividade de catalisadores de ródio suportado em alumina (CAVALLARO, 2000), observou-se que, variando o teor desse metal (2 a 5 % em massa) e a temperatura de reação (327 a 627 °C) a seletividade a eteno diminuía com o aumento do teor de ródio e com a temperatura, enquanto a seletividade a hidrogênio aumentava.

Em um outro trabalho (CAVALLARO, 2003), estudou-se o desempenho de catalisadores de ródio suportado em alumina, na reforma a vapor do etanol, com e sem a adição de oxigênio à corrente de reagentes. A presença de oxigênio ocasionou uma diminuição na formação de produtos secundários como o metano e o coque e aumentou o tempo de vida do catalisador. Contudo, foi observada a sinterização das partículas de ródio, o que não aconteceu nos experimentos sem oxigênio. O fenômeno foi atribuído à formação de pontos mais quentes na superfície do catalisador, resultantes da combustão do coque ou de moléculas adsorvidas sobre as partículas de ródio. Também, focando a sinterização de partículas metálicas, Montini et al. (2007) estudaram catalisadores baseados em nanopartículas de ródio suportadas em óxido de alumínio recoberto com uma

camada de óxido de cério e zircônio; eles observaram que a camada de óxido de cério e zircônio, por ser estável e porosa, protegeu as partículas de ródio da sinterização e da oclusão, além de prevenir a formação de coque e de facilitar a remoção deste.

Em um estudo sobre o emprego do ródio e do paládio na reforma a vapor do etanol (FRUSTERI et al., 2004a), utilizando o óxido de magnésio como suporte, observou-se que, enquanto o catalisador baseado ródio conduziu a altos valores de conversão do etanol, apresentando elevada seletividade a hidrogênio e resistência à deposição de coque e à sinterização, o catalisador baseado em paládio desativou rapidamente, apresentando uma alta taxa de deposição de coque e sinterização das partículas metálicas. Além disso, com o catalisador de paládio, foram produzidas quantidades consideráveis de acetaldeído e eteno, o que não foi observado com aquele de ródio. Ambos não se mostraram eficientes na reação de reforma a vapor do metano.

Por outro lado, em um outro trabalho com catalisadores de paládio suportado em alumina (GOULA et al., 2004), na reforma a vapor do etanol, obteve-se elevada atividade, seletividade a hidrogênio e estabilidade. Foram utilizados catalisadores com 5 % (em massa) de paládio e obteve-se conversão total do etanol em todos os experimentos realizados de 220 a 700 °C, produzindo-se apenas traços de acetaldeído. Segundo os autores, com baixos teores de fase ativa, o ródio era aquele com a melhor performance entre os metais nobres. Contudo, com teores mais altos, os catalisadores baseados em paládio resultaram em materiais com elevado desempenho.

Também no estudo empregando metais nobres, na reforma a vapor do etanol, um trabalho empregando irídio suportado em óxido de cério (ZHANG, B. et al., 2007), além de sistemas baseados em níquel e cobalto, mostrou que o catalisador de irídio apresentou uma seletividade a hidrogênio semelhante à dos outros sólidos, mas com seletividade a monóxido de carbono praticamente nula. Tal comportamento foi atribuído à interação do irídio com o óxido de cério e às propriedades redox desse suporte. Segundo os autores, os metais nobres suportados em óxido de cério promoviam a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8); o monóxido de carbono adsorvido sobre as partículas de irídio reduziam a superfície do óxido de cério, gerando dióxido de carbono, e a água reoxidava a superfície do suporte, liberando o hidrogênio.

Embora, os catalisadores baseados em metais nobres como ródio, platina paládio e irídio possuam elevada atividade na reforma a vapor do etanol, o alto custo destes materiais limita a sua aplicação comercial. Por outro lado, os catalisadores baseados em metais não nobres, especialmente cobalto e níquel, apresentam também elevados desempenhos no processo.

No emprego de catalisadores baseados em cobalto, um estudo (HAGA et al., 1997) da adição de um fluxo de monóxido de carbono, durante a reforma a vapor do etanol, sobre catalisadores suportados em óxido de magnésio, em óxido de silício e em óxido de zircônio levou a um aumento na produção de metano e dióxido de carbono. Isto sugeriu a ocorrência das reações de metanação e de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equações 21 e 8, respectivamente) sobre esses sólidos.



O mesmo experimento, realizado com um catalisador de cobalto suportado em óxido de alumínio, mostrou que a adição do monóxido de carbono, durante a reforma a vapor do etanol, levou a um grande aumento na produção de dióxido de carbono e somente a um pequeno aumento na produção de metano, o que sugeriu a ocorrência da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, assim como a ocorrência da reação de metanação em pouca extensão. Com o catalisador de cobalto suportado em carvão ativado, observou-se a mais alta seletividade a metano entre todos os sólidos estudados, mesmo antes da adição do monóxido de carbono; após a adição, a produção de dióxido de carbono aumentou consideravelmente e a produção de metano aumentou levemente. Esse resultado mostrou que, com este catalisador, a produção de metano deveria estar ocorrendo predominantemente por outra via que não a reação de metanação sendo, então, sugerida a reação de decomposição do etanol (Equação 9) (HAGA et al., 1997).

Um outro trabalho envolvendo catalisadores de cobalto suportado em óxido de alumínio e de magnésio (CAVALLARO et al., 2001) mostrou que, com o catalisador suportado em óxido de alumínio, foi observada uma alta taxa de formação de coque, o que levou à desativação do catalisador durante as quatro primeiras horas de reação; observou-se, também, uma alta seletividade à produção de acetaldeído e eteno, produtos resultantes das reações de desidrogenação e de

desidratação do etanol (Equações 3 e 4, respectivamente). O catalisador de cobalto suportado em magnésia, contudo, não foi seletivo ao eteno e apresentou baixa produção de coque, mas foi seletivo ao acetaldeído. Esses resultados estão de acordo com os estudos de Aupretre et al. (2005), que mostraram que os sítios básicos e os sítios metálicos catalisam a reação de desidrogenação do etanol. Resultado semelhante foi obtido por Llorca et al. (2002), que observaram uma alta produção de acetaldeído empregando um catalisador de cobalto suportado em óxido de magnésio.

Llorca et al. (2002) estudaram também diversos outros sólidos baseados em cobalto (suportados em óxido de magnésio, alumínio, silício, titânio, vanádio, zinco, lantânio, cério e samário) e identificaram o catalisador baseado em óxido de zinco como sendo o de melhor performance, com os valores mais elevados de conversão do etanol e seletividade a hidrogênio. Contudo, observou-se uma produção acentuada de acetona com este catalisador. Na produção desta substância, foi sugerida primeiramente a ocorrência da reação de desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído e, posteriormente, a formação da acetona, via condensação aldólica do acetaldeído, o que está de acordo com o trabalho de Nishigushi et al. (2005).

Também em relação à formação de subprodutos, na reforma a vapor do etanol, um estudo com catalisadores de cobalto suportados em óxido de alumínio, óxido de silício e óxido de magnésio (BATISTA et al., 2003) mostrou que os catalisadores baseados em cobalto sofrem intensa deposição de carbono durante a reforma a vapor do etanol, sendo este efeito mais acentuado sobre o catalisador baseado em alumina. Devido a este fato, os autores propuseram que os sítios ácidos da alumina podem ter promovido o craqueamento de moléculas de etanol, além da reação de desidratação. Além disso, foi também mostrado que a principal via de formação do metano sobre os catalisadores estudados era pela reação de decomposição do etanol (Equação 9).

Em um outro trabalho (BATISTA et al., 2004), foram estudados catalisadores de cobalto suportados em óxido de alumínio e óxido de silício e observou-se que um aumento do teor de cobalto, de 8 para 18 % (em massa), conduziu a consideráveis reduções na seletividade a monóxido de carbono e a aumentos na seletividade a dióxido de carbono. Isto foi atribuído à atividade do cobalto na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8) e ao

aumento no número de sítios metálicos disponíveis para o processamento desta reação. De forma semelhante, Haga et al. (1997) também destacou a atividade do cobalto na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água.

Numa investigação da estabilidade de partículas de cobalto sobre diferentes suportes, durante a reforma a vapor do etanol (CAVALLARO et al., 2001), observou-se que aquelas suportadas em alumina sofriam oxidação da fase ativa durante a reação, resultando em perda de atividade. Contudo, a oxidação do cobalto metálico não foi observada com o catalisador suportado em magnésia, que estabilizou a fase metálica. Um outro estudo (FRENI et al., 2003), envolvendo catalisadores baseados em cobalto e níquel suportados em óxido de magnésio, mostrou que os sistemas de cobalto apresentavam uma baixa resistência à oxidação em presença de grandes quantidades de vapor d'água, quando comparados àqueles de níquel; esse efeito se tornava mais evidente quando a carga de metal no catalisador era baixa. Neste contexto, observou-se uma elevada seletividade a acetaldeído, já que o progressivo desaparecimento do cobalto metálico durante a reação tornava a probabilidade de conversão do acetaldeído mais baixa. Ambos os catalisadores sofriam acentuada desativação no início da reação, atribuída ao crescimento das partículas metálicas menores. Ainda em relação à oxidação do cobalto durante a reforma a vapor do etanol, De La Pena O'Shea et al. (2007) estudaram o óxido de cobalto (Co_3O_4) na reforma a vapor do etanol, conduzindo experimentos de difração de raios X "in situ", durante a reação. Eles mostraram que o óxido de cobalto não é ativo na reforma a vapor do etanol. Contudo, o sólido sofria transformação em óxido de cobalto (II) (CoO) e em cobalto metálico, sob as condições da reação, quando então se observava um aumento da conversão do etanol. Foi proposto que o hidrogênio, produzido através da desidrogenação do etanol (Equação 3), agia como agente redutor dos óxidos de cobalto.

No emprego dos catalisadores de cobre, observou-se que há uma elevada seletividade a acetaldeído. Mariño et al. (1998 e 2001) estudaram catalisadores de cobre suportado em gama alumina, na reforma a vapor do etanol, e observaram a alta seletividade do cobre ao acetaldeído, concluindo que este metal não era um catalisador eficiente para a ruptura de ligações simples carbono-carbono. Em um outro trabalho (FRENI et al., 2000), foram estudados catalisadores de cobre suportados em sílica e, também, observou-se uma alta produção de acetaldeído, com uma seletividade de quase 100 %, variando a temperatura da reação de 350 a

500 °C. Uma diminuição na seletividade a acetaldeído foi verificada por Mariño et al. (1998) quando níquel foi adicionado a um catalisador de cobre. Concluiu-se, nesse trabalho, que, diferentemente do cobre, o níquel era um catalisador eficiente na ruptura de ligações simples carbono-carbono na reforma a vapor do etanol. Esse efeito foi confirmado em um outro trabalho (MARIÑO et al., 2001), variando-se a concentração de níquel no catalisador. Observou-se um aumento da seletividade a metano e a monóxido de carbono e uma diminuição na seletividade a acetaldeído, quando foi aumentada a quantidade de níquel no catalisador.

Um estudo de catalisadores contendo cobre e níquel, suportados em diversos sólidos de diferentes propriedades ácidas e texturais (sílica, gamma alumina, zeólita ZSM-5 com razão silício/alumínio (em mol) igual a 30, sílica MCM-41 e sílica SBA-15) (VIZCAÍNO et al., 2007) mostrou que aqueles com os suportes ácidos (gamma alumina e zeólita ZSM 5) apresentaram os valores mais baixos de seletividade a hidrogênio, o que foi atribuído à acidez dos sólidos, que favoreceu a reação de desidratação do etanol (Equação 4), a qual produz eteno. Os catalisadores monometálicos de cobre mostraram baixa seletividade a hidrogênio e elevadas quantidades de acetaldeído e eteno. Além disso, o aumento da percentagem de cobre nos catalisadores favoreceu a produção de acetaldeído, em detrimento do eteno. Por outro lado, os catalisadores de níquel mostraram baixa seletividade a eteno e a acetaldeído e alta seletividade a hidrogênio.

Um outro trabalho (HOMS et al., 2006), empregando catalisadores de cobre e de níquel suportados em óxido de zinco, na reforma a vapor do etanol a baixas temperaturas (300-450 °C), mostrou que o sólido baseado em cobre conduziu a valores de conversão do etanol mais baixos, em relação aos de níquel. Além disso, aquele contendo cobre mostrou alta seletividade ao acetaldeído, enquanto o catalisador de níquel produziu grande quantidade de metano. Resultado semelhante foi obtido por Zhang, B. et al. (2007), que observou uma grande produção de metano na reforma a vapor do etanol a 350°C. Esse resultado foi atribuído à ocorrência da reação de decomposição do etanol (Equação 9). Em temperaturas mais altas, observou-se que a seletividade a metano diminuiu e a seletividade a hidrogênio aumentou, o que foi associado à ocorrência da reação de reforma a vapor do metano (Equação 16).

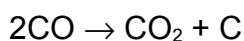
Uma comparação entre o desempenho de catalisadores de níquel e de outros metais nobres (ródio, platina, rutênio e paládio) e não nobres (cobalto, ferro, zinco,

cobre) (AUPRETRE et al.,2002) mostrou que o níquel, um reconhecido catalisador para a reforma a vapor de hidrocarbonetos, apresentou alta atividade e seletividade a hidrogênio e a dióxido de carbono, com um desempenho bastante superior aos de outros sólidos. De fato, um sistema com 9,7 % de níquel (em massa) apresentou valores de seletividade a hidrogênio e a dióxido de carbono comparáveis ao do catalisador com 1 % de ródio (em massa), o qual foi o catalisador de melhor desempenho.

Um estudo da resistência de catalisadores de níquel à desativação por formação de coque, na reforma a vapor do etanol (FATSIKOSTAS et al., 2002), mostrou que o sistema baseado em óxido de lantânio disperso em alumina apresentou uma elevada resistência à desativação, além de valores de conversão do etanol e seletividade a hidrogênio comparáveis aos obtidos com um catalisador de ródio. A estabilidade do catalisador de níquel foi atribuída à presença de um oxicarbonato de lantânio, o qual reagia com o carbono depositado sobre esse metal.

Também estudando a deposição de carbono sobre catalisadores de níquel, durante a reforma a vapor do etanol, Alberton et al. (2007) obtiveram altas taxas de formação de coque, trabalhando em temperaturas de 450 a 700 °C e empregando um catalisador contendo alfa alumina. Os autores mencionaram que a produção de coque é termodinamicamente desfavorável nessas condições de temperatura (GARCIA e LABORDE, 1991; MAS et al., 2006); contudo, a análise termodinâmica não pode prever a formação de carbono no interior do reator, desde que a composição da mistura reacional está longe do equilíbrio. Foi proposto que a formação de carbono estava provavelmente associada a restrições cinéticas, impedindo a gaseificação do carbono, devido à competição entre as reações gerando e removendo coque do catalisador (ALBERTON et al., 2007).

Em um outro estudo com catalisadores de níquel (FRENI et al., 2002), agora empregando óxido de magnésio, atribuiu-se a resistência à formação de coque às propriedades básicas do suporte, que modificam as propriedades eletrônicas do níquel, causando um enriquecimento eletrônico e uma baixa seletividade à reação de Boudouard (Equação 22), havendo, conseqüentemente, uma baixa taxa de formação de coque.



(22)

Por outro lado, em um outro trabalho envolvendo catalisadores de níquel e de cobalto suportados em óxido de magnésio (FRUSTERI et al., 2004a), observou-se que ambos os sistemas apresentaram desativação considerável durante as cinco primeiras horas de reação, além de apresentarem, ao final, deposições de carbono e crescimento das partículas metálicas. Contudo, ambos apresentaram altos valores de seletividade a hidrogênio e a dióxido de carbono durante a reação. Os autores enfatizaram a eficiência dos catalisadores na reação de reforma a vapor do metano, dada a baixa seletividade à produção desta substância.

Em um outro trabalho com catalisadores de níquel suportado em óxido de magnésio, Frusteri et al. (2004b) estudaram o efeito da dopagem dos catalisadores com potássio, sódio ou lítio e mostraram que presença dos álcalis conferiu estabilidade aos sólidos, impedindo a desativação por sinterização das partículas de níquel. Os catalisadores dopados apresentaram valores de conversão do etanol e seletividade a hidrogênio mais elevados, em relação aos sólidos originais.

Ainda investigando o emprego de suportes básicos, na reforma a vapor do etanol, Frusteri et al. (2006) estudaram catalisadores de níquel suportado em óxido de magnésio e em óxido de cério e mostraram que aquele baseado em óxido de cério conduziu a uma taxa de produção de coque bem mais alta, o que foi atribuído a uma maior interação deste suporte com compostos intermediários de reação, do tipo aldeído ou etóxido. No emprego do óxido de cério puro, na reforma a vapor do etanol a altas temperaturas (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006), atribuiu-se, às propriedades redox deste material, os elevados valores de conversão do etanol e seletividade a hidrogênio obtidos.

Na busca de catalisadores ativos, estáveis e seletivos a hidrogênio, a revisão bibliográfica mostrou que os catalisadores baseados em ródio, cobalto e níquel são os que apresentaram os melhores desempenhos na reforma a vapor do etanol, embora variando a percentagem de metal suportado e as condições do processo, como a temperatura e a velocidade espacial, outros metais possam apresentar bons resultados.

Observou-se, também, que os suportes catalíticos também influenciam no processo, seja na estabilização da fase ativa suportada, seja na catálise de reações. Em vários trabalhos, destaca-se a catálise da reação de desidratação etanol por sítios ácidos, produzindo eteno, ou a catálise da desidrogenação do etanol por sítios básicos, que leva à produção de acetaldeído. Por outro lado, em alguns casos, é

conveniente a escolha de um suporte de propriedades básicas. Apesar da produção de acetaldeído, observa-se, em geral, uma reduzida taxa de formação de coque quando são utilizados suportes básicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedência dos materiais

- Nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Merck; 99,8%)
- Nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Merck; 99,3%)
- Hidróxido de potássio (KOH) (Merck; 85,8%)
- Carbonato de Potássio (K_2CO_3) (Merck; 99,6%)
- Nitrato de ródio hidratado ($\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_{3-y}(\text{NO}_3)_y$, $y=2-3$) (Flucka; 35,5% de ródio)
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Flucka; 98%)
- Etanol absoluto (Synth; 99,5%)
- Solução padrão de ródio para espectrometria de absorção atômica (Aldrich; $1011 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de ródio)
- Solução padrão de cobalto para espectrometria de absorção atômica (Tec Lab; $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de cobalto)
- Hidrogênio (AGA; 99,95 %)
- Ar sintético (White Martins; 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio).
- Nitrogênio (White Martins; 99,996%)
- Hélio (White Martins, 99,999%)
- Argônio (AGA, 99,95 %)
- Mistura para medidas de área superficial específica (White Martins; 30% N_2/He (em mol))
- Mistura para medidas de TPR (White Martins; 15% H_2/N_2)

3.2 Preparação dos catalisadores

3.2.1 Preparação dos suportes

Neste trabalho utilizou-se, como suportes, um óxido de alumínio, um óxido de magnésio e um material contendo alumínio e magnésio. No último caso, o sólido foi obtido a partir da síntese e posterior decomposição térmica de uma hidrotalcita.

Na síntese da hidrotalcita, 250 mL de uma solução de nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), com concentração total de cátions ($\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$) igual a $1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e razão (em mol) $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ igual a 2, foram adicionados ($1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a 300 ml de uma solução de carbonato de potássio (K_2CO_3), mantida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação vigorosa. A quantidade de carbonato de potássio utilizada foi calculada para obter uma relação $n\text{CO}_3^{2-} = 0,5 \cdot n\text{Al}^{3+}$ (n = quantidade de matéria), com um excesso de 10%. Durante a adição da solução dos sais, o pH foi mantido em 10, pela adição de uma solução de hidróxido de potássio (KOH) de concentração $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Após a precipitação, o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento, durante 2 h. O material obtido foi filtrado e lavado com 2 L de água deionizada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, seco a $75 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h, sendo, posteriormente, triturado e peneirado em 80 mesh. A hidrotalcita obtida foi calcinada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), por 4 h, sob fluxo de ar sintético ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), originando o material contendo alumínio e magnésio.

Os óxidos de alumínio e de magnésio puros foram preparados utilizando o mesmo procedimento descrito, mas a partir de soluções de nitrato de magnésio e de nitrato de alumínio, separadamente.

Os precursores obtidos foram identificados com as letras PA (precursor do óxido de alumínio), PM (precursor do óxido de magnésio) e PAM (precursor do material contendo alumínio e magnésio). De forma semelhante, os materiais calcinados, ou seja, os suportes, foram identificados com as letras A (óxido de alumínio), M (óxido de magnésio) e AM (material contendo alumínio e magnésio).

3.2.2 Preparação dos catalisadores

Os suportes sintetizados foram impregnados com soluções de nitrato de ródio hidratado ($\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_{3-y}(\text{NO}_3)_y$, $y=2-3$) e de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de forma a obter catalisadores monometálicos com 0,5 % (em massa) de ródio e 1 % (em massa) de cobalto. Foram, também, preparados catalisadores bimetálicos, utilizando uma solução conjunta dos nitratos de ródio e de cobalto, com o objetivo de obter sólidos com as mesmas percentagens de ródio e cobalto dos catalisadores monometálicos.

Durante as impregnações, os suportes foram dispersos nas soluções dos nitratos metálicos, contidas em um balão de rotaevaporador. Em cada impregnação, o sistema foi mantido a 70 °C, sob agitação constante, até à evaporação de parte do solvente (8 h). Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 70 °C, por 16 h, e calcinadas a 800 °C (rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹), por 2 h, sob fluxo de ar sintético (100 ml.min⁻¹).

Os catalisadores preparados foram identificados com as letras RA (ródio suportado em óxido de alumínio), RM (ródio suportado em óxido de magnésio), RAM (ródio suportado no material contendo alumínio e magnésio), CA (cobalto suportado em óxido de alumínio), CM (cobalto suportado em óxido de magnésio), CAM (cobalto suportado no material contendo alumínio e magnésio), RCA (ródio e cobalto suportados em óxido de alumínio), RCM (ródio e cobalto suportados em óxido de magnésio) e RCAM (ródio e cobalto suportados no material contendo alumínio e magnésio).

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Análise química elementar

Com o objetivo de determinar os teores de ródio, cobalto, alumínio e magnésio nos catalisadores novos, foram feitas análises de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os experimentos foram realizados em um instrumento Varian, modelo Vista Pró Simultaneous CCD, equipado com plasma de argônio. O equipamento foi calibrado com soluções contendo ródio, cobalto, alumínio e magnésio, preparadas a partir da diluição de soluções padrões. As linhas espectrais utilizadas nas análises foram Rh 249,078 nm; Co 238,889 nm; Al 237,312 nm e Mg 285,213 nm.

Antes das análises, as amostras suportadas em óxido de alumínio e no material misto de alumínio e magnésio foram digeridas com água-régia (25 % HNO₃ + 75 % HCl – V/V), em recipiente fechado de teflon com revestimento de aço inox. Foram utilizados 3 mL de água-régia para a digestão de aproximadamente 0,1000 g de amostra, e aquecimento a 150 °C por 4 h. As amostras suportadas em óxido de magnésio foram digeridas com solução aquosa de ácido clorídrico (50 % V/V), em sistema aberto, não sendo necessário aquecimento. Similarmente às outras

análises, foram utilizados 3 mL de solução ácida para a digestão de aproximadamente 0,1000 g de amostra. As amostras, após solubilizadas, foram diluídas com água deionizada para volumes adequados às medidas.

3.3.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial

Os precursores dos suportes foram analisados por termogravimetria e análise térmica diferencial, com o objetivo de acompanhar a ocorrência de eventos térmicos e as perdas de massa relacionadas, durante a decomposição térmica das amostras. As análises também foram utilizadas para estabelecer a temperatura de calcinação das amostras. Os experimentos foram conduzidos em um equipamento Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851. Em cada análise, uma massa de aproximadamente 0,005 g foi submetida a um aquecimento de 25 a 1000 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob fluxo de ar sintético (50 mL.min⁻¹).

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os suportes e os catalisadores novos foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com o objetivo de verificar a presença de íons nitrato não decompostos durante as etapas de calcinação das amostras. Os experimentos foram realizados em um instrumento Perkin-Elmer, modelo Spectrum One. As amostras foram homogeneizadas com brometo de potássio, utilizando-se um almofariz e um pistilo de ágata e, posteriormente, foram preparadas as pastilhas destinadas às leituras dos espectros. Estes últimos foram coletados utilizando-se uma resolução de 4 cm⁻¹ e uma acumulação de 32 varreduras, em números de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.3.4 Difração de raios X

Os precursores dos suportes, os suportes, os catalisadores novos e os catalisadores usados na reforma a vapor do etanol foram analisados por difração de raios X. O objetivo dos experimentos foi identificar as fases cristalinas presentes nas amostras. A análise dos catalisadores após os testes catalíticos teve também o

objetivo de avaliar a ocorrência de mudanças de fase durante os testes catalíticos. Adicionalmente, um experimento realizado a várias temperaturas, com o auxílio de uma câmara de aquecimento, permitiu o acompanhamento da decomposição térmica da hidrotalcita sintetizada.

Todos os experimentos foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando-se radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 30 mA, com filtro de níquel. A velocidade de obtenção dos difratogramas foi de $2^\circ/\text{min}$, numa faixa de ângulos de $5 < 2\theta < 80$. No experimento de decomposição térmica da hidrotalcita, foi acoplada uma câmara de aquecimento Anton Paar, modelo TCU 1000 N, ao goniômetro do difratômetro. Um fluxo de ar sintético ($100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) permitiu a eliminação de substâncias dessorvidas e produtos gasosos de decomposição das amostras da câmara de aquecimento. A amostra foi aquecida utilizando rampas de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e, durante o experimento, foram coletados difratogramas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e de 100 a 1000°C , a cada 100°C . A temperatura foi mantida constante durante a coleta de cada difratograma.

Em todos os experimentos, as fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas comparando os dados obtidos com dados de arquivos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

3.3.5 Medidas de área superficial específica

Com o objetivo de determinar a área superficial específica dos suportes, dos catalisadores novos e dos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol, e com isso avaliar a variação deste parâmetro durante a impregnação dos catalisadores e durante testes reacionais, foram realizadas as medidas de área superficial específica. Os experimentos foram feitos em um equipamento Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900. Em cada análise, cerca de 0,150 g de amostra foi submetido, primeiramente, a um procedimento de limpeza da superfície, que consistiu no aquecimento do sólido ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até $160 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-o nesta temperatura por 30 min, sob fluxo de nitrogênio ($60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). As análises foram realizadas por fisissorção de nitrogênio, utilizando uma mistura de 30 % de nitrogênio em hélio (em mol), na temperatura do nitrogênio líquido ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). Empregou-se o método do ponto único de BET (Brunauer, Emmett e Teller) para o cálculo da área superficial específica de cada amostra.

3.3.6 Redução à temperatura programada

Os experimentos de redução à temperatura programada foram utilizados para determinar a temperatura de redução das espécies de ródio e cobalto nos catalisadores novos e, também, avaliar o grau de interação dessas espécies com os suportes estudados.

Os experimentos de redução à temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900. De forma semelhante aos experimentos de medida de área superficial específica, as amostras foram primeiramente submetidas a um procedimento de limpeza superficial, consistindo no aquecimento ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se os sólidos nesta temperatura por 30 min, sob fluxo de nitrogênio ($60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Em cada análise, as amostras foram submetidas a um aquecimento da temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e utilizou-se uma mistura de 15% de hidrogênio em nitrogênio ($50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.3.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido

Estes experimentos foram utilizados para identificar as espécies de ródio e cobalto na superfície dos catalisadores, observando-se a posição das bandas de monóxido de carbono quimissorvido, no espectro de infravermelho, e comparando-se os dados obtidos com aqueles da literatura.

Previamente, 0,500 g de amostra foram reduzidos a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 1h, sob fluxo de hidrogênio ($100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Em cada análise, 0,070 g de amostra reduzida foi prensado, utilizando-se 8 t, por 5 min, para a preparação de uma pastilha. As amostras foram colocadas em uma cela de quartzo com janelas de brometo de potássio, transparentes à radiação infravermelha. Na cela, as amostras foram novamente submetidas a um processo de redução, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 1h, sob fluxo de hidrogênio. As amostras foram resfriadas sob vácuo (10^{-5} mbar) até à temperatura ambiente e, em seguida, submetidas a um pulso de monóxido de carbono de 100 mbar, durante 5 min. Os espectros de infravermelho foram coletados um instrumento Perkin-Elmer, modelo Spectrum One, utilizando-se uma resolução de 4 cm^{-1} e uma acumulação de 32 varreduras, em números de onda de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

3.3.8 Avaliação dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol

Os experimentos de reforma a vapor do etanol foram realizados no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), na Universidade de São Paulo (São Carlos – SP), com o objetivo de avaliar a atividade dos catalisadores, a partir de cálculos conversão do etanol e identificar e quantificar alguns produtos de reação (hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, eteno, metano, acetaldeído éter etílico, acetona, acetato de etila e ácido acético).

Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular de quartzo, de leito fixo, contendo aproximadamente 0,150 g de catalisador. As reações foram conduzidas à pressão atmosférica, a 500, 600 e 700 °C, em períodos de 6 h. Antes das reações, os catalisadores foram reduzidos *in situ*, sendo aquecidos até 800 °C (10 °C.min⁻¹) e mantidos nesta temperatura por 1 h, sob fluxo de hidrogênio (30 ml.min⁻¹). Após a etapa de redução, os catalisadores foram resfriados até a temperatura de reação, sob fluxo de nitrogênio (30 ml.min⁻¹), para a remoção do hidrogênio remanescente na linha de reação.

Durante os testes catalíticos, a mistura reacional água/etanol, de razão molar 3/1, foi conduzida (2,5 ml.h⁻¹), por meio de uma bomba dosadora, até um vaporizador mantido a 180 °C e localizado logo acima do reator. Após serem vaporizados, os reagentes foram alimentados ao reator, em fluxo descendente.

Os produtos de reação e os reagentes não convertidos, após saírem do reator, passaram por um recipiente de metal, mantido num banho de gelo, para a coleta de substâncias condensáveis. As substâncias não condensadas foram analisadas em linha por cromatografia, durante o teste catalítico, passando primeiramente por um filtro contendo uma zeólita, destinado a reter possíveis vestígios de fase líquida. As outras substâncias condensadas, acumuladas no recipiente no banho de gelo, foram coletadas, ao final, para análise em outro cromatógrafo.

Os produtos da reação, hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e eteno, foram analisados em linha, utilizando um cromatógrafo Varian, modelo CG-3800, equipado com dois canais para medidas. O primeiro canal do cromatógrafo usava hélio como gás de arraste e estava equipado com duas colunas em série, sendo a primeira coluna uma Porapack-N (2 m; diâmetro interno

de 1/8”), destinada à separação de dióxido de carbono e eteno, e a segunda coluna uma peneira molecular 13X (3 m; diâmetro interno de 1/8”), destinado à separação de nitrogênio, monóxido de carbono e metano; o segundo canal usava nitrogênio como gás de arraste e estava equipado com uma peneira molecular 13X, destinada à separação de hidrogênio. Ambos os canais estavam equipados com detectores de condutividade térmica (TCD).

As substâncias líquidas coletadas foram analisadas em um cromatógrafo Hewlett Packard, modelo 5890, equipado com coluna capilar FFAP (25 m; diâmetro interno de 0,2 mm) e com detector de ionização em chama (FID). O hidrogênio foi utilizado como gás de arraste. Foram construídas curvas analíticas, com soluções de concentrações conhecidas dos produtos líquidos (etanol, éter etílico, acetona, acetaldeído, acetato de etila e ácido acético). A partir dos dados obtidos, foram calculados os valores de concentração das substâncias (em mol.L⁻¹) nas amostras coletadas e a multiplicação do valor de concentração pelo volume de amostra coletado forneceu a quantidade de matéria de cada substância produzida durante cada teste catalítico.

A Equação 23 foi utilizada para calcular a conversão percentual do etanol.

$$X_{\text{etanol}} (\%) = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad (23)$$

$X_{\text{etanol}} (\%) =$ conversão percentual do etanol

$n_{\text{total}} =$ quantidade de matéria de etanol alimentado

$n_{\text{residual}} =$ quantidade de matéria de etanol não-reagido

A seletividade percentual aos produtos gasosos em função do tempo de reação foi calculada de acordo com a equação 24.

$$S_i (\%) = \frac{F_{\text{mol produto } i}}{\sum F_{\text{mol produtos}}} \times 100 \quad (24)$$

$S_i (\%) =$ seletividade percentual ao produto gasoso i

$F_{\text{mol produto } i} =$ fluxo molar do produto gasoso i

Σ Fmol produtos = somatório dos fluxos molares de todos os produtos gasosos.

O cálculo do fluxo molar de um gás, durante o teste catalítico, pôde ser feito partindo de uma calibração do cromatógrafo. Mediu-se a área fornecida em um cromatograma quando o looping do cromatógrafo estava cheio com o determinado gás puro, sendo este considerado o valor de área máxima fornecido por este gás. Então, a partir do valor de área máxima obtido, da área obtida para este gás após cada injeção e da vazão total dos produtos gasosos na linha de reação, obteve-se o valor do fluxo molar do gás correspondente ao momento de cada injeção, de acordo com a Equação 25.

$$F_{\text{mol produto } i} = \frac{\text{Área}_{\text{icromatograma}}}{\text{Área}_{\text{imáxima}}} \times \frac{\text{Vazão}_{\text{volumétrica}} \times P}{R \times T_{\text{saída}}} \quad (25)$$

Fmol produto i = fluxo molar do produto gasoso i

Área_{icromatograma} = área correspondente ao produto gasoso i em cada injeção

Área_{imáxima} = área obtida com o looping do cromatógrafo cheio com o gás i puro

Vazão_{volumétrica} = vazão total dos produtos gasosos na linha de reação

P = pressão na saída da linha de reação

R = constante dos gases

T_{saída} = temperatura na saída da linha de reação

3.3.9 Determinação do teor de carbono depositado

Estes experimentos foram utilizados para determinar a quantidade de carbono depositado nos catalisadores (coque) durante os testes catalíticos. Os experimentos foram conduzidos em um analisador de carbono e enxofre LECO, modelo CS 200. Em cada análise, 0,050g de amostra foi colocado em uma célula de cerâmica e o carbono depositado na amostra sofreu uma queima em um forno de indução, em presença de oxigênio. O teor de carbono depositado foi determinado medindo-se a quantidade de dióxido de carbono produzida durante a queima.

4 RESULTADOS

4.1 Análise química elementar

Os teores de ródio, cobalto, alumínio e magnésio nos catalisadores, obtidos experimentalmente, estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que os teores de ródio e de cobalto foram próximos aos nominais (0,5 e 1,0 % em massa, respectivamente). Da mesma forma, os resultados experimentais da razão Mg/Al das amostras com o suporte baseado em alumínio e magnésio foram também concordantes com o valor nominal (Mg/Al = 2, em mol). Nos sólidos baseados em óxido de magnésio e naqueles contendo alumínio e magnésio, as percentagens desses elementos foram baixas em relação aos valores teóricos. Isto foi atribuído à hidratação dos óxidos contendo magnésio, quando em contato com moléculas de água da atmosfera, formando hidróxido de magnésio, como detectado por difração de raios X.

Tabela 2. Resultados da análise química elementar dos catalisadores suportados em óxido de alumínio (A), óxido de magnésio (M) e no material contendo alumínio e magnésio (AM). R = ródio; C = cobalto.

Amostra	Rh (% massa)	Co (% massa)	Mg (% massa)	Al (% massa)	Mg/Al (em mol)
RCM	0,49 ± 0,010	1,1 ± 0,0	49 ± 1,0	-	-
CM	-	0,96 ± 0,020	52 ± 1,6	-	-
RM	0,47 ± 0,0	-	50 ± 0,58	-	-
RCA	0,59 ± 0,010	1,1 ± 0,0	-	52 ± 1,5	-
CA	-	1,1 ± 0,0	-	51 ± 0,58	-
RA	0,55 ± 0,010	-	-	52 ± 1,0	-
RCAM	0,43 ± 0,020	0,82 ± 0,010	28 ± 0,0	15 ± 0,60	2,0 ± 0,058
CAM	-	0,89 ± 0,010	31 ± 0,0	17 ± 0,0	2,0 ± 0,0
RAM	0,47 ± 0,010	-	33 ± 0,58	17 ± 0,0	2,1 ± 0,058

4.2 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

As curvas de TG e DTG (termogravimetria e termogravimetria derivada) do precursor do óxido de magnésio (Amostra PM), mostradas na Figura 3(a), apresentaram uma pequena perda de massa abaixo de 150°C, atribuída à saída de substâncias fisissorvidas no sólido. Elas mostraram, também, um evento entre 290 a 430 °C, caracterizado por uma intensa perda de massa e que foi atribuído à decomposição do hidróxido de magnésio para formar o óxido de magnésio, em única etapa (IVANOVA, 2005). Uma pequena perda de massa de 430 até 650 °C, mais perceptível na curva de TG, está relacionada à decomposição de partículas maiores residuais da amostra. A curva de DTA, na Figura 3(b), mostrou a característica endotérmica dos três eventos descritos.

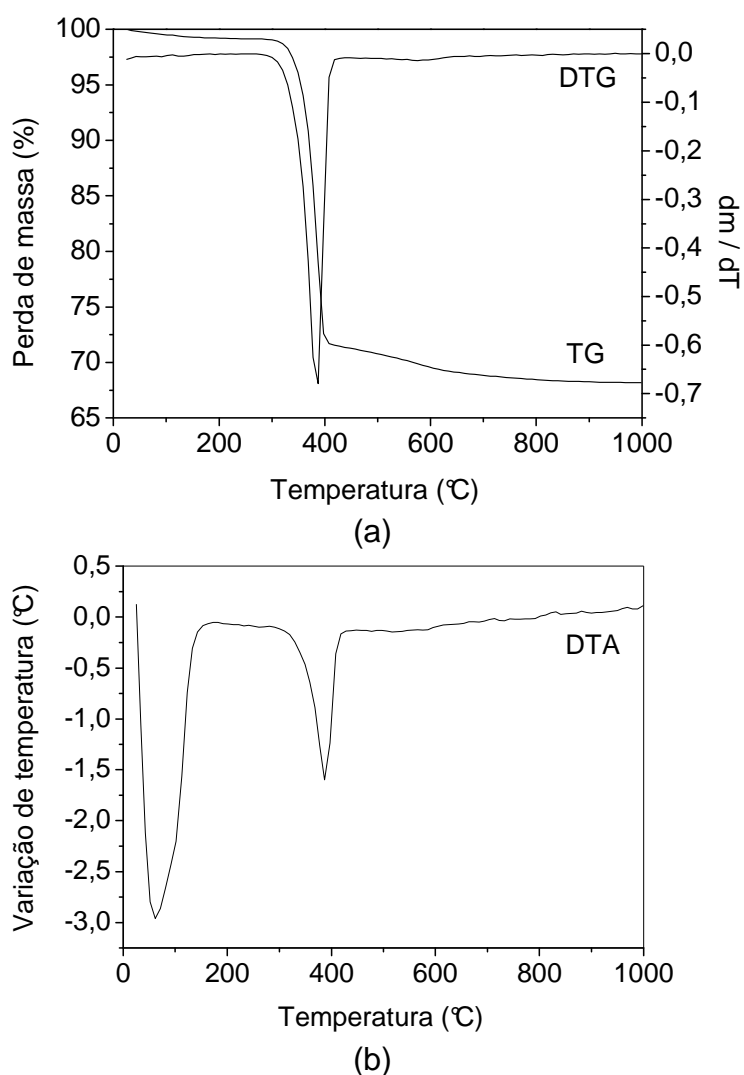
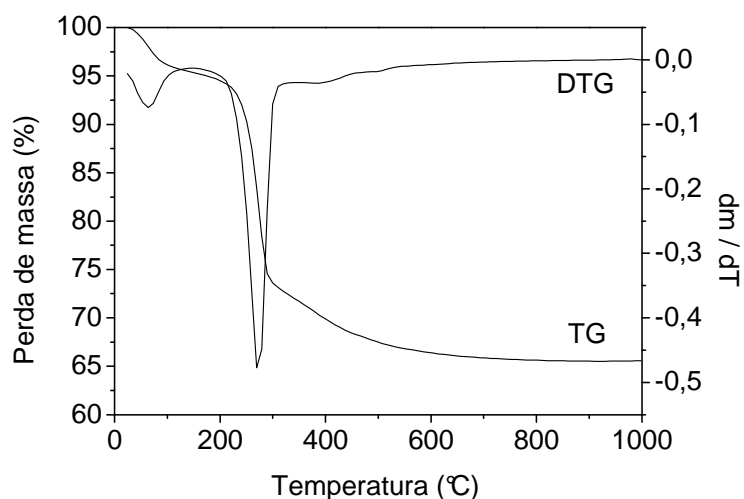
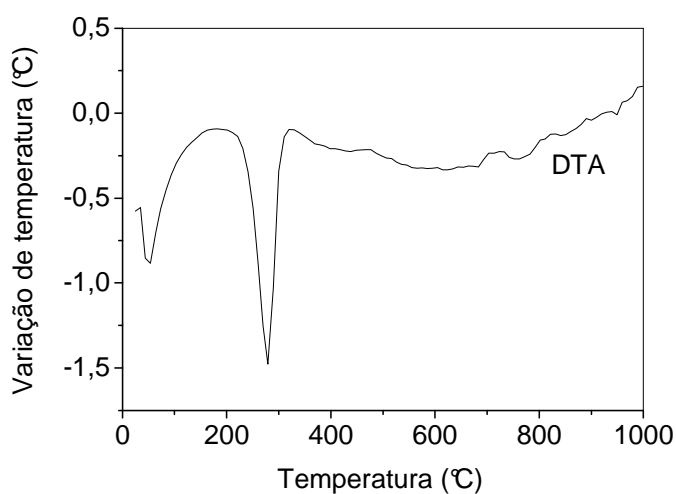


Figura 3. Curvas de (a) termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e (b) análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de magnésio (PM).

As curvas de TG e DTG do precursor do óxido de alumínio (Amostra PA), na Figura 4(a), mostraram três eventos associados a perdas de massa. O primeiro evento ocorreu em temperaturas inferiores a 100 °C e foi atribuído à saída de material fisissorvido no sólido. O segundo evento, entre 200 e 320 °C, foi associado à decomposição do hidróxido de alumínio para produzir o óxido de alumínio e o terceiro evento, entre 320 e 480 °C e caracterizado por uma perda de massa mais lenta, foi relacionado à decomposição de boemita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$), um polimorfo do hidróxido de alumínio que pode ter se formado durante a decomposição térmica do sólido (CARRIER et al., 2007; CESTEROS et al., 1999; YANG et al., 2007).



(a)



(b)

Figura 4. Curvas de (a) termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e (b) análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de alumínio (PA).

Os três eventos descritos ocorridos durante a decomposição da Amostra PA foram endotérmicos, de acordo com a curva de DTA, mostrada na Figura 4(b). Os eventos acima de 500°C, também observados na curva de DTA, podem ser atribuídos às transformações de fase do óxido de alumínio para formar gama alumina, eta alumina e teta alumina (CESTEROS et al., 1999; YANG et al., 2007).

As curvas de TG e DTG, na Figura 5(a), relativas ao precursor do material contendo alumínio e magnésio (Amostra PAM), mostraram quatro eventos durante a decomposição do material.

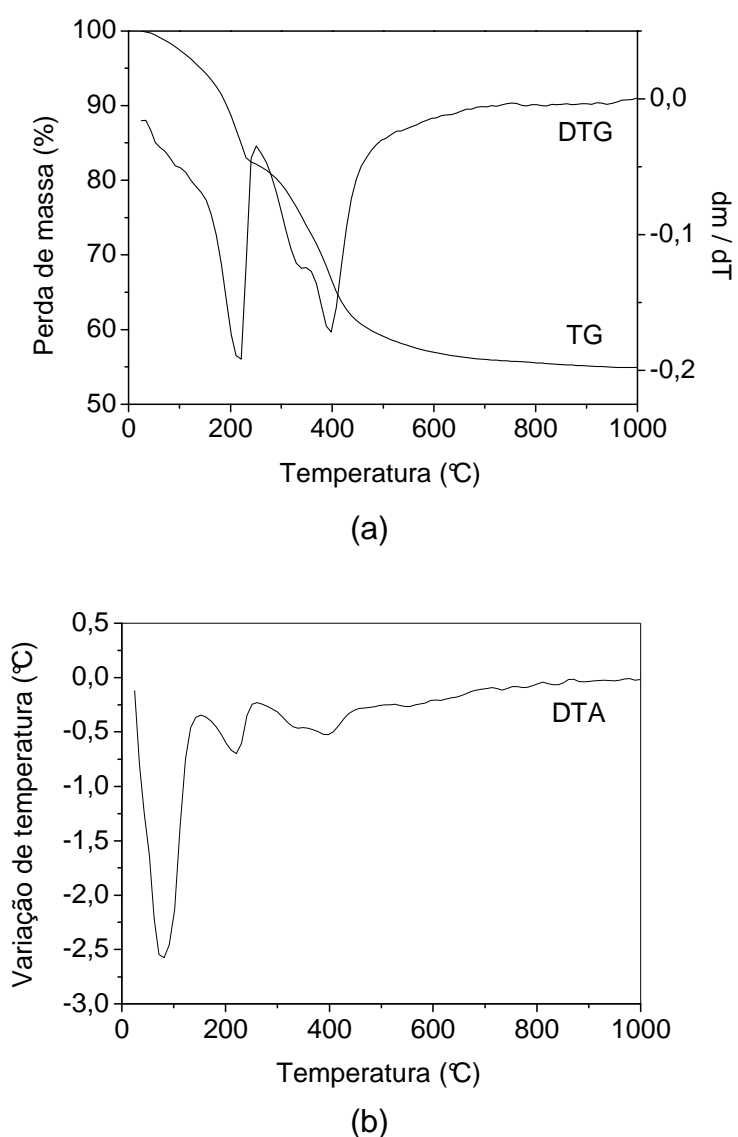


Figura 5. Curvas de (a) termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e (b) análise térmica diferencial (DTA) do precursor do material contendo alumínio e magnésio (PAM).

O primeiro evento, na Figura 5(a), ocorreu em temperaturas abaixo de 150 °C e foi atribuído à saída de material fisissorvido da amostra. O segundo deles, entre 150 e 260 °C, foi associado à saída de moléculas de água presentes nos espaços interlamelares da estrutura da hidrotalcita. O terceiro evento, caracterizado por um pico em 339 °C na curva de DTG, foi relacionado ao início da decomposição das lamelas de hidróxido de alumínio e magnésio da estrutura, e o quarto evento, representado por um pico em 398 °C na curva de DTG, foi atribuído ao fim da decomposição das lamelas de hidróxido e à decomposição de íons carbonato, também presentes nos espaços interlamelares do sólido (CAVANI, TRIFIRÒ e VACCARI, 1991; SANCHEZ VALENTE et al., 2000). Uma pequena perda de massa, observada na faixa de temperaturas acima de 500 °C, pôde ser atribuída à decomposição de íons nitrato presentes na estrutura e que não foram eliminados durante a síntese do sólido (KUSTROWSKI et al., 2005). De acordo com a curva de DTA, na Figura 5(b), todos os eventos observados mostraram característica endotérmica.

4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados das análises de espectroscopia no infravermelho das amostras baseadas em óxido de magnésio estão mostrados na Figura 6. Pode-se observar uma banda larga e intensa acima de 3000 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de grupos hidroxila, uma banda em cerca de 1637 cm^{-1} , relacionada à vibração angular de moléculas de água na superfície do sólido, e uma banda intensa em cerca de 1444 cm^{-1} , que pode ser atribuída à presença de grupos carbonato na superfície do sólido (BUENO, 1989; KUSTROWSKI et al., 2005). Quanto a esta última banda, não é descartada a contribuição do sinal de íons nitrato residuais, que produzem um pico em cerca de 1380 cm^{-1} , o qual pode estar sobreposto nos espectros da Figura 6 (KUSTROWSKI et al., 2005).

Os espectros das amostras baseadas em óxido de alumínio estão mostrados na Figura 7. Em todos os casos, observa-se a banda relacionada à vibrações de grupos hidroxila, acima de 3000 cm^{-1} e três bandas na região de 1300 a 1700 cm^{-1} . A primeira delas, em cerca de 1390 cm^{-1} , foi atribuída à vibração no modo ν_3 do íon

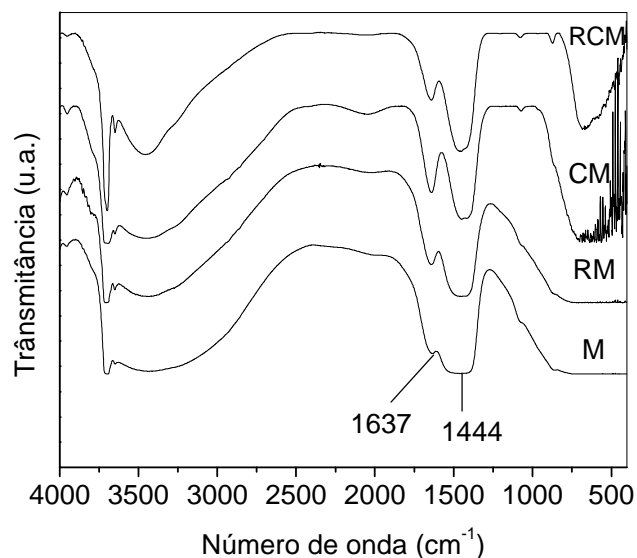


Figura 6. Espectros de FTIR dos catalisadores novos suportados em óxido de magnésio (M). Ródio = R; cobalto = C.

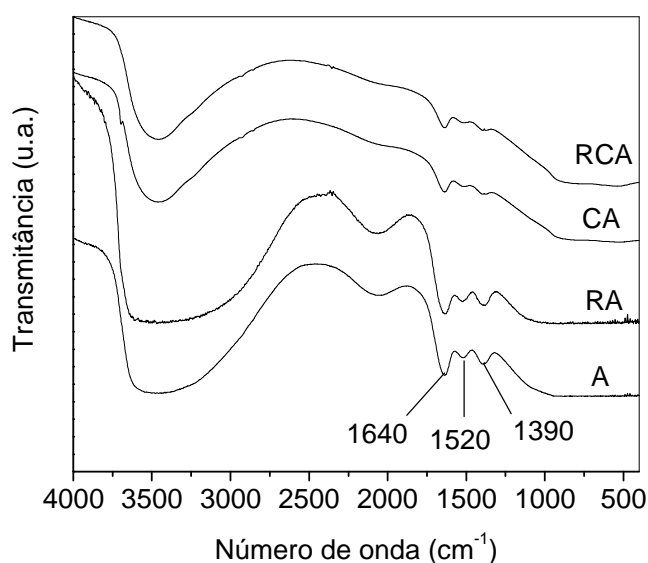


Figura 7. Espectros de FTIR dos catalisadores novos suportados em óxido de alumínio (A). Ródio = R; cobalto = C.

nitrito. A segunda, em cerca de 1517 cm^{-1} , pode ser atribuída à presença de íons nitrito monodentados na superfície do sólido (MOSCONI et al., 2007; SAZAMA et al., 2005). A terceira banda, em 1640 cm^{-1} , foi relacionada à vibração angular de moléculas de água na superfície do sólido.

Os espectros das amostras baseadas no material contendo alumínio e magnésio estão mostrados na Figura 8. Neste caso, assim como no anterior, os espectros mostraram uma banda larga, acima de 3000 cm^{-1} , das vibrações de grupos

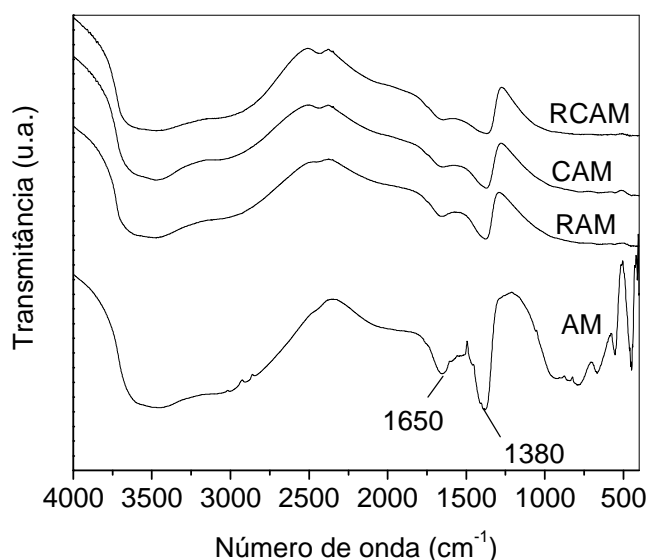


Figura 8. Espectros de FTIR dos catalisadores novos suportados no material contendo alumínio e magnésio (AM). Ródio = R; cobalto = C.

hidroxila, outra referente à vibração angular de moléculas de água adsorvidas na superfície, em cerca de 1650 cm^{-1} , e a banda em cerca de 1380 cm^{-1} , atribuída à vibração no modo ν_3 dos íons nitrato. Pode-se observar que este tipo de vibração do íon nitrato foi mais evidenciado no espectro do suporte, o qual também mostrou outros picos em números de onda mais baixos: 666 e 788 cm^{-1} , atribuídos à vibrações de ligações Al-O, e 447 cm^{-1} , atribuídos à vibrações de ligações Mg-O (KUSTROWSKI et al., 2005).

A presença de íons residuais, como espécies nitrato e carbonato, em óxidos originados pela decomposição térmica de hidrotalcitas baseadas em alumínio e magnésio foi estudada por Kustrowski et al. (2005). Foi relatada a presença de íons nitrato em uma amostra com razão Mg/Al = 2 (em mol), calcinada a 600 °C por 8 h, em atmosfera estática de ar, sendo 600 °C a mais alta temperatura utilizada nos experimentos. Os autores atribuíram a resistência de decomposição do íon nitrato aos cátions alumínio (Al^{3+}), que estabilizam os íons nitrato.

Com o objetivo de avaliar a necessidade de um tempo maior de calcinação para a decomposição dos íons nitrato residuais, a amostra de ródio suportado no material contendo alumínio e magnésio (RAM) foi calcinada por 1h adicional a 800 °C . Embora esta amostra já tenha sido calcinada a 800 °C por 2h, após a impregnação com nitrato de ródio, o espectro de FTIR desta amostra, na Figura 8,

indicou a presença de íons nitrato residuais. A Figura 9 mostra os espectros da Amostra RAM antes e após a etapa adicional de calcinação a 800 °C. O experimento mostrou que, com o tratamento térmico adicional, o pico atribuído à vibração do íon nitrato, em 1380 cm^{-1} , sofreu uma perda de intensidade, o que confirma a necessidade de um maior tempo de calcinação para a decomposição dos íons nitrato.

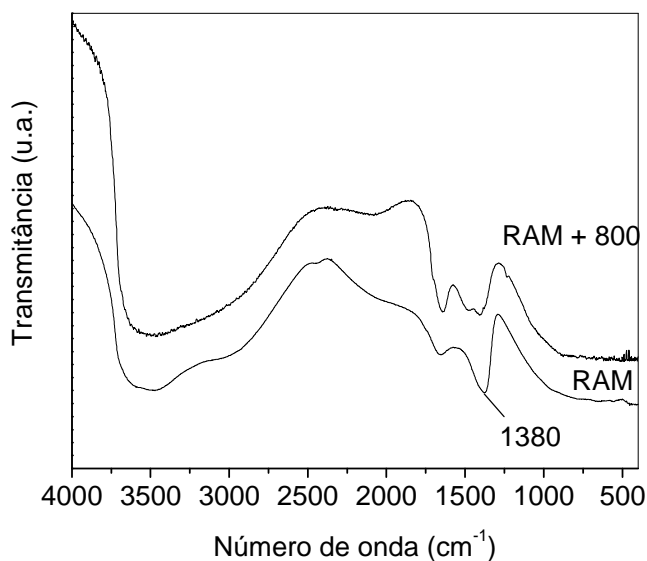


Figura 9. Espectros de FTIR do catalisador de ródio baseado no material contendo alumínio e magnésio antes (RAM) e após o tratamento adicional a 800 °C, por 1h (RAM + 800).

4.4 Difração de raios X

4.4.1 Análise dos precursores, suportes e catalisadores novos

Os difratogramas de raios X dos precursores dos suportes estão mostrados na Figura 10 e as distâncias interplanares calculadas, juntamente com os valores das Fichas JCPDS das fases identificadas estão na Tabela 3.

As distâncias interplanares calculadas (Tabela 3) e os dados das Fichas JCPDS permitiram a identificação da fase brucita, na Amostra PM, da fase baierita, na Amostra PA e da fase hidrotalcita, na Amostra PAM. Os valores calculados de distância interplanar da hidrotalcita sintetizada com razão $\text{Mg}/\text{Al} \cong 2$ (em mol) foram comparados com dados de um arquivo do JCPDS de uma hidrotalcita com razão $\text{Mg}/\text{Al} = 3$ (em mol), uma vez que não foi encontrado arquivo de uma hidrotalcita com

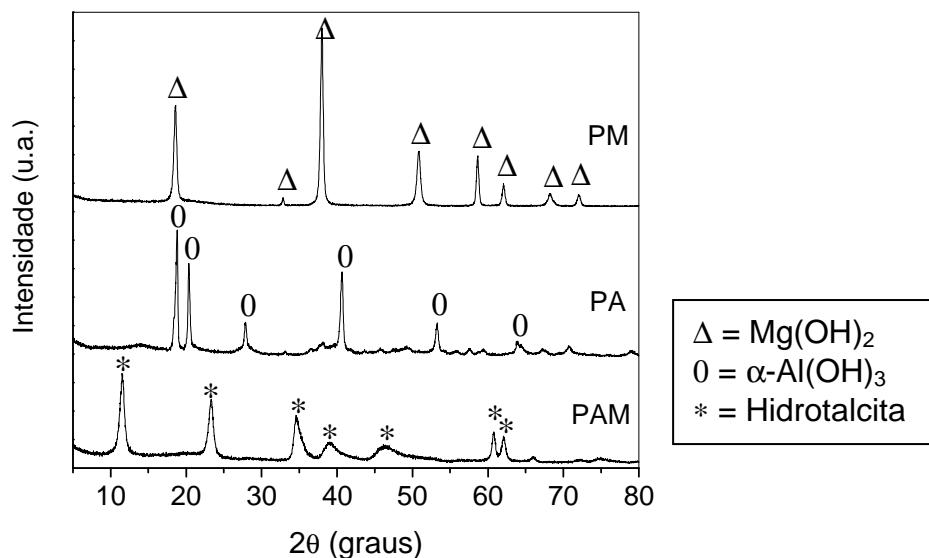


Figura 10. Difrátogramas de raios X dos precursores dos suportes. PM, PA e PAM: precursores do óxido de magnésio, do óxido de alumínio e do material contendo alumínio e magnésio, respectivamente.

Tabela 3. Distâncias interplanares dos precursores dos suportes. PM, PA e PAM: precursores do óxido de magnésio, do óxido de alumínio e do material contendo alumínio e magnésio, respectivamente.

Ficha	PM	Ficha	PA	Ficha	PAM
JCPDS	d(A)	JCPDS	d(A)	JCPDS	d(A)
07-0239	±0,05	20-0011	±0,05	14-0191	±0,05
Mg(OH) ₂		α-Al(OH) ₃		Hidrotalcita	
4,77	4,76			7,69	7,62
2,72	2,72	4,71	4,71	3,88	3,81
2,36	2,37	4,35	4,34	2,58	2,58
1,79	1,80	3,20	3,19	2,30	2,31
1,57	1,57	2,22	2,22	1,96	1,96
1,49	1,49	1,72	1,72	1,53	1,52
1,37	1,37	1,46	1,46	1,50	1,49
1,31	1,31				

razão Mg/Al = 2 (em mol). É conhecido (CANTRELL et al. 2005; DI COSIMO et al., 1998; KUSTROWSKI et al., 2005) que a variação da razão Mg/Al, nas hidrotalcitas, causa modificação nos parâmetros reticulares do sólido e, conseqüentemente, há um deslocamento na localização dos picos nos difratogramas de raios X (CANTRELL et al., 2005; DI COSIMO et al., 1998; KUSTROWSKI et al., 2005). Isto pode explicar porque os dois primeiros valores de distância interplanar para a hidrotalcita sintetizada, na Tabela 3, não estão de acordo com os valores da ficha JCPDS, considerando o erro da medida ($d \pm 0,05$). Contudo, os hidróxidos duplos lamelares, classe a que pertence as hidrotalcitas, possuem perfis de difratogramas semelhantes, com dois picos mais intensos, agudos e simétricos em valores mais baixos de 2θ , correspondentes aos planos 003 e 006, picos largos e assimétricos relativos aos planos 009, 015 e 016, em valores intermediários de 2θ e dois picos em valores mais altos de 2θ , correspondentes aos planos 110 e 113 (ARAMENDÍA et al., 2003; KUSTROWSKI et al., 2007; SANCHEZ VALENTE et al., 2000). Desta forma, o perfil do difratograma mostrado na Figura 10, da Amostra PAM, é característico da estrutura de hidrotalcita.

Os resultados do experimento de decomposição térmica da hidrotalcita acompanhado por difração de raios X, com aquecimento *in situ*, estão mostrados na Figura 11 e as distâncias interplanares calculadas, juntamente com os valores das Fichas JCPDS da hidrotalcita, do óxido de magnésio (periclásio, MgO) e do óxido misto de alumínio e magnésio (espinélio, $MgAl_2O_4$), estão mostradas na Tabela 4. Este experimento mostrou que o sólido se decompõe entre 200 e 400 °C, originando a fase óxido de magnésio, o que está de acordo com trabalhos de outros autores (ARAMENDÍA et al., 2003; KUSTROWSKI et al., 2005). De 400 a 800°C, não foram identificadas fases cristalinas contendo alumínio, o que veio a ocorrer a 900 e 1000 °C, quando foi verificada a formação da fase espinélio, que é geralmente formada em altas temperaturas de calcinação (AMINI et al., 2007; FOLLETO et al., 2006).

Os difratogramas de raios X dos catalisadores novos, baseados em óxido de magnésio, estão mostrados na Figura 12 e as distâncias interplanares calculadas, juntamente com os valores das Fichas JCPDS do óxido de magnésio e do hidróxido de magnésio estão mostradas na Tabela 5. De acordo com os resultados (Tabela 5), foram observados o óxido de magnésio e o hidróxido de magnésio nas quatro amostras analisadas. A presença do hidróxido de magnésio pode ser atribuída à

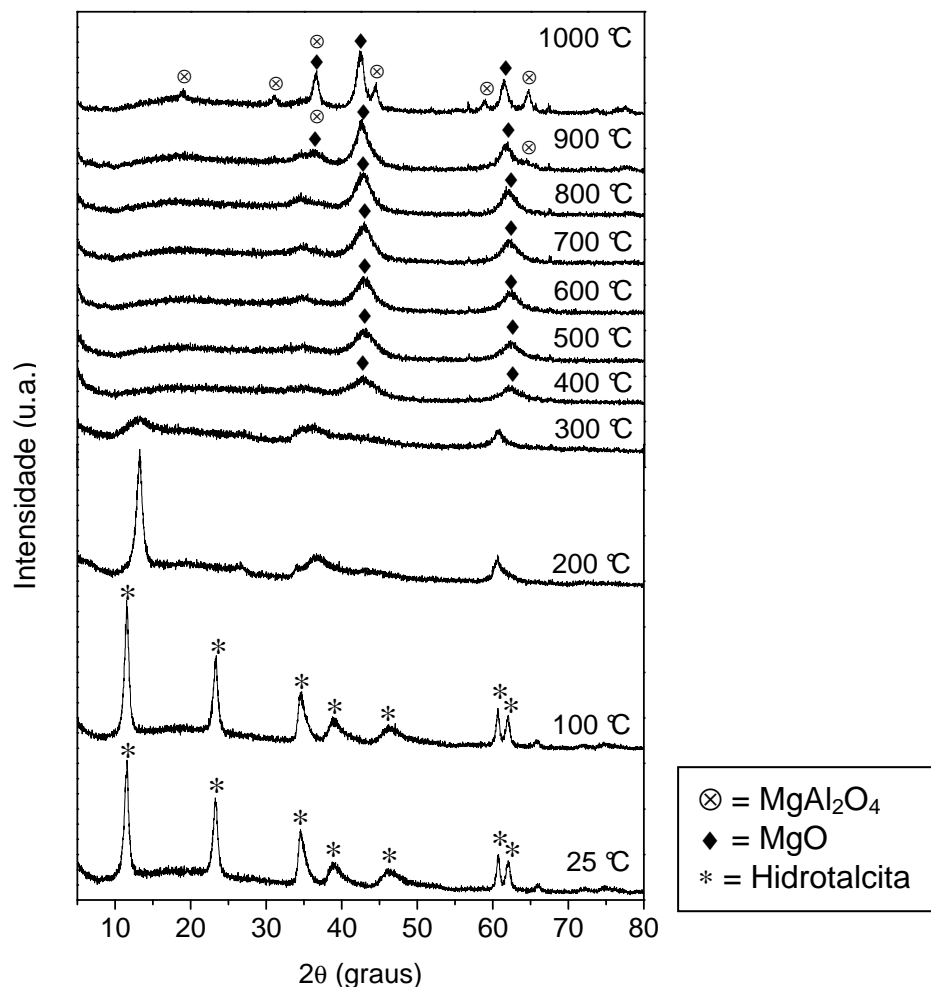


Figura 11. Difratogramas de raios X obtidos durante o experimento de decomposição térmica da hidrotalcita (Amostra PAM).

reação do óxido de magnésio com moléculas de água da atmosfera. Além disso, não foram observadas fases cristalinas contendo ródio, o que foi atribuído à pouca quantidade deste elemento nas amostras ($\cong 0,5\%$ em massa). Por outro lado, o óxido de cobalto II (Ficha JCPDS n° 78-0431) possui um sistema cristalino semelhante àquele do óxido de magnésio, com o mesmo conjunto de planos cristalinos e com distâncias interplanares próximas, não sendo possível a distinção entre essas fases, considerando o erro do experimento.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores novos suportados em óxido de alumínio estão mostrados na Figura 13 e as distâncias interplanares calculadas, juntamente com os valores das Fichas JCPDS da gama alumina ($\gamma-Al_2O_3$), da eta alumina ($\epsilon-Al_2O_3$) e da teta alumina ($\theta-Al_2O_3$) estão mostradas na Tabela 6.

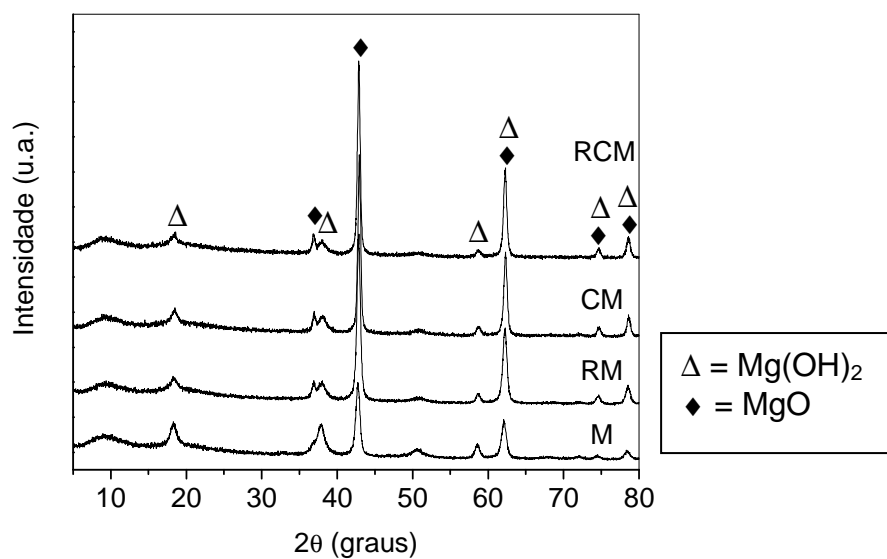


Figura 12: Difractogramas de raios X dos catalisadores novos baseados em óxido de magnésio (M). R= ródio; C = cobalto.

Tabela 5. Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados em óxido de magnésio (M). R= ródio; C = cobalto.

Ficha	Ficha	M	RM	CM	RCM
JCPDS	JCPDS	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
87-0653	07-0239	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
MgO	Mg(OH) ₂				
-	-	9,60	9,62	9,60	9,28
-	4,77	4,82	4,82	4,80	4,80
2,42	-	2,43	2,43	2,43	2,43
-	2,36	2,38	2,37	2,36	2,36
2,10	-	2,11	2,11	2,10	2,11
-	1,57	1,58	1,57	1,57	1,57
1,48	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49
1,27	1,31	1,27	1,27	1,27	1,27
1,21	1,19	1,22	1,22	1,22	1,22

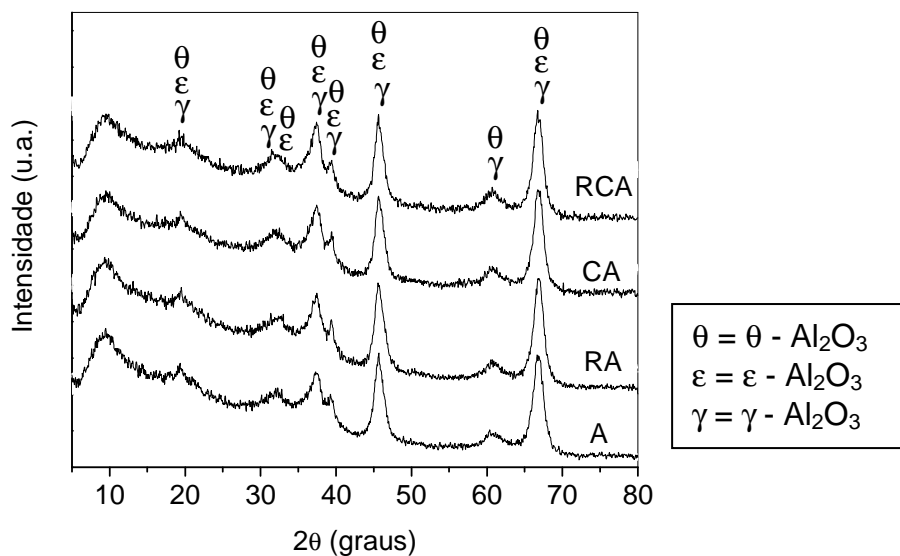


Figura 13. Difrátogramas de raios X dos catalisadores novos baseados em óxido de alumínio (A). R = ródio; C = cobalto.

Tabela 6. Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados em óxido de alumínio (A). R = ródio; C = cobalto.

Ficha	Ficha	Ficha	A	RA	CA	RCA
JCPDS	JCPDS	JCPDS	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
10-0425	21-0010	23-1009	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$				
-	-	-	9,34	8,84	8,93	9,37
4,56	4,50	4,54	4,59	4,57	4,55	4,55
2,80	2,82	2,84	-	-	-	2,83
-	2,74	2,73	2,78	2,75	2,76	2,76
2,39	2,45	2,44	2,41	2,40	2,41	2,41
2,28	2,34	2,32	2,29	2,28	2,30	2,29
1,98	1,98	1,96	1,98	1,98	1,98	1,98
1,52	-	1,54	1,53	1,52	1,52	1,52
1,40	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: gama alumina; $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$: eta alumina; $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$: teta alumina

Os dados da literatura referentes à formação da alumina, e suas transições de fase em função da temperatura (CESTEROS et al., 1999), mostraram a possibilidade da presença de mais de um tipo de alumina de transição, considerando a temperatura de calcinação das amostras (800 °C). Tomando como base o diagrama apresentado por Cesteros et al. (1999) na síntese da alumina a partir da baierita (α -Al(OH)₃), que foi a fase cristalina identificada como precursora do óxido de alumínio neste trabalho, e considerando a temperatura de calcinação das amostras, 800 °C, pôde-se inferir a presença das fases gama alumina ou eta alumina nas amostras. Devido a ausência de dados na literatura quanto a cinética da transição de fase da alumina a 800 °C e com base no diagrama apresentado por Cesteros et al. (1999), foi considerada também a possibilidade de presença da fase teta alumina.

As distâncias interplanares calculadas, na Tabela 6, mostraram a possibilidade da presença das fases gama, eta e teta alumina nas amostras suportadas em óxido de alumínio. Além disso, os perfis dos difratogramas das amostras com ródio e cobalto suportados foram similares àquele do suporte puro. Embora alguns picos observados coincidam com aqueles apresentados pelas fases Rh₂O₃ (JCPDS 16-0148), Co₃O₄ (JCPDS 78-1970), CoO (JCPDS 78-0431) e CoAl₂O₄ (73-0238), as quantidades de ródio e cobalto nas amostras foram baixas (\cong 0,5 e 1,0 %, respectivamente) para que suas fases fossem detectadas no experimento (limite de detecção de cerca de 5 %, em massa).

Desta forma, os sinais obtidos nas amostras contendo ródio e cobalto foram atribuídos às fases da alumina no suporte.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores novos baseados no material contendo alumínio e magnésio estão ilustrados na Figura 14 e as distâncias interplanares calculadas, juntamente com os valores da Ficha JCPDS do óxido de magnésio, estão mostradas na Tabela 7.

O óxido de magnésio foi a principal fase cristalina identificada nas amostras suportadas no material contendo alumínio e magnésio, sendo também observados picos correspondentes à fase espinélio, principalmente no difratograma da amostra RAM. Embora no experimento de decomposição térmica da hidrotalcita acompanhado por difração de raios X a fase espinélio só foi observada em temperaturas maiores que 800 °C, a longa exposição das amostras à esta alta temperatura, durante a etapa de calcinação, favoreceu a formação dessa fase.

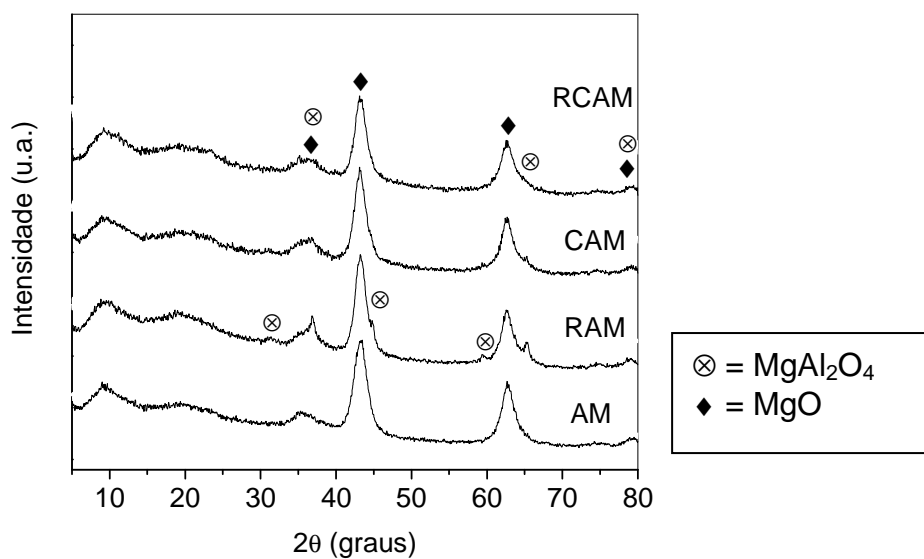


Figura 14. Difractogramas de raios X dos catalisadores novos baseados no material contendo alumínio e magnésio (AM). R = ródio; C = cobalto.

Tabela 7. Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados no material contendo alumínio e magnésio (AM). R = ródio; C = cobalto.

Ficha	Ficha	AM	RAM	CAM	RCAM
JCPDS	JCPDS	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
87-0653	05-0672	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
MgO	MgAl ₂ O ₄				
-	-	9,37	9,38	9,17	9,70
-	2,86	-	2,86	-	-
-	-	2,51	2,53	2,49	2,55
2,42	2,45	-	2,44	-	2,47
2,10	-	2,09	2,09	2,09	2,09
-	2,02	-	2,01	-	-
-	1,55	-	1,55	-	-
1,48	-	1,48	1,48	1,48	1,48
-	1,43	1,43	1,43	1,44	1,43
1,21	1,22	1,21	1,21	1,21	1,21

Não foram identificadas fases cristalinas contendo ródio ou cobalto, o que foi atribuído à pequena quantidade desses elementos nas amostras (\cong 0,5 e 1,0 %, respectivamente). Neste caso, também não pode ser descartada a possibilidade da presença da fase óxido de cobalto II, uma vez que este sólido possui um sistema cristalino semelhante àquele do óxido de magnésio, com o mesmo conjunto de planos cristalinos, não sendo possível a distinção entre o óxido de cobalto II e o óxido de magnésio, considerando o erro do experimento.

4.4.2 Análise dos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol

Os difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de magnésio, usados na reforma a vapor do etanol, estão ilustrados na Figura 15 e as distâncias interplanares calculadas, juntamente com os valores das Fichas JCPDS do óxido de magnésio e do hidróxido de magnésio estão mostradas na Tabela 8.

Os resultados obtidos com os catalisadores baseados em óxido de magnésio, usados na reforma a vapor do etanol, foram semelhantes àqueles obtidos com os correspondentes catalisadores novos. De acordo com as distâncias interplanares calculadas e os dados das Fichas JCPDS, mostrados na Tabela 8, as fases cristalinas identificadas nas amostras foram óxido de magnésio e hidróxido de magnésio, sendo este último produzido pela reação do óxido de magnésio com moléculas de água da atmosfera. Além disso, assim como observado com os catalisadores novos, não pode ser descartada a presença da fase óxido de cobalto II (JCPDS 78-0431) para a amostra contendo cobalto (RCM 500) já que esta fase possui distâncias interplanares semelhantes àquela do óxido de magnésio.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de alumínio, usados na reforma a vapor do etanol, estão mostrados na Figura 16 e as distâncias interplanares calculadas, juntamente com os valores das Fichas JCPDS da gama alumina (γ -Al₂O₃), da eta alumina (ϵ -Al₂O₃) e da teta alumina (θ -Al₂O₃), estão mostrados na Tabela 9.

Da mesma forma observada para os catalisadores baseados em óxido de magnésio, aqueles em óxido de alumínio não apresentaram modificações das fases cristalinas em relação aos correspondentes catalisadores novos, após a reforma a vapor do etanol. As distâncias interplanares calculadas, e os dados das Fichas JCPDS, na Tabela 9, mostram a possibilidade de presença das fases gama, eta e

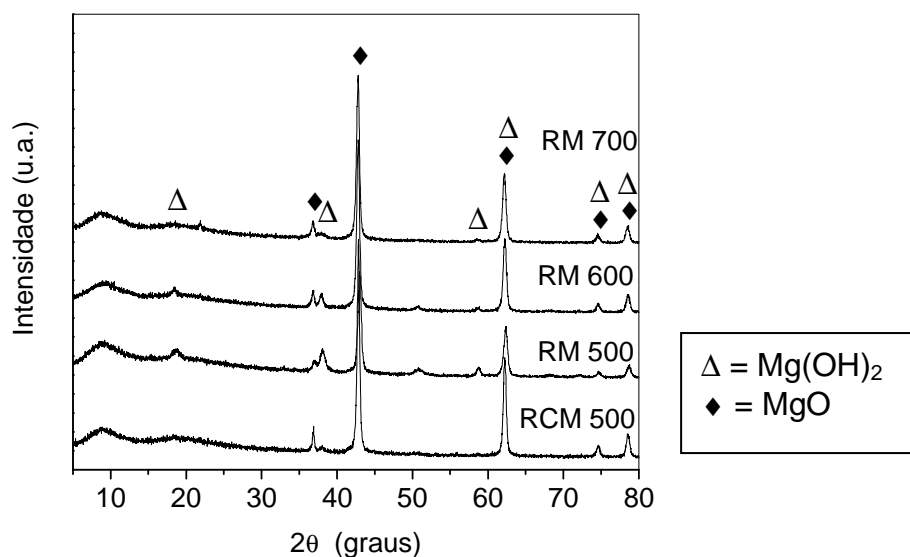


Figura 15. Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de magnésio (M), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).

Tabela 8. Distâncias interplanares dos catalisadores baseados em óxido de magnésio (M), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).

Ficha	Ficha	RCM 500	RM 500	RM 600	RM 700
JCPDS	JCPDS	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
87-0653	07-0239	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
MgO	Mg(OH) ₂				
-	-	9,76	9,74	9,83	10,01
-	4,77	-	4,70	4,79	-
2,42	-	2,43	2,42	2,44	2,44
-	2,36	-	2,36	2,37	-
2,10	-	2,11	2,10	2,11	2,11
-	1,57	-	1,57	-	-
1,48	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49
1,27	1,31	1,27	1,27	1,27	1,27
1,21	1,19	1,22	1,22	1,32	1,22

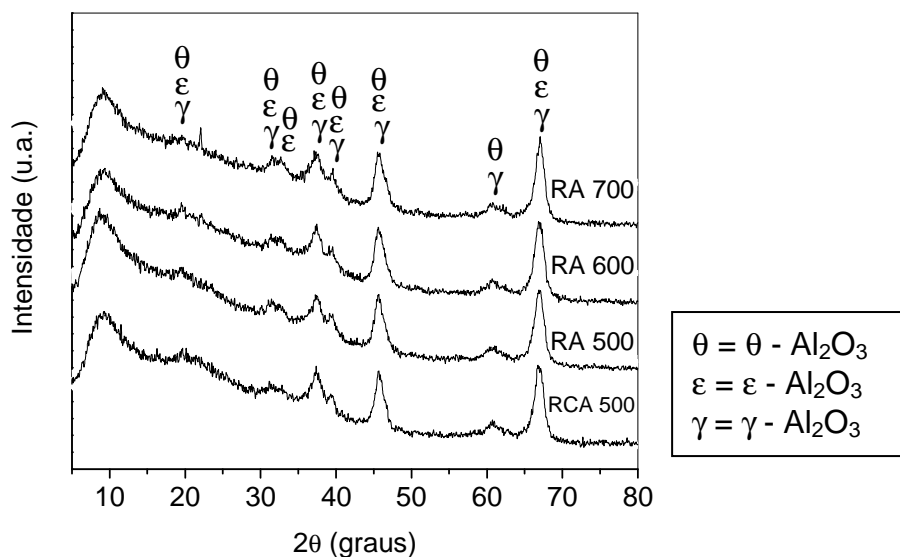


Figura 16. Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de alumínio (A), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).

Tabela 9. Distâncias interplanares dos catalisadores baseados em óxido de alumínio (A), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).

Ficha	Ficha	Ficha	RCA 500	RA 500	RA 600	RA 700
JCPDS	JCPDS	JCPDS	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
10-0425	21-0010	23-1009	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
γ -Al ₂ O ₃	ε -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃				
-	-	-	10,14	10,19	10,12	-
4,56	4,50	4,54	4,52	4,53	4,52	4,53
2,80	2,82	2,84	2,86	2,83	2,84	2,83
-	2,74	2,73	2,73	2,75	2,74	2,75
2,39	2,45	2,44	2,40	2,40	2,40	2,40
2,28	2,34	2,32	2,28	2,29	2,29	2,28
1,98	1,98	1,96	1,98	1,98	1,98	1,98
1,52	-	1,54	1,52	1,52	1,52	1,52
1,40	1,39	1,39	1,40	1,40	1,39	1,40

teta alumina nos catalisadores usados.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores baseados no material contendo alumínio e magnésio, usados na reforma a vapor do etanol, estão ilustrados na Figura 17 e as distâncias interplanares calculadas, juntamente com os valores das Fichas JCPDS do óxido de magnésio e do espinélio estão mostradas na Tabela 10. O cálculo das distâncias interplanares e os dados das Fichas JCPDS (Tabela 10) permitiram a identificação das fases cristalinas do óxido de magnésio e do espinélio nas amostras. A obtenção da fase espinélio, nos catalisadores usados, pode ser atribuída à exposição prolongada das amostras às altas temperaturas, durante os testes de reforma a vapor do etanol.

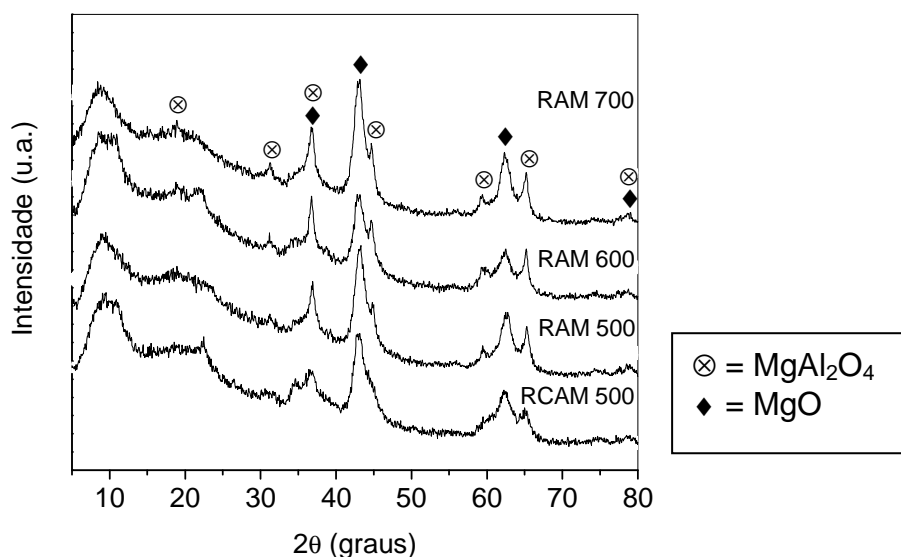


Figura 17. Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados no material contendo alumínio e magnésio (AM), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).

4.5 Medidas de área superficial específica

Os valores das medidas de área superficial específica dos suportes, dos catalisadores novos e dos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol estão apresentados na Tabela 11. Os resultados mostraram que as amostras contendo alumínio e magnésio apresentaram valores elevados de área superficial específica, comparáveis aos valores apresentados pelos sólidos baseados em óxido de alumínio.

Tabela 10. Distâncias interplanares dos catalisadores baseados no material contendo alumínio e magnésio (AM), usados na reforma a vapor do etanol. R = ródio; C = cobalto. 500, 600 e 700: temperaturas de reação (em °C).

Ficha	Ficha	RCAM 500	RAM 500	RAM 600	RAM 700
JCPDS	JCPDS	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
87-0653	05-0672	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
MgO	MgAl ₂ O ₄				
-	-	-	10,90	-	-
-	-	10,35	-	-	-
-	-	-	-	10,19	-
-	-	-	9,81	-	-
-	-	9,27	-	-	-
-	-	-	-	9,49	9,54
-	-	-	-	8,30	-
-	-	8,01	8,01	-	-
-	-	7,03	-	-	7,05
-	-	-	-	-	5,84
-	-	-	-	-	5,21
-	4,67	-	-	4,65	4,70
-	-	3,94	-	3,98	-
-	2,85	-	2,86	2,86	2,86
-	-	2,59	2,61	2,59	2,54
2,42	2,45	2,45	2,44	2,44	2,44
2,10	-	2,10	2,09	2,09	2,10
-	2,02	2,04	2,02	2,02	2,00
-	1,56	-	1,55	1,56	1,56
1,48	-	1,49	1,48	1,49	1,49
-	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
1,21	1,22	1,22	1,22	1,21	1,22

Tabela 11. Medidas de área superficial específica dos suportes e catalisadores novos (S_g) e dos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol (S_g^*). M, A e AM: óxido de magnésio, óxido de alumínio e material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. R = ródio, C = cobalto.

Amostra	S_g ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_g^* ($m^2 \cdot g^{-1}$)		
		$T_R = 500$ °C	$T_R = 600$ °C	$T_R = 700$ °C
RCM	56	43	-	-
CM	55	-	-	-
RM	61	27	38	40
M	25	-	-	-
RCA	145	126	-	-
CA	143	114	-	-
RA	142	113	97	97
A	160	-	-	-
RCAM	175	-	-	-
CAM	135	-	-	-
RAM	114	8,0	10	10
AM	34	-	-	-

T_R = temperatura de reação durante a reforma a vapor do etanol

Nos sólidos baseados em óxido de magnésio e naquele contendo alumínio e magnésio verificou-se um aumento nos valores de área superficial específica após a etapa de impregnação do ródio e do cobalto. De modo contrário, com as amostras baseadas em óxido de alumínio, pôde-se observar uma redução nos valores obtidos após a impregnação do ródio e o cobalto.

Esses resultados mostram que, apenas para os sólidos contendo magnésio, a etapa de impregnação causou modificações texturais que resultaram no aumento da área superficial específica. Um trabalho anterior mostra que o óxido de magnésio forma o hidróxido correspondente quando em contato com a água (LEE, 2001). Assim, a hidroxilação ocorrida durante a impregnação e a posterior calcinação das

amostras levaram a um aumento da área superficial específica. Adicionalmente, os óxidos obtidos a partir de hidrotalcitas podem refazer a estrutura lamelar desse precursor quando em contato com uma solução contendo ânions que possam ser intercalados nessa estrutura, sendo tal comportamento conhecido como efeito memória (VACCARI, 1998). Desta forma, do mesmo modo observado com o suporte de óxido de magnésio, a impregnação do material contendo alumínio e magnésio restaurou a estrutura do precursor e a adicional etapa de calcinação resultou em amostras impregnadas com áreas superficiais específicas mais elevadas que aquela do suporte.

Nos sólidos baseados em óxido de alumínio, a etapa de calcinação, de 2h a 800 °C, realizada após as impregnações, pode ter provocado a sinterização do suporte. De outra forma, as espécies formadas de ródio e de cobalto podem ter obstruído parte dos poros do suportes. Um desses fatores, ou a combinação de ambos, pode ser a causa dos valores mais baixos de área superficial específica dos sólidos impregnados.

Quanto aos resultados apresentados pelos catalisadores usados na reforma a vapor do etanol, observou-se que, em geral, os sólidos mostraram perda de área superficial específica quando submetidos aos testes catalíticos, o que pode ser atribuído a efeitos de sinterização ocorridos durante a etapa de redução e durante a reforma a vapor do etanol.

Com o aumento da temperatura de reação de 500 para 600 °C, o catalisador de ródio suportado em óxido de magnésio apresentou um aumento no valor de área superficial específica. Era esperado, contudo, que os valores mais baixos fossem obtidos após os testes catalíticos realizados nas temperaturas mais elevadas, devido a efeitos de sinterização. Com o aumento de temperatura de 600 para 700 °C, não houve modificação no valor da medida. De outro modo, com o catalisador de ródio suportado em óxido de alumínio, o aumento da temperatura de reação, de 500 para 600 °C, causou uma diminuição do valor de área superficial específica, mas não foi observada diferença nas medidas quando a temperatura foi aumentada de 600 para 700 °C. Quanto ao catalisador de ródio suportado no material contendo alumínio e magnésio, pode-se destacar a baixa resistência à sinterização deste catalisador, considerando os valores obtidos, menores ou iguais a $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, nas três condições de temperatura estudadas.

4.5 Redução à temperatura programada

Os termogramas de redução à temperatura programada das amostras baseadas em óxido de magnésio estão mostrados na Figura 18.

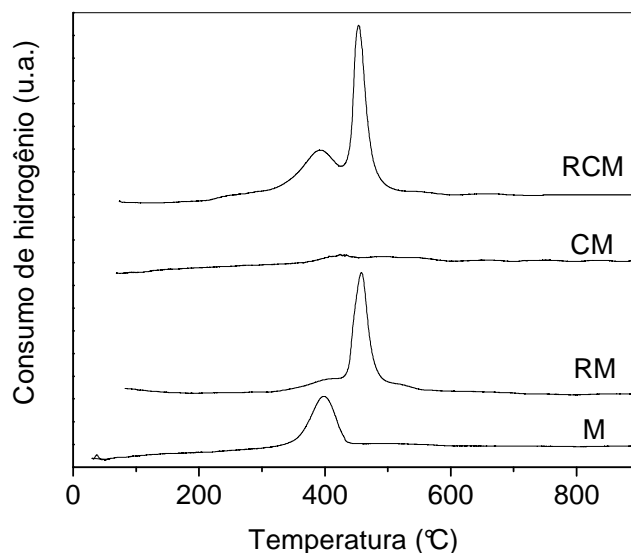


Figura 18. Termogramas de redução das amostras baseadas em óxido de magnésio (M). R = ródio; C = cobalto.

O suporte (Amostra M), apresentou um pico em 398 °C, que foi atribuído à redução de íons nitratos residuais no sólido. Da mesma forma, atribuiu-se, a este evento, o ombro em 398 °C presente no termograma da amostra de ródio (RM), o pico largo de pequena intensidade em 422 °C, na amostra de cobalto (CM), e o pico em 395 °C, naquela contendo ródio e cobalto (RCM). Os sólidos contendo ródio, RM e RCM, apresentaram picos de redução em 453 e 458 °C, respectivamente, os quais foram atribuídos à redução do óxido de ródio (RhO_x) em interação com o suporte e sem estequiometria definida (RUCKENSTEIN e WANG, 2000). Estudos anteriores (BASILE et al., 2003; BURCH et al., 1996; WANG e RUCKENSTEIN, 1999) mostraram que, partículas de óxido de ródio, presentes em catalisadores suportados, apresentam temperaturas de redução abaixo de 200 °C apenas quando formam estruturas superficiais com baixa interação com o suporte catalítico; os picos de redução em temperaturas mais elevadas estão relacionados a fortes interações do metal com o suporte. Dessa forma, pode-se concluir que foram formadas

partículas de ródio em forte interação com o suporte, nas amostras do presente trabalho.

No caso do cobalto suportado (CM) não foram observados picos atribuídos à redução de espécies de cobalto. Isso foi atribuído à formação da solução sólida CoO-MgO, fase esta que é reduzida somente com o emprego de altas temperaturas. Wang e Ruckenstein (2001) relataram a necessidade de temperaturas superiores a 1000 °C para a redução do cobalto em solução sólida com o magnésio (CoO-MgO). Neste trabalho, eles observaram que essa solução sólida foi a única fase de cobalto observada em sólidos calcinados a 800 °C e contendo até 24% de cobalto (em massa). Os autores propuseram que a baixa redutibilidade da solução sólida CoO-MgO se deve à irreducibilidade do óxido de magnésio e ao fato do cobalto e do magnésio, no sólido, estarem ligados a um mesmo íon oxigênio, o que torna os metais mais fortemente ligados ao sólido.

Os termogramas das amostras baseadas em óxido de alumínio estão mostrados na Figura 19. No caso do suporte (Amostra A), não se detectou pico de redução. O catalisador de ródio suportado (RA) apresentou um pico de redução em 356°C, atribuído à presença de óxido de ródio (RhO_x) e, a partir desta temperatura, não foram observados picos de redução bem definidos. De fato, a calcinação de catalisadores de ródio suportados em alumina, em altas temperaturas e em

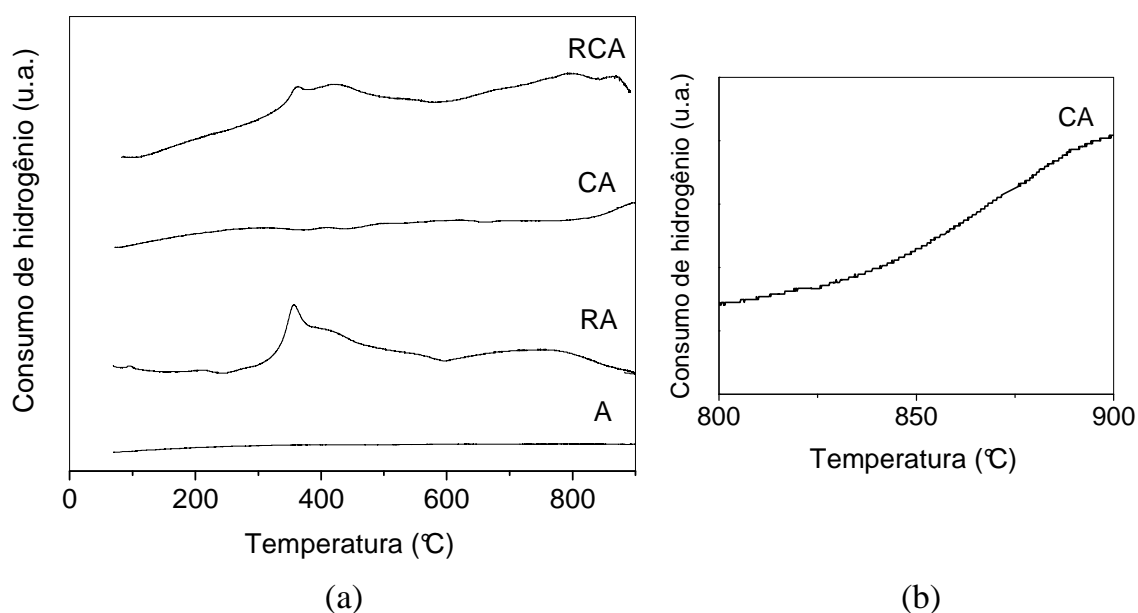


Figura 19. (a) Termogramas de redução das amostras suportadas em óxido de alumínio (A). R = ródio; C = cobalto. (b) Termograma da amostra CA – ampliando no intervalo de 800 a 900 °C.

atmosfera oxidante, origina interações metal-suporte com espécies de difícil redução (BURCH et al., 1996; HWANG et al., 1999; OJEDA et al., 2004). Burch et al. (1996) estudaram catalisadores de ródio suportado em alumina e mostraram que, empregando temperaturas de calcinação superiores a 500 °C, o ródio, inicialmente presente como partículas de óxido de ródio sobre a superfície da alumina, passa a se difundir nos defeitos da superfície do suporte e se torna fortemente ligado, o que origina espécies com alta temperatura de redução.

O termograma do catalisador de cobalto suportado em alumina (Amostra CA) não apresentou picos de redução abaixo de 800 °C. Estudos mostram que nesse tipo de catalisador o cobalto pode estar presente em diversos estágios de interação com o suporte. O óxido de cobalto (Co_3O_4), quando presente na superfície do catalisador, é reduzido a partir de 227 °C e picos de redução em temperaturas superiores podem ser atribuídos à redução de espécies Co^{3+} e Co^{2+} estabilizadas por interação com a alumina (SANTOS et al., 2005; ZHANG et al., 2003). Deve-se destacar que a Amostra CA, após calcinação, apresentou coloração azul, o que é um indicativo da presença do composto aluminato de cobalto (CoAl_2O_4), que apresenta a estrutura de espinélio e é reduzido apenas com o emprego de elevadas temperaturas (ZHANG et al. 2003). Esta substância, contudo, não foi identificada nos experimentos de difração de raios X, o que pode ser devido à sua baixa percentagem nas amostras. Ademais, a amostra conservou a coloração azul após o experimento de redução a temperatura programada, o que indica que o aluminato de cobalto não foi reduzido. De fato, pode-se observar, na curva deste sólido, que, após 800 °C, há uma inclinação positiva da curva, o que pode ser atribuído ao início da redução do aluminato de cobalto. Este resultado está de acordo com o trabalho de Zhang et al. (2003), que atribuíram um pico de redução em 927 °C à redução do aluminato de cobalto, quando estudando catalisadores de cobalto suportado em alumina.

Em relação ao sólido contendo ródio e cobalto suportados em alumina (Amostra RCA), também não foram observados picos de redução bem definidos. Houve um pequeno ombro em 364 °C, que é um valor próximo a 356 °C da amostra RA, podendo ser atribuído à redução de espécies de óxido de ródio (RhO_x).

Entretanto, não deve ser descartada, nas amostras baseadas em óxido de alumínio, a possibilidade de redução de íons nitrato residuais, como observado para as amostras baseadas em óxido de magnésio.

A Figura 20 mostra os termogramas de redução dos sólidos baseados no material contendo alumínio e magnésio. O termograma do suporte (amostra AM) apresentou um pico de redução pouco intenso em 449 °C, o qual foi atribuído à redução de íons nitrato na amostra. A curva da amostra de ródio suportado (RAM) mostrou um pico largo e intenso em 472 °C, devido à redução do óxido de ródio (RhO_x) em interação com o suporte e à redução de íons nitrato presentes. A amostra

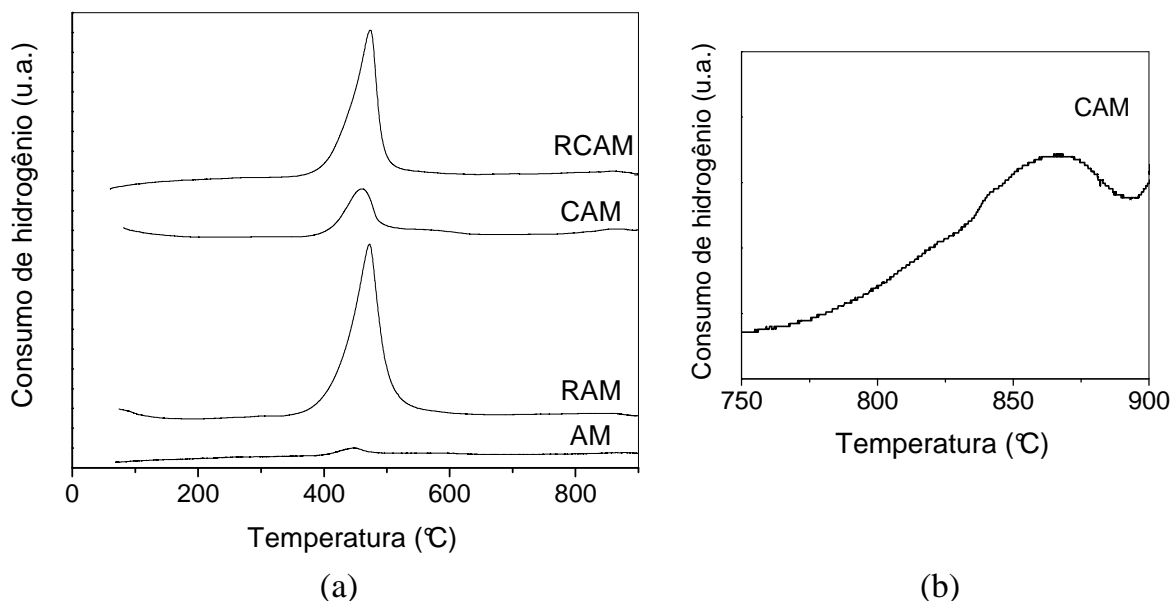


Figura 20. (a) Termogramas de redução das amostras suportadas no material contendo alumínio e magnésio (AM). R = ródio; C = cobalto. (b) Termograma da Amostra CAM – ampliando no intervalo de 750 a 900 °C.

contendo cobalto suportado (CAM) apresentou um pico em 461 °C e um ombro à direita deste pico, que se estende até 638 °C. Tais eventos de redução podem ser atribuídos à redução de íons nitrato ou a espécies formadas entre o cobalto e os íons alumínio, visto que, como observado no termograma da amostra de cobalto suportado em óxido de alumínio (CA), na Figura 19, houveram eventos de redução nestas temperaturas. A amostra CAM também apresentou redução a partir de 750 °C, que pode ser relacionada a uma fase não estequiométrica tipo espinélio, contendo cobalto e magnésio, ou à solução sólida CoO-MgO (ZHANG et al., 2005). Em relação à amostra contendo ródio e cobalto suportados (RCAM), o perfil de redução foi bastante semelhante àquele do sólido contendo apenas ródio (RAM), com um pico de redução largo e intenso em 474 °C, que também foi atribuído à

redução do óxido de ródio (RhO_x) em interação com o suporte e à redução de íons nitrato presentes.

4.6. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono quimissorvido

A Figura 21 mostra os resultados das amostras suportadas em óxido de magnésio.

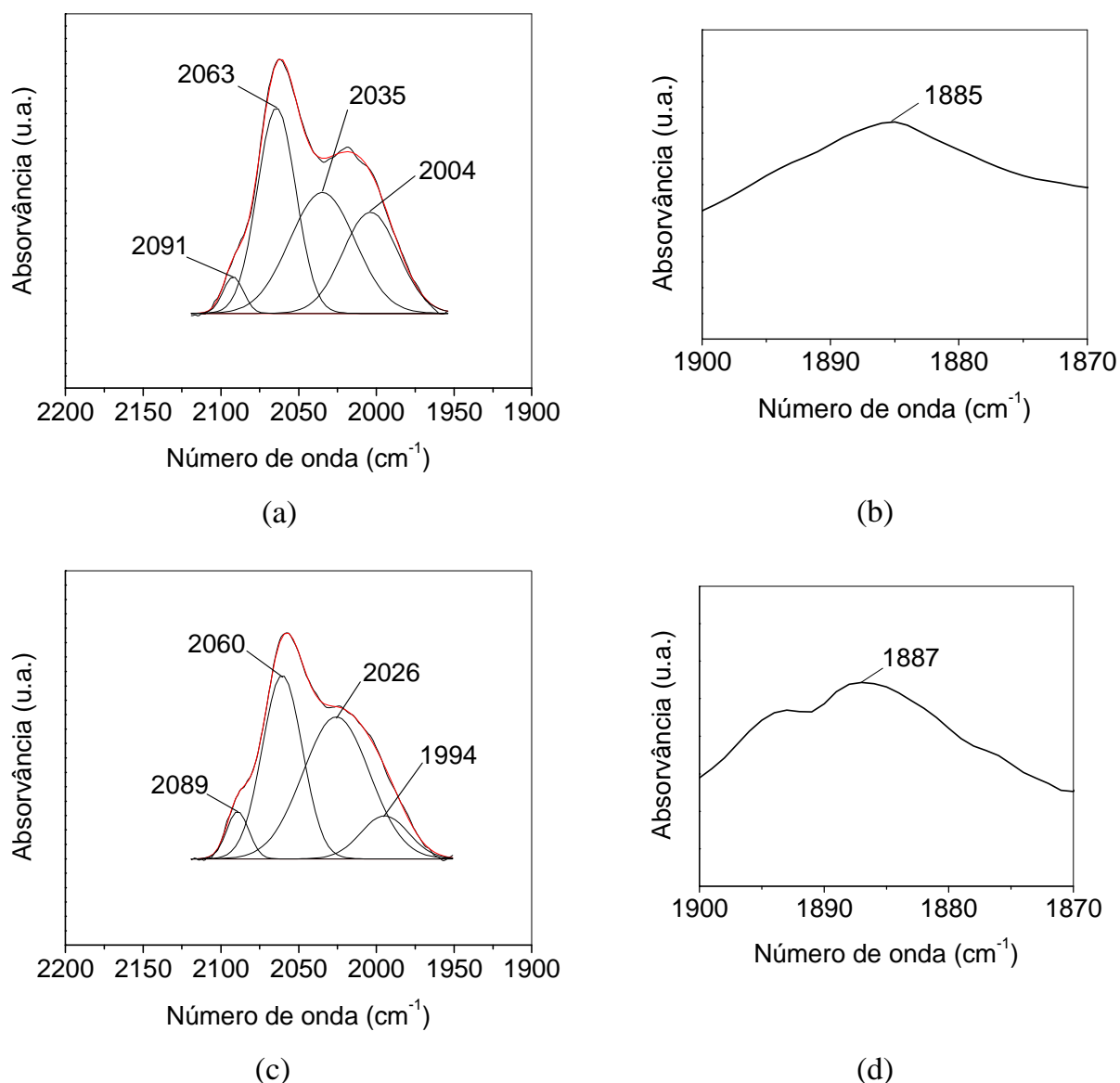


Figura 21. Espectros de monóxido de carbono quimissorvido nas amostras suportadas em óxido de magnésio (M). (a) e (b) amostra contendo ródio - RM e (c) e (d) amostra contendo ródio e cobalto - RCM.

O espectro da amostra contendo apenas ródio (RM) mostrou uma banda em 2063 cm^{-1} , que foi atribuída à ligação linear entre o monóxido de carbono e o ródio metálico. As bandas em 2091 e 2035 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico das moléculas de monóxido de carbono em espécies $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ e a banda em 2004 cm^{-1} foi atribuída à ligação em ponte do monóxido de carbono sobre sítios de Rh^+ . Observou-se, também, uma banda em 1885 cm^{-1} que está relacionada ao monóxido de carbono quimissorvido em ponte sobre sítios de ródio metálico (TRAUTMANN e BAERNS, 1994).

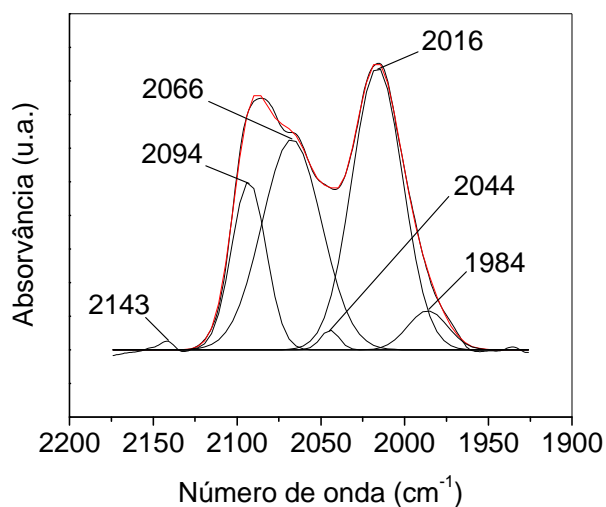
Em relação à origem do composto $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, espécies de ródio no estado de oxidação 1^+ podem ser originadas durante a quimissorção do monóxido de carbono. Na formação da espécie $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, o ródio metálico é parcialmente oxidado na presença do monóxido de carbono e de grupos hidroxila do suporte (MAILLET et al., 2001; TRAUTMANN e BAERNS, 1994).

O espectro da amostra contendo ródio e cobalto (RCM) apresentou um perfil bastante semelhante ao obtido com o catalisador contendo apenas ródio. A banda em 2060 cm^{-1} foi atribuída à ligação linear entre o monóxido de carbono e o ródio metálico. As bandas correspondentes aos sinais da espécie $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ apareceram em 2089 e 2026 cm^{-1} e a banda em 1994 cm^{-1} foi atribuída à ligação em ponte do monóxido de carbono com sítios de Rh^+ metálico (TRAUTMANN e BAERNS, 1994). Esta amostra também apresentou uma banda em 1887 cm^{-1} , relacionada à ligação em ponte do monóxido de carbono com o ródio metálico (TRAUTMANN e BAERNS, 1994).

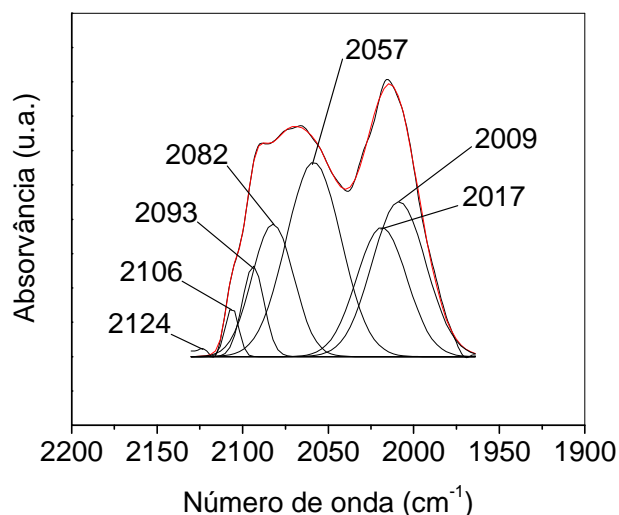
Comparando os espectros das duas amostras foram observados deslocamentos na banda do monóxido de carbono quimissorvido em ponte sobre os sítios de Rh^+ e naquela referente ao estiramento assimétrico em espécies $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$. Isto mostra que a presença do cobalto afetou a densidade eletrônica do ródio.

Em relação à amostra contendo apenas cobalto (CM), não foram obtidos sinais de monóxido de carbono quimissorvido. Isto porque, com os experimentos de redução à temperatura programada, foi observada uma baixa redutibilidade das espécies de cobalto presentes nessa amostra (Zhang et al., 2003).

A Figura 22 mostra os resultados das amostras suportadas em óxido de alumínio. O espectro do sólido baseado em ródio (RA) mostrou duas bandas que foram atribuídas à quimissorção linear do monóxido de carbono sobre o ródio metálico, em 2066 e em 2044 cm^{-1} , o que indica a presença de duas espécies de



(a)



(b)

Figura 22. Espectros de monóxido de carbono quimissorvido nas amostras suportadas em óxido de alumínio (A). (a) amostra contendo ródio - RA e (b) amostra contendo ródio e cobalto - RCA.

ródio metálico com densidades eletrônicas diferentes (LÉVI et al., 1998). As duas bandas, em 2094 e 2016 cm^{-1} , foram atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das moléculas de monóxido de carbono em espécies $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, enquanto a banda em 1984 cm^{-1} foi atribuída à quimissorção em ponte do monóxido de carbono sobre sítios de Rh^+ ; por outro lado, a banda pouco intensa em 2143 cm^{-1} foi atribuída à quimissorção linear do monóxido de carbono sobre o ródio em estado de oxidação superior a 1. (TRAUTMANN e BAERNS, 1994).

No caso do sólido contendo ródio e cobalto (RCA), foram observadas bandas em 2082 e 2057 cm^{-1} , que foram atribuídas à quimissorção linear do monóxido de carbono sobre sítios metálicos de diferentes densidades eletrônicas. As bandas em 2093 e 2017 cm^{-1} foram relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico das moléculas de monóxido de carbono em espécies $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ e a banda em 2009 cm^{-1} foi atribuída à adsorção do monóxido de carbono em ponte sobre sítios de Rh^+ . As bandas pouco intensas acima de 2100 cm^{-1} foram associadas à adsorção linear do monóxido de carbono sobre o ródio em estados de oxidação superiores a 0. O espectro não mostrou sinal de monóxido de carbono adsorvido em ponte sobre o ródio metálico.

Comparando essas amostras, observou-se que não houve diferença na posição das bandas referentes ao monóxido de carbono na espécie $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$. Quanto às bandas atribuídas ao monóxido de carbono quimissorvido linearmente sobre o ródio metálico, a presença do cobalto levou a um deslocamento das bandas para posições de números de onda mais altos (frequências mais altas). O mesmo foi observado com a banda do monóxido de carbono quimissorvido em ponte sobre sítios de Rh^+ . Estes deslocamentos mostram que a presença do cobalto alterou a densidade eletrônica do ródio, assim como observado com as amostras baseadas em óxido de magnésio.

Os resultados mostraram que, com as amostras baseadas em óxido de alumínio, espectros mais complexos foram obtidos, revelando a presença de espécies de ródio metálico com diferentes densidades eletrônicas e ainda a presença de espécies de ródio em estados de oxidação superiores a 0, o que mostra a existência de diversos estágios de interação do ródio com a alumina, assim como observado nos experimentos de redução à temperatura programada.

Quanto à amostra baseada em cobalto (CA), não se observou sinal de monóxido de carbono quimissorvido, o que é devido à baixa redutibilidade do cobalto nesta amostra, de acordo com os experimentos de redução à temperatura programada.

A Figura 23 mostra os resultados das amostras suportadas no material contendo alumínio e magnésio. Com relação ao sólido baseado em ródio, foi observada uma banda em 2068 cm^{-1} , atribuída ao monóxido de carbono quimissorvido linearmente sobre o ródio metálico, duas bandas em 2089 e 2043 cm^{-1} , associadas aos estiramentos simétrico e assimétrico das moléculas de monóxido

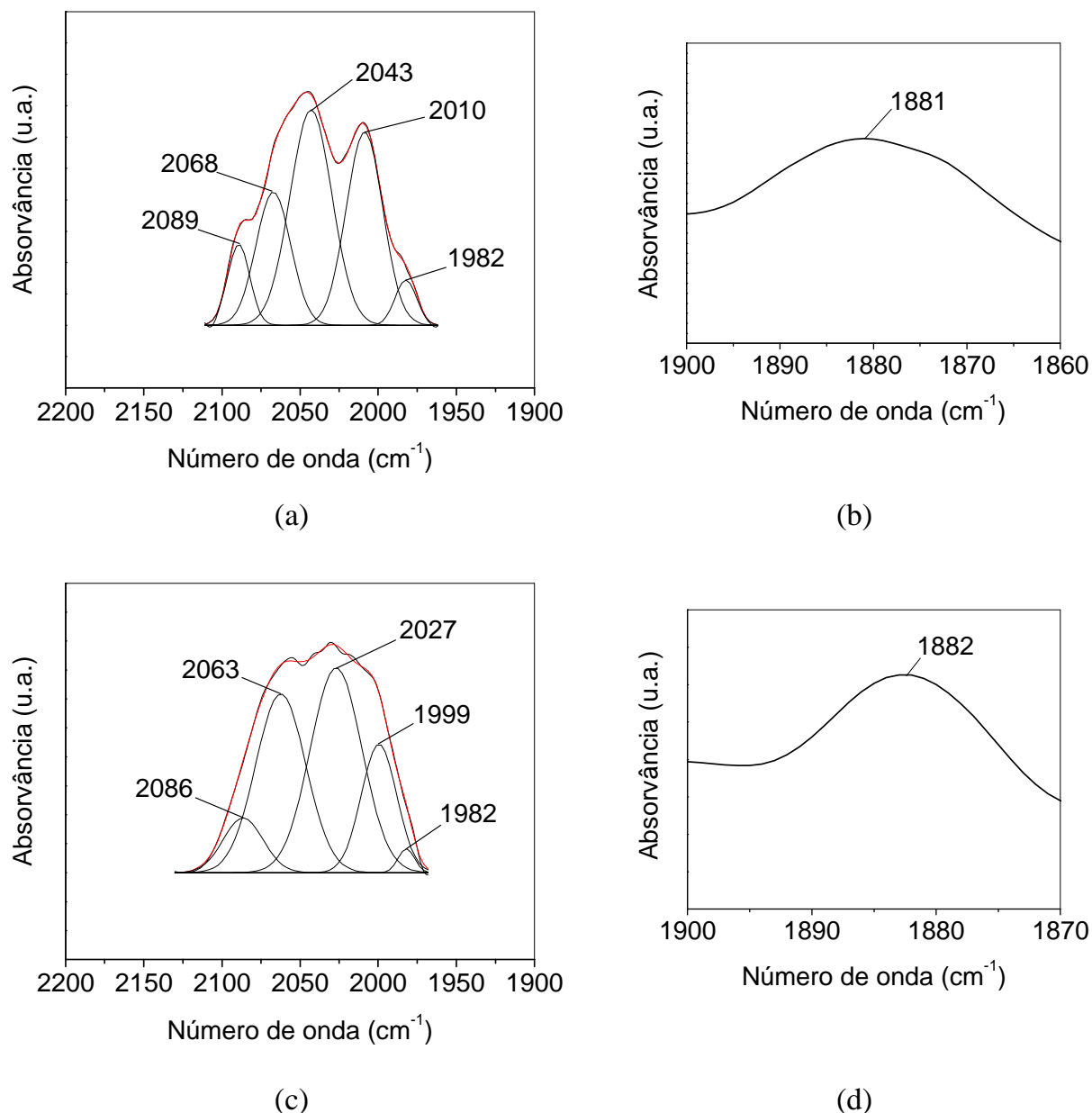


Figura 23. Espectros de monóxido de carbono quimissorvido nas amostras suportadas no material contendo alumínio e magnésio (AM). (a) e (b) amostra contendo ródio - RAM e (c) e (d) amostra contendo ródio e cobalto - RCAM.

de carbono em espécies $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ e duas bandas em 2010 e 1982 cm^{-1} , atribuídas ao monóxido de carbono quimissorvido em ponte sobre o ródio no estado de oxidação 1^+ , com diferentes densidades eletrônicas. Esta amostra apresentou uma banda pouco intensa em 1881 cm^{-1} , atribuída ao monóxido de carbono quimissorvido em ponte sobre o ródio metálico.

Com a amostra contendo ródio e cobalto, notou-se uma banda em 2063 cm^{-1} , correspondente à quimissorção linear do monóxido de carbono sobre ródio metálico, duas bandas em 2086 e 2027 cm^{-1} , que foram atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das moléculas de monóxido de carbono em espécies $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ e duas bandas em 1999 e 1982 cm^{-1} , que foram atribuídas à quimissorção em ponte do monóxido de carbono sobre o ródio no estado de oxidação 1^+ com diferentes densidades eletrônicas. Esta amostra também mostrou uma banda pouco intensa em 1882 cm^{-1} , relacionada ao monóxido de carbono quimissorvido em ponte sobre o ródio metálico.

A comparação entre essas amostras mostrou que a presença do cobalto provocou deslocamentos das bandas para números de onda mais baixos, com exceção da banda pouco intensa 1982 cm^{-1} , atribuída à quimissorção em ponte do monóxido de carbono sobre o ródio no estado de oxidação 1^+ . Tais resultados mostram que, também empregando o sólido baseado no material misto, a presença do cobalto altera a densidade eletrônica do ródio.

Como observado com as amostras de cobalto suportado em óxido de magnésio e em óxido de alumínio, a amostra suportada no material misto não mostrou sinal de monóxido de carbono quimissorvido.

4.8 Avaliação dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol

Os resultados de conversão do etanol obtidos durante os testes catalíticos realizados a 500 , 600 e 700 °C estão mostrados na Tabela 12.

As amostras contendo cobalto puro suportado também foram testadas na reação de reforma a vapor do etanol a 500 °C , mas não foram ativas, com exceção da amostra de cobalto suportado em alumina, que apresentou atividade na reação de desidratação do etanol, sendo o eteno o único produto gasoso detectado. Desta forma, a amostra comportou-se como se fosse composta por óxido de alumínio puro (CAVALLARO, 2000; FRENI, 2001), não sendo observado, portanto, qualquer efeito do cobalto.

Observa-se que, a 500 °C , os catalisadores suportados em óxido de alumínio apresentaram valores de conversão mais elevados que aqueles baseados nos outros suportes, os quais apresentaram valores semelhantes deste parâmetro. Nota-se, também, que a presença do cobalto aumentou a atividade dos catalisadores em

Tabela 12. Conversão do etanol durante os testes catalíticos realizados a 500, 600 e 700 °C. M, A e AM: óxidos de magnésio, de alumínio e material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. R = ródio; C = cobalto.

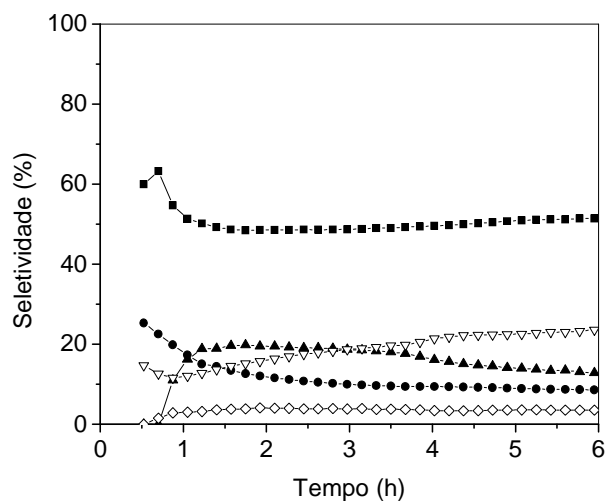
Amostra	Conversão do etanol (%)		
	T _R = 500 °C	T _R = 600 °C	T _R = 700 °C
RAM	57	85	99
RA	84	99	99
RM	57	73	99
RCAM	67	-	-
RCA	80	-	-
RCM	66	-	-

relação às amostras contendo apenas ródio, no caso das amostras suportadas em óxido de magnésio e no material contendo alumínio e magnésio.

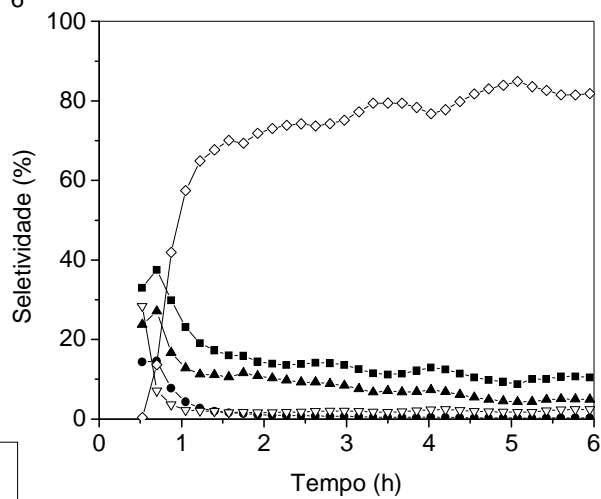
Um valor mais alto de conversão do etanol sobre o catalisador de ródio suportado em óxido de alumínio foi também verificado a 600 °C. Nesta temperatura, contudo, observou-se um melhor desempenho do catalisador suportado no material misto contendo alumínio e magnésio em relação ao catalisador suportado em óxido de magnésio, o que não aconteceu a 500 °C. A 700 °C, observaram-se conversões do etanol de cerca de 100 % sobre todas as amostras testadas.

Os resultados de seletividade aos produtos gasosos, dos testes catalíticos realizados a 500 °C, com as amostras de ródio, estão mostrados na Figura 24. Observou-se que não foi atingido um estado estacionário, durante as 6 h de reação, com nenhum dos catalisadores avaliados.

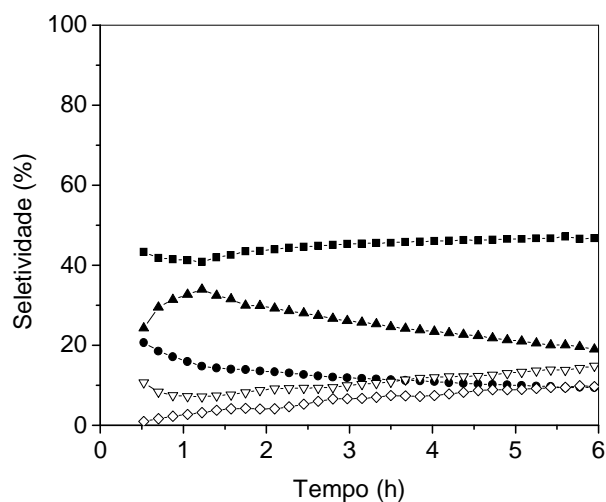
Durante a reação, o catalisador suportado em óxido de magnésio apresentou seletividade a hidrogênio superior àquela do catalisador suportado no material contendo alumínio e magnésio. Pôde-se observar, também, que o catalisador baseado em óxido de magnésio mostrou uma seletividade mais baixa a monóxido de carbono e uma seletividade mais alta a dióxido de carbono, quando comparado àquele suportado no material contendo alumínio e magnésio. Tal comportamento indica uma atividade mais elevada do catalisador suportado em óxido de magnésio na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8). Ambos os catalisadores apresentaram seletividades a metano bastante próximas e, em relação ao eteno, aquele contendo alumínio e magnésio mostrou uma



(a)



(b)



(c)

Figuras 24. Seletividade aos produtos gasosos a 500 °C dos catalisadores de ródio na reforma a vapor do etanol. (a) RM, (b) RA e (c) RAM: ródio suportado em óxido de magnésio, em óxido de alumínio e no material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. (!) Hidrogênio; (7) monóxido de carbono; (X) dióxido de carbono; (,) metano e (M) eteno.

seletividade mais alta que aquela do catalisador baseado em óxido de magnésio, após 2 h de reação. Isto indica que o sólido misto é mais ácido que o óxido de magnésio, o que pode ser atribuído à presença do alumínio.

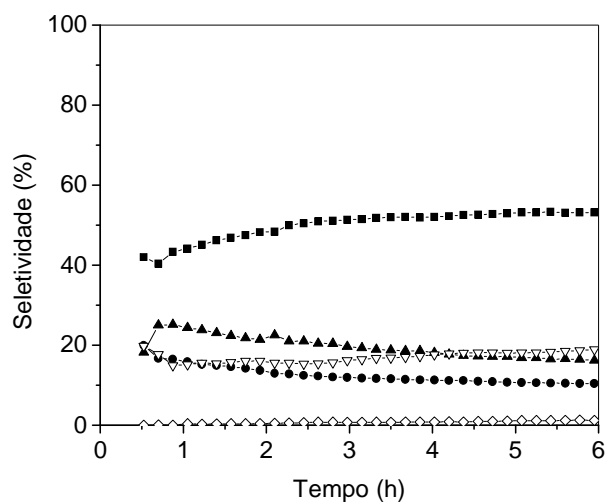
O catalisador suportado em óxido de alumínio mostrou um comportamento diferente em relação aos outros dois, apresentando uma baixa seletividade a hidrogênio, a óxidos de carbono e a metano e uma alta seletividade a eteno. Isto foi atribuído à característica ácida da superfície da alumina, que promove a reação de desidratação do etanol (Equação 4).

Quanto aos testes catalíticos realizados a 500 °C, com os catalisadores bimetalicos de ródio e cobalto, os resultados de seletividade aos produtos gasosos (Figura 25) indicaram que o estado estacionário também não foi atingido.

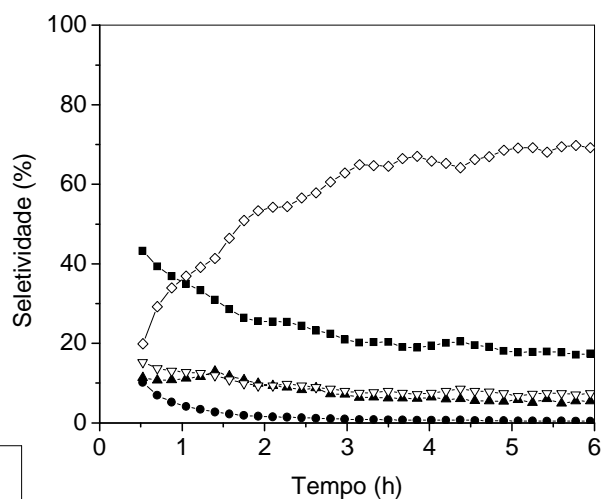
Comparando as Figuras 24 e 25 e avaliando, assim, o efeito da adição do cobalto ao ródio na seletividade das amostras, pôde-se observar que a presença do cobalto, no catalisador suportado em óxido de magnésio, não modificou, de modo significativo, a seletividade do catalisador aos produtos gasosos de reação. No catalisador suportado no material contendo alumínio e magnésio, a adição do cobalto aumentou a seletividade a dióxido de carbono e hidrogênio e diminuiu a seletividade a monóxido de carbono, o que mostrou que o cobalto aumentou a atividade do catalisador na reação de deslocamento do monóxido de carbono com o vapor d'água (Equação 8).

Com o catalisador de ródio suportado em óxido de alumínio, houve uma diminuição na seletividade ao eteno e houveram aumentos nas seletividades ao hidrogênio e ao dióxido de carbono, o que mostra que as espécies de cobalto modificaram a superfície do sólido, possivelmente reduzindo o número de sítios ácidos expostos aos reagentes, visto que a desidratação do etanol (Equação 4) foi desfavorecida. Um outro fator é o favorecimento da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água com a incorporação do cobalto.

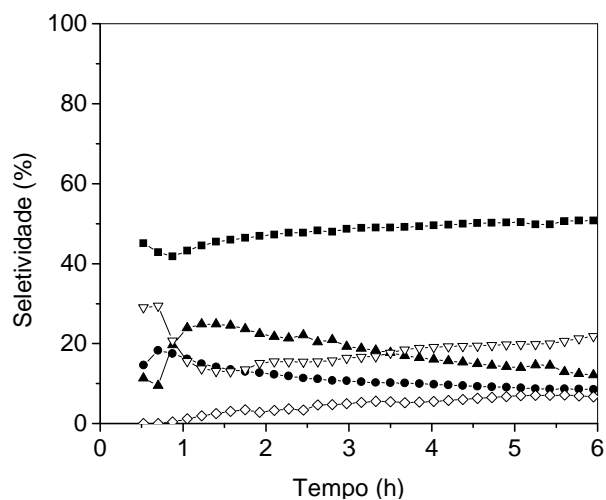
Avaliando o efeito do suporte entre os catalisadores bimetalicos, aqueles baseados em óxido de magnésio e no material contendo alumínio e magnésio mostraram poucas diferenças nas seletividades aos produtos gasosos, mas a amostra baseada em alumínio e magnésio apresentou seletividade a eteno mais alta, enquanto a do catalisador baseado em óxido de magnésio foi praticamente nula. Dessa forma, confirma-se que, a presença do alumínio causou um aumento na acidez do suporte.



(a)



(b)



(c)

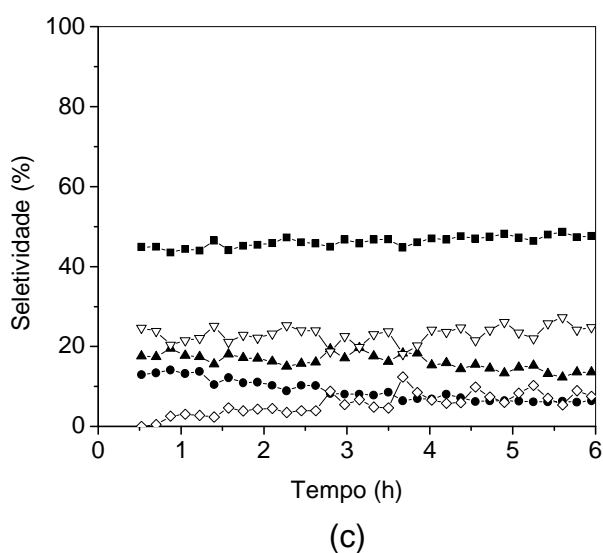
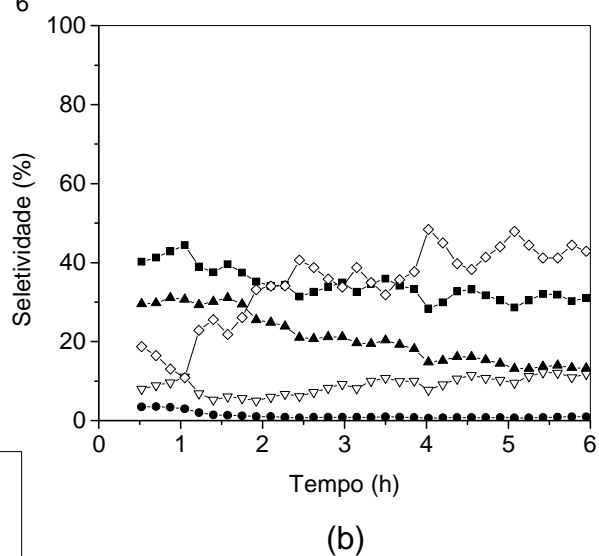
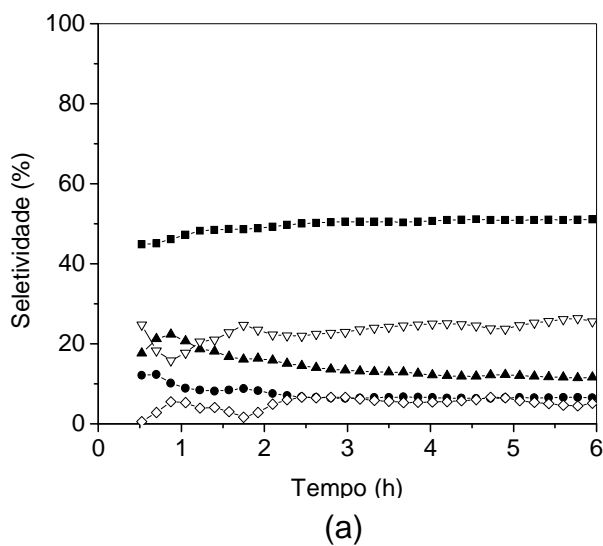
Figuras 25. Seletividade aos produtos gasosos a 500 °C dos catalisadores de ródio e cobalto na reforma a vapor do etanol. (a) RCM, (b) RCA e (c) RCAM: ródio e cobalto suportados em óxido de magnésio, em óxido de alumínio e no material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. (!) Hidrogênio; (7) monóxido de carbono; (X) dióxido de carbono; (.) metano e (M) eteno.

Em relação aos testes realizados a 600 °C (Figura 26), com os catalisadores monometálicos de ródio, pôde-se observar que, no caso do sólido baseado em óxido de magnésio, a seletividade a dióxido de carbono foi mais alta que aquela a monóxido de carbono durante quase todo tempo de reação, com exceção da primeira hora. As seletividades a hidrogênio, a eteno e a metano foram semelhantes às aquelas obtidas a 500 °C.

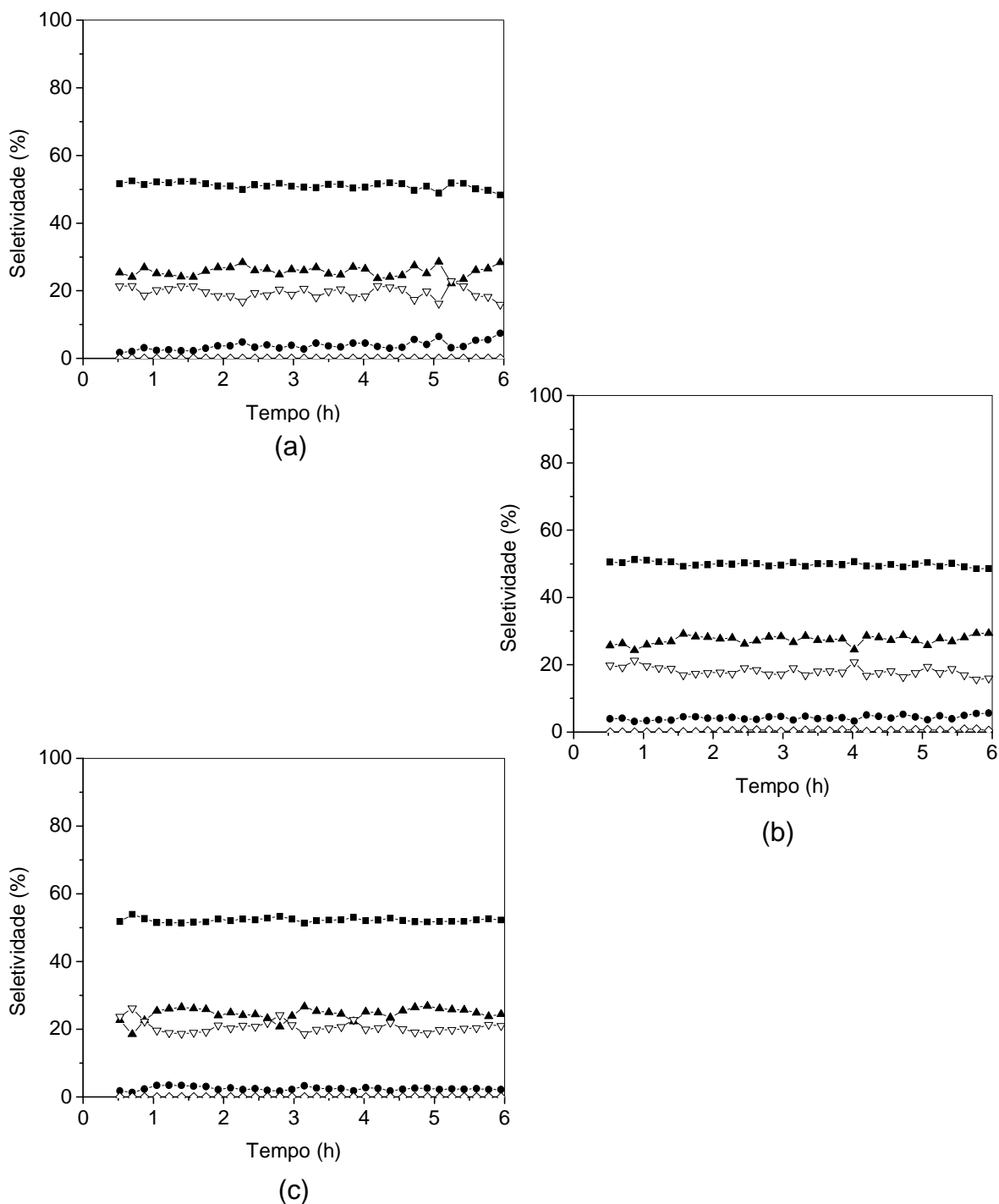
Com relação ao catalisador suportado no material contendo alumínio e magnésio, o aumento de temperatura para 600 °C provocou um aumento na seletividade a dióxido de carbono e uma diminuição na seletividade a monóxido de carbono, embora as seletividades a hidrogênio, a metano e a eteno continuassem semelhantes às aquelas obtidas a 500 °C. Tais resultados sugerem que a reação de Boudouard (Equação 22) deve estar ocorrendo em maior extensão. Embora esta reação seja exotérmica e, assim, termodinamicamente desfavorecida com o aumento de temperatura, segundo Alberton et al. (2007), análises termodinâmicas não podem prever a formação de carbono dentro do reator, desde que a composição gasosa está distante daquela do equilíbrio. Assim, a reação de Boudouard pode ter sido cineticamente favorecida com o aumento de temperatura.

Pode-se também observar que, se as curvas de seletividade a 500 °C das amostras baseadas em óxido de magnésio e no material contendo alumínio e magnésio fossem extrapoladas para tempos mais longos de reação, além das 6 h conduzidas nos experimentos, poder-se-ia obter os valores de seletividade observados nos gráficos a 600 °C. Possivelmente, ocorreram modificações no sólido a 600 °C que poderiam ter sido obtidas a 500 °C com um aumento do tempo de reação.

Com o aumento da temperatura de reação para 700 °C, os resultados de seletividade aos produtos gasosos, presentes na Figura 27, mostraram que os valores dos três catalisadores foram semelhantes, com seletividades a hidrogênio mais altas que 50 % nos três casos. Em comparação aos dados obtidos a 600 °C, os valores a 700 °C mostraram uma diminuição na seletividade ao metano, o que não ocorreu quando a temperatura foi aumentada de 500 para 600 °C. Tais resultados estão de acordo com os dados termodinâmicos (HAGA et al., 1997; MAS et al., 2006), que mostraram que a reação de reforma a vapor do metano (Equação 7) é favorecida com o emprego de altas temperaturas.



Figuras 26. Seletividade aos produtos gasosos a 600 °C dos catalisadores de ródio na reforma a vapor do etanol. (a) RM, (b) RA e (c) RAM: ródio suportado em óxido de magnésio, em óxido de alumínio e no material misto contendo alumínio e magnésio, respectivamente. (!) Hidrogênio; (7) monóxido de carbono; (X) dióxido de carbono; (,) metano e (M) eteno.



Figuras 27. Seletividade aos produtos gasosos a 700 °C dos catalisadores de ródio na reforma a vapor do etanol. (a) RM, (b) RA e (c) RAM: ródio suportado em óxido de magnésio, em óxido de alumínio e no material contendo alumínio e magnésio, respectivamente. (!) Hidrogênio; (7) monóxido de carbono; (X) dióxido de carbono; (,) metano e (M) eteno.

Com o aumento da temperatura de reação para 700 °C, observaram-se, também, inversões nos valores das seletividades ao monóxido de carbono e ao dióxido de carbono. Isto pode ser atribuído à uma maior produção de monóxido de carbono, dada ao favorecimento das reações endotérmicas de reforma a vapor do metano (Equação 7) e reforma a vapor do etanol (Equação 16), assim como ao desfavorecimento da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (Equação 8), que é exotérmica.

Quanto à análise dos produtos condensados durante os testes catalíticos, os valores obtidos de quantidade de matéria (mol) de produto por quantidade de matéria de etanol alimentado estão mostrados na Tabela 13. Os resultados mostraram que, em geral, foram produzidas baixas quantidades de produtos condensáveis durante os testes catalíticos. Entretanto, observou-se uma produção significativa de éter etílico pelo catalisador de ródio suportado em óxido de alumínio (Amostra RA), a 500°C, o que está de acordo com o trabalho de Mariño et al (1998), que mostraram que os sítios ácidos presentes no óxido de alumínio catalisam a reação de desidratação do etanol para a produção de éter etílico (Equação 13). De forma semelhante, esta ação dos sítios ácidos pôde também ser identificada com o catalisador de ródio e cobalto suportado no material contendo alumínio e magnésio (Amostra RCAM), também na reação a 500 °C, embora a quantidade produzida tenha sido menor.

Observou-se, também, a produção de acetaldeído pelos catalisadores de ródio e cobalto suportados em óxido de magnésio (Amostra RCM), de ródio suportado em óxido de magnésio (Amostra RM) e de ródio suportado no material contendo alumínio e magnésio (Amostra RAM), a 500 °C. Com o aumento de temperatura para 600 °C, observou-se a produção de acetaldeído pelo catalisador de ródio suportado em óxido magnésio (Amostra RM). Tais resultados estão de acordo com o trabalho de Aupretre et al. (2005), que mostraram que os sítios básicos nos catalisadores catalisam a produção de acetaldeído.

Pôde ser também observado que, com o aumento de temperatura para 700 °C, a quantidade de produtos condensáveis coletados foi baixa para todos os catalisadores, o que mostra que altas temperaturas favorecem a conversão dos intermediários de reação e a não formação de subprodutos.

Tabela 13. Quantidade de matéria de produto por quantidade de matéria de etanol alimentado, durante os testes catalíticos realizados a 500, 600 e 700 °C. M, A e AM: óxidos de magnésio, de alumínio e material misto contendo alumínio e magnésio, respectivamente. R = ródio; C = cobalto.

	Amostra	mol de produto / mol de etanol alimentado				
		acetaldeído	éter etílico	acetona	acetato de etila	ácido acético
500 °C	RAM	0,074	0,001	0,000	0,007	0,000
	RA	0,014	0,244	0,000	0,003	0,000
	RM	0,057	0,001	0,000	0,005	0,000
	RCAM	0,002	0,054	0,001	0,005	0,000
	RCA	0,031	0,009	0,000	0,004	0,000
	RCM	0,082	0,000	0,000	0,002	0,000
600 °C	RAM	0,036	0,000	0,003	0,003	0,000
	RA	0,015	0,000	0,000	0,001	0,000
	RM	0,122	0,000	0,001	0,004	0,000
700 °C	RAM	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
	RA	0,003	0,000	0,000	0,001	0,000
	RM	0,005	0,000	0,000	0,001	0,000

4.9 Determinação do teor de carbono depositado

As percentagens de carbono encontradas nas amostras após os testes catalíticos estão mostradas na Tabela 14. De um modo geral, nos catalisadores monometálicos de ródio, houve um aumento na produção de carbono quando a temperatura foi aumentada de 500 para 600 °C, com uma posterior diminuição desta produção quando a temperatura foi adicionalmente aumentada para 700 °C.

Tabela 14. Teores de carbono depositados nas amostras de catalisador durante a reforma a vapor do etanol. M, A e AM: óxidos de magnésio, de alumínio e material misto contendo alumínio e magnésio, respectivamente. R = ródio, C = cobalto.

Amostra	%C		
	T _R = 500 °C	T _R = 600 °C	T _R = 700 °C
RAM	3,02	3,50	3,16
RA	1,89	5,57	1,93
RM	1,94	3,60	1,99
RCAM	4,42	-	-
RCA	2,18	-	-
RCM	4,55	-	-

Os dados de análises termodinâmicas mostram que a produção de coque é desfavorável, quando se utiliza uma razão água/etanol igual a três, em temperaturas superiores a 227 - 277 °C e, nestas análises, leva-se em consideração a formação de carbono de estrutura gráfica (ALBERTON et al., 2007; MAS et al., 2006). Contudo, a formação de uma estrutura desordenada de carbono, a utilização de condições outras de reação, que não as de equilíbrio, e a existência de restrições cinéticas, impedindo a gaseificação do carbono, foram observadas para explicar os desvios da termodinâmica e a formação de carbono em temperaturas elevadas (ALBERTON et al., 2007).

A diminuição na percentagem de carbono depositado, com o aumento de temperatura de 600 para 700 °C, sugere uma intensificação da reação endotérmica ($\Delta H_{298K}^0 = 131 \text{ kJ.mol}^{-1}$) de gaseificação do carbono (Equação 26) (ALBERTON et al., 2007).



Os resultados dos catalisadores monometálicos e bimetálicos, a 500 °C, mostraram que a produção de coque foi menor sobre o catalisador suportado no óxido de alumínio, em comparação com aqueles de óxido de magnésio e no material contendo alumínio e magnésio. Desta forma, o emprego do óxido de magnésio e do óxido contendo alumínio e magnésio originado de uma hidrotalcita, reconhecidos sólidos básicos (DI COSIMO, 1998; VACCARI, 1998), levaram a uma menor

resistência à deposição de carbono do que o emprego do óxido de alumínio, um suporte ácido que leva à produção de eteno. A 600 °C, contudo, com os catalisadores monometálicos, este comportamento se inverteu e a produção de carbono foi maior sobre o catalisador suportado em óxido de alumínio. Estes dados mostram que as propriedades ácido-base dos catalisadores não podem ser unicamente utilizadas para avaliar as resistências dos catalisadores à deposição de carbono.

Pode ser, também, observado que a adição do cobalto aos catalisadores de ródio levou a um aumento na porcentagem de carbono depositado.

Tabela 4. Distâncias interplanares dos sólidos obtidos durante o experimento de decomposição térmica da hidrotalcita (Amostra PAM).

Ficha	Ficha	Ficha	25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
JCPDS	JCPDS	JCPDS	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)	d(A)
14-0191	87-0653	05-0672	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
Hidrotalcita	MgO	MgAl ₂ O ₄											
7,69	-	-	7,62	7,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	7,25	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	6,69	6,65	-	-	-	-	-	-	-
-	-	4,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,71
3,88	-	-	3,81	3,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,81
2,58	-	-	2,58	2,58	-	-	-	2,57	2,59	2,58	2,60	2,61	-
-	2,42	2,45	-	-	2,46	2,49	-	-	-	-	-	2,48	2,46
-	-	-	-	-	2,39	-	-	-	-	-	-	-	-
2,30	-	-	2,31	2,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	2,10	-	-	-	-	-	2,11	2,10	2,10	2,11	2,11	2,12	2,13
-	-	2,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,04
1,96	-	-	1,96	1,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,53	-	1,56	1,52	1,53	1,52	1,52	-	-	-	-	-	-	1,56
1,50	1,48	-	1,49	1,50	1,50	1,51	1,50	1,49	1,49	1,49	1,50	1,50	1,51
-	-	1,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,45	1,44

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste trabalho foram obtidos catalisadores de ródio e/ou cobalto suportados em óxido de magnésio e/ou óxido de alumínio, ativos e seletivos na reforma a vapor do etanol, para produzir hidrogênio. Em todos os casos, foram obtidos sólidos com composição química próxima à esperada, indicando que os métodos de preparação empregados foram adequados. No caso do suporte baseado em alumínio e magnésio, utilizou-se uma hidrotalcita como precursor. Em todos os casos, entretanto, detectou-se a presença de íons nitrato nos sólidos calcinados, em concordância com um trabalho anterior (KUSTROWSKI et al., 2005), em que observou-se a presença desses íons em sólidos obtidos por calcinação de uma hidrotalcita a 600 °C, por 8 h. Os métodos de preparação empregados neste trabalho levaram à produção de sólidos contendo espécies nitrato ainda mais resistentes a tratamentos térmicos (4 h, 800 °C).

As amostras baseadas em óxido de alumínio e óxido de magnésio não apresentaram mudança de fase durante a reforma a vapor do etanol, indicando que são estáveis no meio reacional. Contudo, as amostras suportadas no material contendo alumínio e magnésio, sofreram transição de fase durante a reação, formando o espinélio $MgAl_2O_4$. A formação dessa fase foi confirmada através de experimentos de difração de raios X com aquecimento *in situ*, que, entretanto, ocorreu a partir de 900 °C.

Os catalisadores novos, baseados no material misto, apresentaram áreas superficiais específicas intermediárias em relação àquelas dos catalisadores baseados em óxido alumínio e em óxido de magnésio. Os elevados valores, apresentados pelos sólidos originados a partir de hidrotalcitas estão relacionados à saída de dióxido de carbono durante a decomposição térmica, produzindo uma porosidade significativa (VACCARI, 1998). Entretanto, durante a reforma a vapor do etanol, as áreas superficiais específicas diminuíram acentuadamente, o que pode ser atribuído à formação da fase espinélio e também a efeitos de sinterização do suporte (ARAMENDÍA et al., 2003; KUSTROWSKI et al. 2005).

A redutibilidade do ródio e do cobalto também foi alterada pelas diferentes naturezas dos suportes empregados. No caso do ródio, observou-se uma interação mais forte desse metal com o óxido de magnésio, em relação ao suporte contendo alumínio e magnésio. Entretanto, no caso do catalisador baseado em óxido de

alumínio, parte do ródio permaneceu em moderada interação com o suporte, enquanto outra parte mostrou alta resistência à redução, o que foi relacionado à presença de espécies de ródio inseridas nos defeitos de superfície desse suporte (BURCH et al., 1996). A presença do cobalto não causou alteração nesses processos de redução. Por outro lado, observou-se que, nos catalisadores baseados em cobalto, o baixo teor deste metal, aliado às interações metal-suporte, resultaram na formação de espécies químicas como a solução sólida CoO-MgO e a estrutura de espinélio CoAl_2O_4 , que só são reduzidas em altas temperaturas. Isto pode explicar porque os catalisadores monometálicos de cobalto não apresentaram atividade na reforma a vapor do etanol, com exceção daquele baseado em óxido de alumínio, que foi ativo na reação de desidratação do etanol, devido à acidez da alumina.

A presença do cobalto em teores da ordem de 1%, nas amostras deste trabalho, resultou em catalisadores monometálicos inativos na reação de reforma a vapor do etanol, o que sugere que o teor de cobalto empregado foi baixo e/ou que a temperatura de calcinação empregada foi muito alta, resultando em fortes interações metal-suporte fortes, originando espécies irreduzíveis de cobalto. Por outro lado, os catalisadores de ródio mostraram-se ativos na reforma a vapor do etanol. A presença do cobalto nos catalisadores bimetálicos provocou um aumento da conversão do etanol, em relação aos catalisadores monometálicos de ródio, estando as espécies suportadas em óxido de magnésio e no material contendo alumínio e magnésio.

Os testes na reforma a vapor do etanol mostraram a necessidade de catalisadores básicos para obter alta produção de hidrogênio, em concordância com outros trabalhos (AUPRETRE et al. 2005; CAVALLARO et al., 2001). Pôde ser observado que, até à temperatura de 600 °C, o emprego do catalisador suportado em alumina conduziu a uma elevada produção de eteno, o que foi devido à acidez deste tipo de suporte (CAVALLARO, 2000; FRENI, 2001) que catalisa a reação de desidratação do etanol (Equação 4). Com o emprego do óxido obtido a partir da hidrotalcita e do óxido de magnésio, sólidos de propriedades superficiais básicas (DI COSIMO et al., 1998; VACCARI, 1998), houve uma grande diminuição na produção de eteno, com o aumento na produção de hidrogênio.

Os resultados também mostraram que a inibição da produção de eteno, e também de outras substâncias indesejáveis, como o acetaldeído, o éter etílico e o coque, pode ser alcançada com o aumento da temperatura de reação. Além disso, o

aumento da temperatura para 700 °C favoreceu as endotérmicas reações de reforma a vapor do etanol (Equação 16) e do metano (Equação 7), e proporcionou conversões do etanol de 99 % para todos os catalisadores testados.

6 CONCLUSÕES

6.1) Catalisadores de ródio e/ou cobalto suportado(s) em óxido de magnésio e/ou alumínio, ativos e seletivos na reforma a vapor do etanol para produzir hidrogênio, podem ser obtidos por impregnação dos sais metálicos precursores, em suportes previamente preparados por técnicas de precipitação. No caso do catalisador baseado em alumínio e magnésio, obteve-se uma mistura de óxidos de magnésio (MgO), de alumínio (este último em fase amorfa aos raios X) e do espinélio contendo alumínio e magnésio ($MgAl_2O_4$).

6.2) A utilização do precursor tipo hidrotalcita na preparação de catalisadores de ródio e/ou cobalto suportado(s) em compostos de magnésio e alumínio, produz sólidos com elevadas áreas superficiais específicas, mas que diminuem durante reação de reforma a vapor do etanol, o que foi atribuído à sinterização do sólido e à formação da fase espinélio contendo alumínio e magnésio. Os catalisadores baseados em óxido de alumínio e em óxido de magnésio também apresentam perda de área superficial específica durante a reação, devido a efeitos de sinterização.

6.3) A redutibilidade do ródio é alterada pelo suporte, sendo facilitada pelo óxido de magnésio e dificultada pelo óxido de alumínio; por outro lado, o cobalto não afeta esta propriedade.

6.4) A redutibilidade do cobalto é inibida pelo suporte baseado em óxido de alumínio, quando o catalisador é calcinado a 800 °C. Isto foi atribuído à formação do espinélio $CoAl_2O_4$.

6.5) Os catalisadores monometálicos de cobalto, com uma carga de cobalto de 1% (em massa) são inativos na reforma a vapor do etanol, possivelmente devido à formação de espécies irreduzíveis nas condições experimentais empregadas. Isto mostra a necessidade de se preparar catalisadores com percentagens de cobalto mais elevadas ou o emprego de temperaturas de calcinação mais baixas, para obter espécies redutíveis de cobalto. De outra forma, os catalisadores monometálicos de ródio são ativos na reação de reforma a vapor do etanol e seletivos à produção de hidrogênio, assim como também são os catalisadores bimetálicos.

6.6) A conversão do etanol na reforma a vapor, conduzida sobre catalisadores de ródio, contendo ou não cobalto, suportados em sólidos baseados em alumínio e magnésio é tanto mais elevada quanto maior for a temperatura de reação e, a 700 °C, é praticamente total para todos os sistemas testados. Além disso, quanto mais alta a temperatura de reação, mais baixas as quantidades de produtos secundários condensáveis, como o acetaldeído e o éter etílico.

6.7) O catalisador monometálico de ródio suportado em óxido de magnésio é o mais seletivo a hidrogênio, quando comparado àquele suportado em óxido de alumínio ou no material baseado em alumínio e magnésio, na reforma a vapor do etanol a 500 °C, e apresenta seletividade a monóxido de carbono mais baixa e seletividade a dióxido de carbono mais alta, em relação ao catalisador baseado em alumínio e magnésio. Com o aumento de temperatura para 600 °C, os catalisadores baseado em óxido de magnésio e no material misto apresentam resultados semelhantes de seletividade. Quanto ao catalisador suportado em alumina, a 500 e a 600 °C, houve a produção de grandes quantidades de eteno, resultando em baixas seletividades a hidrogênio. A seletividade a eteno, contudo, diminuiu com o aumento de temperatura para 600 °C. A 700 °C, não houve diferença entre as seletividades a hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano com os três suportes, sendo a produção de eteno nula, mesmo para o catalisador baseado em alumina.

6.8) Catalisadores bimetálicos de ródio e cobalto, suportados em óxido de magnésio e em um sólido contendo alumínio e magnésio, apresentam, a 500 °C, valores próximos de seletividade a hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno na reforma a vapor do etanol. Em comparação com os catalisadores monometálicos de ródio, a presença do cobalto resultou em um pequeno aumento da seletividade a hidrogênio do catalisador suportado no material misto, com uma diminuição na seletividade a monóxido de carbono e um aumento na seletividade a dióxido de carbono. Além disso, a adição do cobalto promoveu uma diminuição na seletividade a eteno com o catalisador suportado em alumina. Contudo, com o catalisador baseado em óxido de magnésio, não houve diferenças significativas nos valores de seletividade com a adição do cobalto.

6.9) A produção de coque, durante a reforma a vapor do etanol, sobre os catalisadores de ródio suportado em óxido de magnésio, óxido de alumínio e em um material contendo alumínio e magnésio aumenta com a temperatura, de 500 para 600 °C, e diminui com um posterior aumento para 700 °C. Apesar do eteno ser indicado, na literatura, como um precursor de coque, os resultados mostraram que os catalisadores com as seletividades a eteno mais altas, aqueles suportados em óxido de alumínio, apresentaram as menores percentagem de coque nas reações conduzidas a 500 °C, o que mostra que outras substâncias, que não o eteno, dão origem aos depósitos de carbono durante a reforma do etanol. Além disso, os resultados das reações a 500 °C mostraram que os catalisadores suportados nos sólidos básicos produziram mais coque que o catalisador ácido, o que mostra que não somente a basicidade dos sólidos deve ser analisada na previsão da formação de coque na reforma a vapor do etanol.

PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a condução de novos estudos, tais como:

- Realizar experimentos de reforma a vapor do etanol com catalisadores contendo percentagens mais elevadas de cobalto;
- Realizar experimentos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), para identificar e quantificar as espécies químicas superficiais de ródio, cobalto, alumínio e magnésio nos catalisadores;
- Realizar experimentos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de piridina quimissorvida e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD – NH₃), para avaliar a natureza e a força dos sítios ácidos nos catalisadores;
- Realizar experimentos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para avaliar o efeito do suporte no tamanho das partículas de ródio;
- Realizar experimentos de redução à temperatura programada (TPR), em conjunto com espectrometria de massas, para observar a formação de espécies nitrogenadas durante a redução dos íons nitrato residuais presentes nos catalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, n. 1-4, 2007.

AMINI, M. M.; MIRZAEI, M.; SEPANJ, N. The effect of solution chemistry on the preparation of MgAl₂O₄ by hydrothermal-assisted sol-gel processing. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 563-570, 2007.

ARAMENDÍA, M. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. S.; URBANO, F. J. Catalytic hydrogen transfer from 2-propanol to cyclohexanone over basic Mg-Al oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p. 301-308, 2003.

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

AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D.; CASANAVE, D.; UZIO, D. Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 233, p. 464-477, 2005.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, 2nd edition. New York: W.H. Freeman Company, p. 85-101, 173-221, 223-236, 1999.

BASILE, F.; FORNASARI, G.; GAZZANO, M.; KIENNEMAN, A.; VACCARI, A. Preparation and characterization of a stable Rh catalyst for the partial oxidation of methane. **Journal of Catalysis**, v. 217, p. 245-252, 2003.

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

BATISTA, M. S.; SANTOS, R. K. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 134, p. 27-32, 2004.

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

BREEN, J. P.; BURCH, R.; COLEMAN, H. M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 65-74, 2002.

BUENO, W. A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. São Paulo: Mc Graw-Hill, p. 240-244, 1989.

BURCH, R.; LOADER, P. K.; CRUISE, N. A. An investigation of the deactivation of Rh/alumina catalysts under strong oxidizing conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 147, p. 375-394, 1996.

CAI, W.; ZHANG, B.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1588-1594, 2007.

CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 183-190, 2005.

CARRIER, X.; MARCEAU, E.; LAMBERT, J. F.; CHE, M. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 429-437, 2007.

CAVALLARO, S. Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts. **Energy & Fuels**, V. 14, p. 1195–1199, 2000.

CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 198-204, 2001.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; FRENI, S.; MONDELLO, N.; FRUSTERI, A. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ Production for MCFC. **Applied Catalysis A: General**, v. 249, p. 119-128, 2003.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hidrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, 1991.

CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Several factors affecting faster rates of gibbsite formation. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 123-129, 1999.

CHEN, C. Y.; LIU, D. H.; HUANG, C. L.; CHANG, C. L. Portable DMFC system with methanol sensor-less control. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 442-449, 2007.

COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 61-68, 2004a.

COMAS, J.; LABORDE, M. e AMADEO, N. Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO₂ sorbent. **Journal of Power Sources**, v. 138, p. 61-67, 2004b.

DE LA PEÑA O'SHEA, V. A.; HOMS, N.; PEREIRA, E. B.; NAFRIA, R.; DE LA PISCINA, P. R. X-ray diffraction study of Co₃O₄ activation under ethanol steam-reforming. **Catalysis Today**, v. 126, n. 1-2, 2007.

DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; INGLESIA, E.; APESTEGUIA, C. R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 499-510, 1998.

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

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

FAUNGNAWAKIJ, K.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 87-94, 2006.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. **Chemistry Of The Upper And Lower Atmosphere**. San Diego: Academic Press, p. 4-14, 2000.

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

FOLETTTO, E. L.; ALVES, R. W.; JANH, S. L. Preparation of Ni/Pt catalysts supported on spinel ($MgAl_2O_4$) for methane reforming. **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 531-534, 2006.

FRENI, S.; MONDELLO, N.; CAVALLARO, S.; GACCIOLA, G.; PARMON, V. N.; SOBYANIN, V.A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol: a two step process. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 71, n. 1, p. 143-152, 2000.

FRENI, S. Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 94, p. 14-19, 2001.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H_2 production for MCFC. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 53-57, 2002.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Production of hydrogen for fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 259-268, 2003.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G.; DONATO, S.; CAVALLARO, S. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 611-615, 2004a.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; DI BLASI, O.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. **Applied Catalysis A: General**, v. 270, p. 1-7. 2004b.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; DONATO, S.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 2193-2199, 2006.

FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO – FAPESP.
http://www.agencia.fapesp.br/boletim_dentro.php?data%5Bid_materia_boletim%5D=6871. Acessada em 04/05/2007

GARCIA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, n. 5, p. 307-312, 1991.

GOULA, M. A.; KONTOU, S. K.; TSIKARAS, P. E. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 135-144, 2004.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. **Catalysis Letters**, v. 48, p. 223-227, 1997.

HOMS, N.; LLORCA, J.; DE LA PISCINA, P. R. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts. The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based Catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, p. 361-366, 2006.

HUI, S.; YANG, D.; WANG, Z.; YICK, S.; DECÈS-PETIT, C.; WEI, Q.; TUCK, A.; MARIC, R.; GOSH, D. Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400-600 °C. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 336-339, 2007.

HWANG, C.; YEH, C.; ZHU, Q. Rhodium-oxide species formed on progressive oxidation of rhodium clusters dispersed on alumina. **Catalysis Today**, v. 51, p. 93-101, 1999.

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

IVANOVA, A. S. Structure, texture, and acid-base properties of alkaline earth. Oxides, rare earth oxides, and binary oxide systems. **Kinetics and Catalysis**, v. 46, n. 5, p. 620-633, 2005.

JOHNSTON, B.; MAYO, M. C.; KHARE, A. Hydrogen: The Energy Source for the 21st century. **Technovation**, v. 25, p. 569-585, 2005.

KLOUZ, V.; FIERRO, V.; DENTON, P.; KATZ, H.; LISSE, J. P.; BOUVOT-MAUDUIT, S.; MIRODATOS, C. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation. **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 26-34, 2002.

KUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C.; ENGELHARD, M. H.; CHIN, Y. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 430-440, 2006.

KUSTROWSKI, P.; SULKOWSKA, D.; CHMIELARS, L.; RAFALSKA-LASOCHA, A.; DUDEK, B.; DZIEMBAJ, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity

of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, p. 11-22, 2005.

LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 29-39, 2006.

LEE, J. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, 5ª edição. São Paulo: Edgard Blucher, p. 170, 2001.

LÉVI, P. J.; PITCHON, V.; PERRICHON, V.; PRIMET, M.; CHEVRIER, M. E.; GAUTHIER, C. Characterisation of model three-way catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 363-371, 1998.

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

LINDSTRÖN, B.; PETTERSON, L. J. Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 923-933, 2001.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; DE LA PISCINA, P. R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 306-317, 2002.

MAGGIO, G.; FRENI, S.; S. CAVALLARO. Light alcohols/methane fuelled molten carbonate fuel cells: a comparative study. **Journal of Power Sources**, v. 74, p. 17-23, 1998.

MAILLET, T.; BARBIER JR., J.; GELIN, P.; PRALIAUD, H. E.; DUPREZ, D. Effects of pretreatments on the surface composition of alumina-supported Pd-Rh catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 202, p. 367-378, 2001.

MARIÑO, F. J.; CERRELLA, E. G.; DUHALDE, S.; JOBBAGY, M.; LABORDE, M. A. Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 12, p. 1095-1101, 1998.

MARIÑO, F.; BOVERI, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ Catalysts. Effect of Ni. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 665-668, 2001.

MAS, V.; KIPREOS, R.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 21-28, 2006.

MONTINI, T.; DE ROGATIS, M.; GOMBAC, V.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Rh(1%)/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ nanocomposites: active and stable catalysts for ethanol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, p. 125-134, 2007.

MOSCONI, S.; LICK, I. D.; CARRASCULL, A.; PONZI, M. I.; PONZI, E. N. Catalytic combustion of diesel soot: deactivation by SO₂ of copper and potassium nitrate catalysts supported on alumina. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1755-1758, 2007.

NISHIGUSHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; SHEN, W.; IMAMURA, S. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p. 273-277, 2005,

OJEDA, M.; GRANADOS, M. L.; ROJAS, S.; TERREROS, P.; GARCÍA-GARCÍA, F. J.; FIERRO, J. L. G. Manganese-promoted Rh/Al₂O₃ for C₂-oxygenates synthesis from syngas. Effect of manganese loading. **Applied Catalysis A: General**, v. 261, p. 47-55, 2004.

PHILLIPP, R.; FUJIMOTO, K. FTIR spectroscopic study of carbon dioxide adsorption/desorption on magnesia/calcium oxide catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n 22, p. 9035-9038, 1992.

PEPPLEY, B. A.; AMPHELETT, J. C.; KEARNS, L. M.; MANN, R. F. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network. **Applied Catalysis A: General**, v. 179, p. 21-29, 1999.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998.

PLETCHER, D; WALSH, F. C. **Industrial Eletrochemistry**, 2nd edição. London: Chapman and Hall, p. 173–209, 1990.

RAND, D. A. J.; DELL, R. M. The hydrogen economy: a threat or an opportunity for lead-acid batteries? **Journal of Power Sources**, v. 144, p. 568-578, 2005.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION - RFA

<http://www.ethanolrfa.org/resource/made/>. Acessada em 04/05/2007a.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION - RFA

<http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics/#A>. Acessada em 04/05/2007b.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Partial oxidation of methane to synthesis gas over MgO-supported Rh catalysts: the effect of precursor of MgO. **Applied Catalysis A: General**, v. 198, p. 33-41, 2000.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_x-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.

SANCHEZ VALENTE, J.; FIGUERAS, F.; GRAVELLE, M.; KUMBHAR, P.; LOPEZ, J.; BESSE, J. P. Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. **Journal of Catalysis**, v. 189, p. 370-381, 2000.

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor do etanol. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 587-590, 2005.

SAZAMA, P.; CAPEK, L.; DROBNÁ, H.; SOBALIK, Z.; DEDECEK, J.; ARVE, K.; WICHTERLOVÁ, B. Enhancement of decane-SCR-NO_x over Ag/alumina by hydrogen. Reaction kinetics and in situ FTIR and UV-vis study. **Journal of Catalysis**, v. 232, p. 302-317, 2005.

TRAUTMANN, S.; BAERNS, M. Infrared spectroscopic studies of CO adsorption on rhodium supported by SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 150, p. 335-344, 1994.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE AÇÚCAR - UNICA

<http://www.portalunica.com.br/portalunica/index.php?Secao=UNICA%20em%20açã&SubSecao=álcool%20combustível>. Acessada em 04/05/2007a.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE AÇÚCAR - UNICA

<http://www.portalunica.com.br/portalunica/index.php?Secao=referência&SubSecao=estatísticas>. Acessada em 04/05/2007b.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, 1998.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, p. 39-49, 2006.

VALDÉS-SOLÍS, T.; MARBÁN, G.; FUERTES, A. B. Nanosized catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 116, p. 354-360, 2006.

VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S. C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, n. 1, p. 13-18, 1996.

VELU, S.; SATOH, N.; GOPINATH, C. S.; SUZUKI, K. Oxidative reforming of bio-ethanol over CuNiZnAl mixed oxide catalysts for hydrogen production. **Catalysis Letters**, v. 82, n. 1-2, p. 145-152, 2002.

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.

WANG, H. Y.; RUCKENSTEIN, E. Partial oxidation of methane to synthesis gas over MgO-SiO₂-supported rhodium catalysts. **Journal of catalysis**, v. 186, p. 181-187, 1999.

WANG, H. Y.; RUCKENSTEIN, E. CO₂ reforming of CH₄ over Co/MgO solid solution catalysts - effect of calcination temperature and Co loading. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, p. 207-215, 2001.

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

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.

YANG, X.; SUN, Z.; WANG, D.; FORSLING, W. Surface acid-base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 395-404, 2007.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2367-2373, 2007.

ZHANG, J.; XIE, Z.; ZHANG, J.; TANG, Y.; SONGA, C.; NAVESSIN, T.; SHI, Z.; SONGA, D.; WANG, H.; WILKINSON, D. P.; LIU, Z.; HOLDCROFT, S. High temperature PEM Fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 872-891, 2006.

ZHANG, J; CHEN, J.; REN, J.; SUN, Y. Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, p. 121-133, 2003.

ZHANG, Y.; XIONG, H.; LIEW, K.; LI, J. Effect of magnesia on alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 237, p. 172-181, 2005.